

На правах рукописи



РАСКОВАЛОВ АНТОН АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА LiPO_3 И
ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПОЗИТАХ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

14 ИЮН 2012

Екатеринбург – 2012



005045934

Работа выполнена в ФГБУН Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН).

Научный руководитель: кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Баталов Николай Николаевич**

Официальные оппоненты:

Анимица Ирина Евгеньевна

доктор химических наук, старший научный сотрудник,
Институт естественных наук ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент

Патракеев Михаил Валентинович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского Отделения РАН, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «27» июня 2012 г. в 13⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 20. Ваши отзывы в 2-х экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю Диссертационного совета Нине Павловне Кулик (e-mail: n.p.kulik@ihte.uran.ru; факс (343) 374-59-92).

Автореферат разослан «25» июня 2012 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Кулик Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время возрос интерес к исследованию композиционных материалов, которые, благодаря своим уникальным свойствам, имеют широкие перспективы практического использования. Одним из интереснейших представителей композитов является стеклокерамика. Стеклокерамика – это многофазная система, включающая кристаллическую фазу и стекло. Обычно стеклокерамику получают частичной кристаллизацией в ходе термообработки стекла. При кристаллизации стекол и переходе от стеклообразного состояния к стеклокерамике могут наблюдаться аномальные изменения физико-химических свойств, в частности, электропроводности.

Так, нагревая некоторые катион-проводящие стекла выше температуры стеклования, ряд исследователей [1, 2] обнаружили, что в ходе термически активированной кристаллизации, электропроводность системы отклоняется от ожидаемой Аррениусовской зависимости в положительную сторону. Данное явление представляет интерес, поскольку стеклокерамика может быть перспективным материалом для сепараторов химических источников тока. Однако причины такого поведения стекол в литературе практически не раскрываются.

В работе поставлена задача систематического изучения физико-химических свойств стеклокерамики в зависимости от состава и морфологии для выявления общих закономерностей ионного переноса в подобных системах.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы Министерства Образования и Науки в рамках реализации проекта «Проведение поисковых научно-исследовательских работ по направлению «Нанотехнологии и наноматериалы»» (госконтракт П280 от 29.04.2010, № ВНТИЦ 01201063063), программы интеграционных проектов УрО РАН (проект «Ионный транспорт в аморфной матрице, искаженной

гетерофазными кристаллическими включениями», № 12-И-3-2004), международного проекта «Синтез и исследование композитных стеклокерамических материалов» с корпорацией Samsung SDI.

Цель работы: определить влияние состава и морфологии стеклокерамики LiPO_3 на её физико-химические свойства.

В работе решены следующие задачи:

1. Установлен механизм кристаллизации стекла LiPO_3 и определены кинетические параметры этого процесса.
2. Исследовано влияние условий получения стеклокерамики LiPO_3 на её физико-химические свойства.
3. Определено влияние природы поверхности раздела *стекло / ионный кристалл* на процессы ионного переноса в исследуемом стекле с помощью модельной системы *стеклообразный LiPO_3 / кристаллический MgO* .
4. Исследовано влияние поверхности раздела *стекло / ионный кристалл* на свойства границ зёрен керамики с помощью модельной системы *стеклообразный LiPO_3 / кристаллический $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$* .

Научная новизна:

1. Исследован механизм кристаллизации стеклообразного LiPO_3 , открыты неизвестные особенности этого процесса. Впервые рассчитаны скорости распространения фронта кристаллизации.

2. Впервые систематически исследованы свойства стеклокерамики LiPO_3 в зависимости от условий приготовления (температуры и времени выдержки). Закалкой образцов стеклокерамики показано, что наблюдаемый эффект увеличения электропроводности в стекле LiPO_3 связан не только с падением вязкости при нагревании выше температуры стеклования, но и с процессами зародышеобразования.

3. Впервые получены и исследованы композиционные материалы

стеклообразный $LiPO_3$ / кристаллический MgO . В данной системе обнаружено явление «антикомпозиционного эффекта», причиной которого является адсорбция катионов лития на кристалле оксида магния.

4. Получены и исследованы композиты *стеклообразный $LiPO_3$ / кристаллический $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$* . В указанной системе впервые экспериментально получена аномальная концентрационная зависимость электропроводности, возможность существования которой теоретически предсказана ранее Уваровым [3].

Практическая значимость. Предложены два способа получения композиционных материалов со стеклообразным компонентом. Показан путь увеличения электропроводности в катион-проводящих стеклах за счет процессов зародышеобразования. В системе $LiPO_3$ / $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ достигнута высокая литий-ионная проводимость при температурах выше 80 – 100 °С. Данный состав можно рекомендовать в качестве материала для литий-ионных электрохимических устройств. Показан способ уменьшения сопротивления границ зёрен в керамических материалах за счет добавки аморфных компонентов, облегчающих перенос между зёрнами керамики.

На защиту выносятся:

1. Данные по термическому поведению стеклообразного $LiPO_3$.
2. Механизм кристаллизации стеклообразного $LiPO_3$.
3. Зависимости физико-химических свойств получаемой стеклокерамики $LiPO_3$ от температуры и времени выдержки исходного стекла $LiPO_3$.
4. Механизм влияния поверхности раздела *ионный кристалл / стекло* на свойства стекла.
5. Данные по электропроводности композитов $LiPO_3$ / $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 5 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Апробация. Основные результаты работы были представлены в качестве устных и стендовых докладов на конференциях:

- II Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», Плёс, 21 – 25 июня 2010 г.
- VIII Международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики», Саратов, 3 – 7 октября 2011 г.
- Совещание персонала и пользователей ЦКП "Рациональное природопользование и передовые технологии материалов" ("Урал-М"), Екатеринбург, 6 декабря 2011 г.

Личный вклад автора: синтезы индивидуальных компонентов композиционных материалов и приготовление самих композитов; оптическая микроскопия; расчёт скоростей движения фронта кристаллизации; ДСК измерения; съёмка и обработка годографов импеданса всех полученных образцов; математическая обработка результатов; расчеты методом молекулярной динамики; обобщение полученных результатов и формулировка основных выводов. Электронную микроскопию автор проводил совместно с к.х.н. Малковым В.Б. (ИВТЭ УрО РАН). Рентгенофазовый анализ был выполнен к.х.н. Антоновым Б.Д. (ИВТЭ УрО РАН) и д.ф.-м.н. Титовой С.Г. (ИМЕТ УрО РАН). Исследования методом ядерного магнитного резонанса были выполнены д.х.н. Денисовой Т.А. и к.ф.-м.н. Журавлёвым Н.А. (ИХТТ УрО РАН). Результаты ЯМР обсуждены автором, Денисовой Т.А. и к.х.н. Андреевым О.Л. (ИВТЭ УрО РАН). Все результаты, полученные в работе, обсуждены автором и Андреевым О.Л.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), методик исследований (глава 2), результатов и их обсуждения (главы 3 - 6), заключения, выводов и списка

цитируемой литературы (144 наименования). Работа изложена на 161 странице и включает 75 рисунков и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении описано явление аномального изменения физико-химических свойств стеклокерамики и показана противоречивость и недостаточность существующих подходов к объяснению и пониманию наблюдаемых экспериментальных фактов. Дано обоснование актуальности темы, научной новизны и практической значимости диссертационной работы; приведена информация об объёме и структуре работы.

В главе 1 изложены теории строения стекла и ионного переноса в твердых телах различной природы, дано определение стеклокерамики, изложены свойства композиционных материалов, в том числе стеклокерамических. Показана неоднозначность теорий, описывающих свойства композитов и стеклокерамики. Сформулирована постановка задачи исследования и выбор объектов исследования. В качестве объекта исследования выбрана стеклокерамика LiPO_3 . Для выявления особенностей ионного транспорта в стеклокерамике также рассмотрены модельные композиты: с кристаллическим изолятором (*стеклообразный LiPO_3 / кристаллический MgO*) и суперионным проводником (*стеклообразный LiPO_3 / кристаллический $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$*).

В главе 2 даны описания методик синтеза и аттестации индивидуальных веществ, приготовления композиционных материалов, а также физических и численных методов исследования.

Стекло LiPO_3 получено методом отливки из расплава, а соединение $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (известный литий-ионный твёрдый электролит) – по золь-гель технологии. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с помощью сканирующего калориметра NETZSCH DSC

204 F1 Phoenix (Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на двух дифрактометрах: Rigaku с вертикальным гониометром, интервал углов рассеяния 2θ от 10 до 60°, и XRD 7000 Shimadzu (Япония), интервал углов 2θ от 5 до 90°. В обоих дифрактометрах использовали Cu-K α излучение. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) осуществляли с помощью электронного микроскопа JSM-5900 (LV) в режиме вторичных электронов. Оптические фотографии сколов и поверхности образцов были получены на микроскопе B100B-MS-P (AMSCOPE, США) с 4x- и 10-кратными объективами. Съёмку микрофотографий проводили как в отраженном, так и проходящем свете, в светлом поле. Электрическое сопротивление образцов измеряли методом импедансной спектроскопии (ИСС) в двухэлектродной ячейке в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц на измерителе иммитанса E7-25 (Беларусь) в температурном интервале 25 – 300 °С. Статические спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) были сняты в температурном интервале от -150 до 140 °С с помощью спектрометра широких линий высокого разрешения BS-487B «Tesla» с рабочей частотой 34 МГц. Для определения распределения сил на атомах лития в структуре стекла и в кристаллической фазе использовали программный пакет DLPOLY. В качестве потенциалов взаимодействия в системе LiPO₃ были использованы парные короткодействующие, кулоновские и трехчастичные потенциалы.

Глава 3 посвящена изучению свойств общего компонента для всех изученных систем, стеклообразного LiPO₃, и объяснению имеющихся в литературе противоречий относительно его физико-химических свойств. Данная глава состоит из трёх разделов.

В разделе 3.1 исследовано термическое поведение стекла LiPO₃. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) найдены температуры стеклования (T_g), начала кристаллизационного пика (T_x) и максимума кристаллизационного пика (T_c) в зависимости от скорости

нагрева стеклообразного LiPO_3 (таблица 1). Полученные нами значения характеристических температур несколько завышены относительно литературных величин, что объясняется зависимостью температуры стеклования и кристаллизации от дисперсности порошка. В наших исследованиях мы использовали переплавку образца в калориметре, что позволило добиться полной сходимости результатов и получить зависимости для монолитного образца. Кроме того, таким способом получается один кристаллизационный пик, а наличие нескольких пиков в [4] мы объясняем различными эффектами, связанными с наличием поверхностей раздела.

Таблица 1. *Характеристические температуры стеклообразного LiPO_3*

скорость нагрева, К/мин	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_x, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$
2	338	434	470
8	346	459	494
10	348	461	512
16	351	469	527
32	356	486	555

Зависимость температуры стеклования от логарифма скорости нагрева линейна, её аппроксимацией методом наименьших квадратов получено значение идеальной температуры стеклования, T_g^0 , равное $333,8^\circ\text{C}$. Все свойства индивидуального стекла и композитов исследованы до этой температуры для предотвращения процессов кристаллизации во время изучения свойств.

В разделе 3.2 методами импедансной спектроскопии (ИСС) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исследованы транспортные свойства стекла LiPO_3 . Показано, что процесс генерации носителей заряда в стекле является термоактивированным. Метод ЯМР показал наличие широкого распределения ионов лития по энергиям, что косвенно подтверждается расчётами сил на атомах лития с использованием молекулярно-динамических экспериментов.

Раздел 3.3 является заключительным разделом, содержит выводы и обобщение результатов главы. Объяснены имеющиеся в литературе противоречия, обоснована достоверность результатов измерения транспортных свойств.

Глава 4 посвящена стеклокерамике LiPO_3 . Перед приготовлением стеклокерамики и изучением её физико-химических свойств необходимо установить особенности процесса кристаллизации стекла LiPO_3 : его механизм, кинетические характеристики. Зная механизм кристаллизации, можно будет прогнозировать структуру стеклокерамики в зависимости от условий её получения (температуры и длительности выдержки). Глава 4 состоит из пяти разделов.

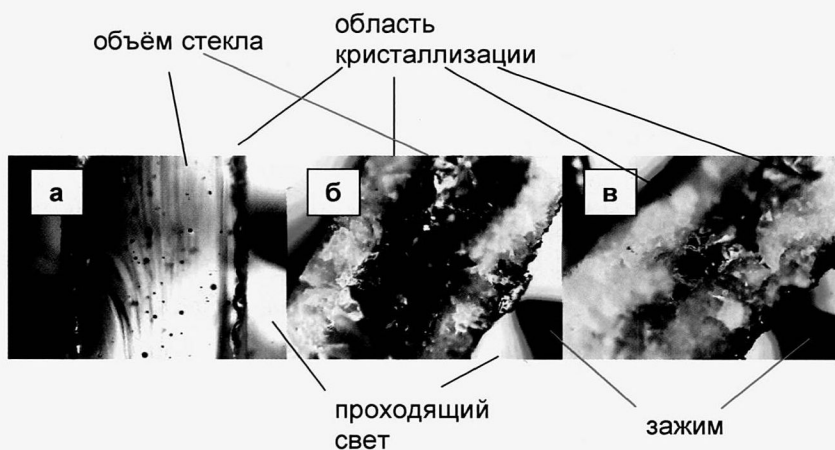


Рис. 1. Оптические микрофотографии сколов образцов стеклокерамики LiPO_3 , полученных выдержкой при температуре $460\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин (а); 15 мин (б) и 25 мин (в). Для снимков использовано сочетание отражённого и проходящего освещения. Действительный размер каждого изображения около $2,3 \times 1,7\text{ мм}$.

В разделе 4.1 комбинацией методов ДСК, РФА, оптической и электронной микроскопии исследован процесс кристаллизации стеклообразного метафосфата лития. Кинетические зависимости процесса получены с помощью изотермических ДСК экспериментов. Чтобы установить механизм кристаллизации, получены несколько стеклокерамических образцов путём неполной кристаллизации при изотермической выдержке. Температура выдержки должна быть выше температуры стеклования для того, чтобы снять кинетические затруднения процесса кристаллизации. Согласно результатам ДСК измерений выбраны три температуры: 425, 440 и 460 °С.

На фотографиях сколов образцов стеклокерамики LiPO_3 (рис. 1) видны две области, граница между которыми проходит параллельно поверхности образца. Область, прилегающая к границе образца, имеет зернистое строение. На основании этого мы предположили, что в данной области прошли процессы кристаллизации и назвали эту область «*областью кристаллизации*», а оставшийся объём образца – «*областью вне кристаллизации*». Рентгенофазовый анализ сошлифованных областей подтвердил корректность нашего предположения, однако он показал также наличие небольшого количества аморфной фазы в *области кристаллизации* и кристаллической фазы – в *области вне кристаллизации*. Границу между *областью кристаллизации* и *областью вне кристаллизации* мы называли «*фронтом кристаллизации*». По микрофотографиям образцов стеклокерамики найдено положение *фронта кристаллизации*. Наклон зависимости положения фронта от времени выдержки есть скорость движения *фронта кристаллизации*. Величины скоростей движения фронта для различных температур приведены в таблице 2.

Таблица 2. Скорости движения фронта кристаллизации стекла LiPO_3

Т, °С	скорость фронта кристаллизации, мкм/мин
425	4.9 ± 0.3
440	18.6 ± 1.6
460	34.5 ± 4.0

Сопоставление оптических фотографий с результатами РФА для образцов стеклокерамики, полученных изотермическими выдержками различной длительности, показало, что отношение объёма *кристаллической фазы* к объёму *области кристаллизации* убывает с увеличением времени выдержки (рис. 2). На начальных временах это отношение превосходит единицу, т.е. кристаллическая фаза есть не только в *области кристаллизации*, но и в остальном объёме образца. Этот факт означает, что кристаллизация начинается не только с поверхности образца, но и в некоторой степени во всем объёме. С ростом времени выдержки, отношение объёма *кристаллической фазы* к объёму *области кристаллизации* убывает и, начиная с определённого времени, это отношение опускается ниже единицы. Это означает, что *фронт кристаллизации* распространяется быстрее, чем кристаллизуется стекло, и в *области кристаллизации* остаются аморфные включения. Чем выше температура, тем ниже лежит кривая отношения объёмной доли *кристаллической фазы* к объёмной доле *области кристаллизации*, т.е. с ростом температуры увеличивается разница между скоростью распространения фронта и скоростью образования кристаллической фазы. Объяснить захват *фронтом кристаллизации* стеклянных областей можно, предположив, что некоторые участки фронта имеют преимущества в росте за счёт более выгодных условий (например, повышенной концентрации кристаллических зародышей). Распространяясь быстрее в этих участках, кристаллизация проникает глубже остальной линии фронта, затем, смыкаясь, участки быстрого роста захватывают аморфные включения.

Результаты проведённых экспериментов показали, что процесс кристаллизации сложный и сочетает в себе элементы поверхностной и объёмной кристаллизации. Кристаллизацию можно представить в виде многостадийного процесса, включающего: зародышеобразование; рост кристаллов в приповерхностной области; распространение фронта по

наиболее выгодным для кристаллизации областям; захват аморфных включений в область кристаллизации; рост кристаллов в объеме образца. В данном разделе на основании проведенных исследований предложена схема кристаллизации и иллюстрация строения стеклокерамики.

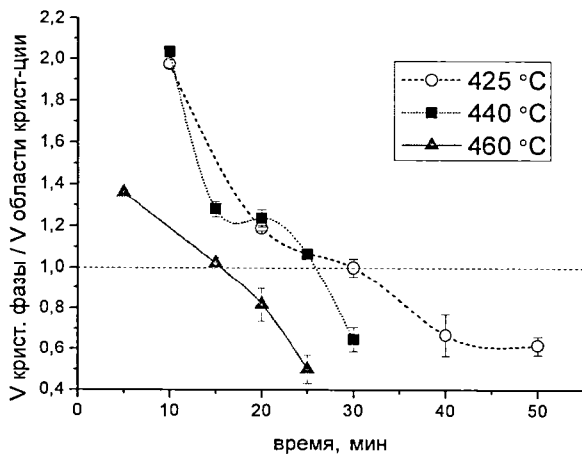


Рис. 2. Отношение объёма кристаллической фазы к объёму области кристаллизации как функция времени выдержки стеклообразного LiPO_3 при различных температурах.

В разделе 4.2 методом ИСС изучены транспортные свойства стеклокерамики LiPO_3 в зависимости от условий её получения. На годографах импеданса, снятых в области низких температур, можно обнаружить два релаксационных процесса (рис. 3). Комбинацией различных методов исследования показано, что данные процессы относятся к переносу ионов лития в области кристаллизации и в области вне кристаллизации.

Удельная электропроводность в зависимости от времени приготовления стеклокерамики LiPO_3 проходит через максимум для образцов, полученных выдержкой при 440 °C (рис. 4). В точке максимума

электропроводность системы превосходит значение электропроводности исходного стекла. Такое поведение стеклокерамики можно объяснить, если предположить, что увеличение электропроводности происходит за счёт возникновения высокопроводящих областей вокруг зародышей кристаллической фазы. Подобное явление наблюдали и в работах [1, 2]. При длительных временах выдержки кристаллические зародыши вырастают в макроскопическую кристаллическую фазу, которая плохо проводит электрический ток ($2,5 \times 10^{-8}$ См/см при 280 °С [5]). Чем выше температура, тем быстрее растут кристаллы, поэтому в случае выдержки при 460 °С рост кристаллов проходит слишком быстро, состояние с высокой электропроводностью не удастся зафиксировать. При 425 °С условия роста более равновесные, поэтому растут одиночные кристаллы, система не может образовать перколяционную сетку из высокопроводящих областей вблизи кристаллических зародышей.

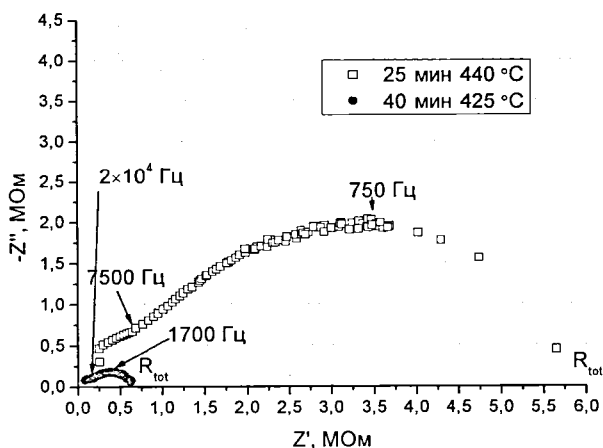


Рис. 3. Годографы импеданса стеклокерамических образцов LiPO_3 (полученных 25 минутной выдержкой при 440 °С и 40 минутной при 425 °С). Годографы сняты при температуре 115 °С.

В разделах 4.3 и 4.4 обсуждены отдельно транспортные свойства *области кристаллизации* и *области вне кристаллизации*, соответственно. Энергия активации проводимости *области кристаллизации* уменьшается, поскольку в этой области увеличивается доля стекла, которое обладает более низкой энергией активации, чем кристаллическая фаза, что согласуется с предложенной схемой кристаллизации.

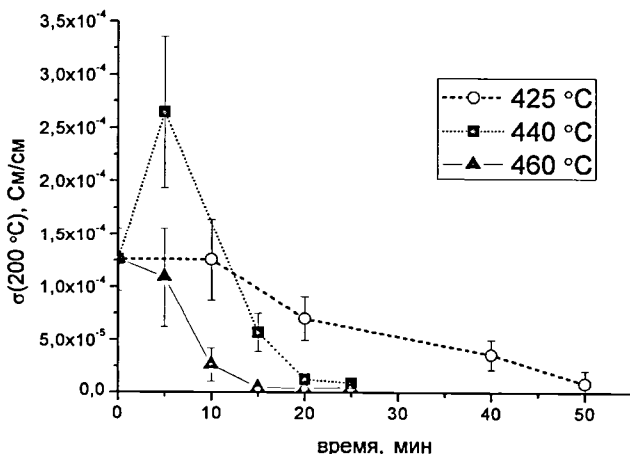


Рис. 4. Зависимости удельной электропроводности при 200 °C стеклокерамического LiPO_3 , полученного при различных температурах, от длительности выдержки. Нулевая точка – электропроводность исходного стекла LiPO_3 .

Зависимость электропроводности *области вне кристаллизации* от времени приготовления образца проходит через максимум для всех исследованных температур, что подтверждает обнаруженное в 4.2 экстремальное поведение электропроводности и согласуется с выдвинутой гипотезой об образовании высокопроводящих областей вблизи зародышей кристаллической фазы.

В разделе 4.5 обобщены результаты, полученные в предыдущих разделах главы. Сформулировано положение о том, что стеклокерамика является сложным объектом, на электропроводность которой влияет множество факторов. Чтобы исключить ряд факторов и лучше понять особенности ионного транспорта в стеклокерамике, необходимо рассмотреть ряд модельных стеклокристаллических систем.

В Главе 5 исследованы свойства одной из модельных систем, композиционных материалов *стеклообразный LiPO_3 / кристаллический MgO* . В данной системе ионный перенос возможен только по аморфной фазе, что делает возможным установить влияние границы раздела *стекло / кристалл* на транспортные свойства стеклообразного LiPO_3 . Глава 5 состоит из трёх разделов.

В разделе 5.1 описаны теоретические основы получения композиционных материалов на основе стеклообразного LiPO_3 . Показана возможность применения метода ДСК для оценки диапазона температур приготовления композитов подобного рода. Исследованы и аттестованы композиты, полученные двумя принципиально отличными способами, включающими: плавление метафосфата лития; размягчение стекла выше его температуры стеклования. Показано, что при плавлении метафосфата лития происходит его химическое взаимодействие с оксидом магния, что не позволяет использовать образцы, полученные таким способом, в качестве модельной системы. Для способа приготовления, включающего размягчение стекла выше температуры стеклования, подобраны температура и время выдержки.

В разделе 5.2 исследованы транспортные свойства композитов *стеклообразный LiPO_3 / кристаллический MgO* . В исследуемом интервале температур зависимость электропроводности для всех составов подчиняется закону Аррениуса, такое поведение температурных зависимостей говорит об отсутствии каких-либо фазовых или релаксационных переходов. Энергия

активации проводимости монотонно растёт с увеличением содержания оксида магния от $67,2 \pm 0,8$ для стекла LiPO_3 до $76,3 \pm 1,2$ кДж/моль для образца с 18% добавкой MgO , при этом электропроводность нелинейно падает (рис. 5).

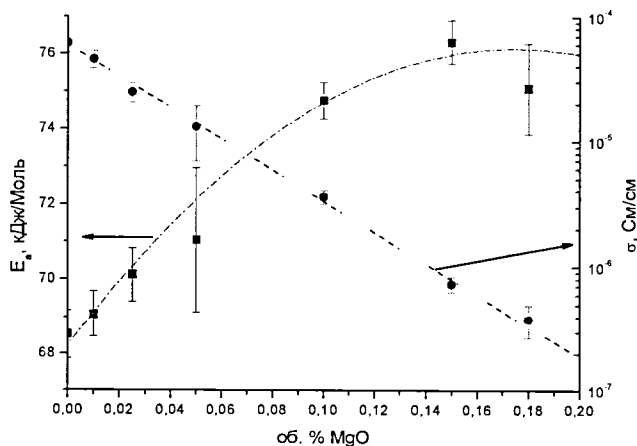


Рис. 5. Энергия активации проводимости (левая шкала) и проводимость при 180 °С (правая, логарифмическая, шкала) композитов стекло LiPO_3 / MgO в зависимости от концентрации оксида магния.

Для описания полученных в данной системе концентрационных зависимостей было использовано универсальное уравнение смешения [3]. Поскольку наши образцы содержат небольшую долю воздуха за счёт пористости, мы усложнили уравнение смешения до функции от двух переменных: концентрации MgO и воздуха. Описание экспериментальных данных полученным выражением возможно, если проводимость области стекла вдоль границы фаз LiPO_3 / MgO пренебрежимо мала, по сравнению с проводимостью исходного стекла. Таким образом, можно заключить, что частицы оксида магния не только являются изоляторами сами по себе, но и приводят к образованию дополнительных непроводящих областей в стекле

LiPO_3 . Такое влияние добавки оксида магния на стеклообразный метафосфат лития противоположно *композиционному эффекту*, наблюдаемому в классических композиционных электролитах *кристаллионный проводник / кристалл-изолятор*. По аналогии с эффектом увеличения проводимости в композитах, названным *композиционным эффектом*, данный эффект уменьшения проводимости в исследуемой системе мы назвали *антикомпозиционным эффектом*. Согласно проведённым ЯМР исследованиям, причиной падения электропроводности может быть адсорбция катионов лития на поверхности оксида магния и уменьшение их подвижности, вследствие более отрицательного заряда на атоме кислорода в оксиде магния (-1,95 для MgO [6] против -0,74 для LiPO_3 [7]). В большинстве существующих теорий, например в модели пространственного заряда [8], *композиционный эффект* связан с образованием двойного электрического слоя на поверхности проводящей фазы. Двойной электрический слой включает адсорбированные на поверхности раздела ионы (плотный слой) и, компенсирующие избыточный заряд плотного слоя, вакансии (диффузная составляющая). Увеличение проводимости обусловлено высокой концентрацией вакансий. В отличие от упорядоченных кристаллов структура стекла изначально «дефектна», поэтому появление дополнительных вакансий не увеличивает электропроводность, а, напротив, может приводить к её снижению из-за уменьшения концентрации носителей заряда.

Раздел 5.3 представляет собой заключение по главе 5. В данном разделе сформулировано, что наличие поверхности раздела *стекло / кристалл* может не только не приводить к *композиционному эффекту*, но и снижать электропроводность стеклянной матрицы (*антикомпозиционный эффект*). Вероятно, *антикомпозиционный эффект* будет наблюдаться в системах, где кристаллическая добавка обладает химическими связями с высокой степенью ионности.

Глава 6 посвящена свойствам композитов *стекло* $LiPO_3$ / *кристаллический* $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$, в которых кристаллическая фаза обладает более высокой проводимостью, чем стекло. Глава 6 состоит из трёх разделов.

В разделе 6.1 описаны свойства композитов, полученных тем же методом, что были использованы для приготовления композитов с MgO . Проводимость таких композитов оказалась существенно ниже проводимости индивидуального $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ и составляют величины порядка $5 \times 10^{-7} - 3 \times 10^{-6}$ См/см при 100 °С. Концентрационная зависимость электропроводности таких композитов проходит через максимум в области высоких концентраций низкопроводящего компонента (стекла $LiPO_3$). В работе Уварова [3] показано, что такое возможно, если при низких концентрациях изолирующей добавки частицы проводника оказываются разделёнными прослойкой изолирующей фазы, а при малых концентрациях проводника – его частицы распределены по всей поверхности дисперсоида. Хотя возможность существования таких композитов была теоретически показана, композиты с упомянутыми свойствами были получены нами впервые.

В разделе 6.2 композиты получены спеканием при 1100 °С, т.е. через плавление метафосфата лития. С помощью ИСС показано, что объёмное сопротивление таких композитов и индивидуального $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ близки, а зернограничное – отличается. Это означает, что основной перенос идёт по фазе $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$. В области низких температур электропроводность композитов ниже, чем у $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ за счёт более высокого зернограничного сопротивления. При повышении температуры зернограничное сопротивление в случае композитов падает быстрее, что приводит к более высоким значениям проводимости композитов, чем у индивидуального $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$. Величина

электропроводности композитов с 5 об. % достигает значений $4,7 \times 10^{-5}$ См/см при комнатной температуре и $7,5 \times 10^{-3}$ См/см при 180 °С.

Раздел 6.3 представляет собой заключение по данной главе. Здесь формулируется, что наличие стекла в гетерофазной системе может приводить к снижению зернограничного сопротивления.

В заключении рассмотрены различные факторы, положительно и отрицательно влияющие на транспортные свойства стеклокерамических материалов: морфология стеклокерамики, наличие зародышей кристаллической фазы, поверхности раздела *стекло / кристалл*, облечённый перенос ионов через границу *стекло / кристалл*. Сформулировано, в каких системах возможен «*антикомпозиционный эффект*». Даны рекомендации по улучшению свойств керамических материалов.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что процесс кристаллизации стеклообразного метафосфата лития проходит по смешанному механизму, с преобладанием поверхностной кристаллизации. Определены параметры процесса кристаллизации: скорости движения фронта составляют 4.9 ± 0.3 мкм/мин при 425 °С и 34.5 ± 4.0 мкм/мин при 460 °С; температуры стеклования в исследованном диапазоне скоростей нагрева находятся в интервале от 338 до 356 °С. Среди продуктов кристаллизации идентифицированы LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Предложена схема процесса кристаллизации и структуры полученной в ходе кристаллизации стеклокерамики.

2. Найдены условия, при которых в ходе изотермической выдержки стекла LiPO_3 образуется стеклокерамика, электропроводность которой превышает электропроводность исходного стекла примерно в 2 раза. Увеличение электропроводности достигается за счет образования высокопроводящих областей вблизи зародышей кристаллической фазы. В

то же время макроскопическая кристаллизация приводит к ухудшению транспортных свойств, поэтому при кристаллизации стекол следует искать оптимум температуры и времени выдержки.

3. В системе *стеклообразный* LiPO_3 / *кристаллический* MgO наблюдается нелинейное снижение электропроводности с ростом добавки MgO . Данное явление было названо «*антикомпозиционным эффектом*», причиной которого является адсорбция катионов лития на границе раздела *стекло / ионный кристалл*.

4. В системе *стеклообразный* LiPO_3 / $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ получена аномальная зависимость электропроводности от состава: максимум электропроводности лежит в области 60 – 70 об. % низкопроводящего компонента. Такое поведение объясняется более выгодной для ионного переноса морфологией композитов при высоком содержании стекла.

5. При добавке 5 об. % стекла LiPO_3 в керамику $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ достигнуто увеличение электропроводности в области повышенных температур (выше 80 – 100 °С) за счёт снижения зернограничного сопротивления. Величина электропроводности данного стеклокристаллического материала достигает величины $7,5 \times 10^{-3}$ См/см при 180 °С. Таким образом, показан путь улучшения транспортных свойств керамики за счёт «склеивания» её зерен стеклами с высокой проводимостью.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Adams St., Hariharan K., Maier J. Crystallization in fast ionic glassy silver oxysalt systems. // J. Solid State Phenom. 1994. V. 39-40. P. 285-288.
- [2] Money B.K., Hariharan K. Crystallization kinetics and phase transformation in superionic lithium metaphosphate ($\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$) glass system. // J. Phys. Cond. Matters. 2009. V. 21. P. 1-10.
- [3] Uvarov N.F. Estimation of composites conductivity using a general mixing rule. // Solid State Ionics. 2000. V. 136-137. P. 1267-1272.

- [4] Yukimitu K., Araujo E.B., Moraes J.C.S. Evidence of distinct phase transformations in lithium phosphate glass $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 3229-3232.
- [5] Money B.K., Hariharan K. Lithium ion conduction in lithium metaphosphate based systems. // Appl. Phys. 2007. V. A88. P. 647–652.
- [6] Pacchioni G., Sousa C., Illas F. Measures of ionicity of alkaline-earth oxides from the analysis of ab initio cluster wave functions. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 11573-11582.
- [7] Liang J.-J., Cygan R.T., Alam T.M. Molecular dynamics simulation of the structure and properties of lithium phosphate glasses. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 263&264. P. 167-179.
- [8] Kliwer K.L. Space charge in ionic crystals. III. Silver halides containing divalent cations. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 705-717.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК

1. Андреев О.Л., Расковалов А.А., Ларин А.В. Молекулярно-динамическое моделирование фторида лития: объемная фаза и наноразмерная частица. // Журнал физической химии. 2010. Т.84. № 1. С. 54-58.
2. Raskovalov A.A., Andreev O.L., Malkov V.B. Effects of LiPO_3 glass crystallization. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. P. 3153-3158.

Тезисы докладов и статьи в сборниках

1. Расковалов А.А., Андреев О.Л. Применение программ ЭВМ для расчета сопротивлений композиционных электролитов. // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Тезисы докладов. 21 – 25 июня 2010. Плёс. С. 41.
2. Расковалов А.А., Андреев О.Л., Баталов Н.Н. Кристаллизация аморфного LiPO_3 и транспортные свойства стеклокерамики на его основе. //

Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Тезисы докладов. 3 – 7 октября 2011 г. Саратов. С. 365.

3. Расковалов А.А., Андреев О.Л., Пряничников С.В., Титова С.Г. Продукты кристаллизации аморфного LiPO_3 // сборник "ЦКП Урал-М". 2011. С. 49.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит STFC Daresbury Laboratory за предоставление исходных кодов программы DLPOLY, а также Институт механики и математики УрО РАН за предоставление вычислительных мощностей. Отдельно автор благодарит сотрудника ИММ УрО РАН Шарфа С.В. за техническую поддержку.

В заключение автор выражает благодарность к.х.н. Андрееву О.Л. за помощь в обсуждении результатов, к.х.н. Захарову В.В. и Белоногову А.В. за помощь в технологических аспектах работы, к.х.н. Антонову Б.Д. за проведённые рентгенофазовые исследования, к.х.н. Ярославцевой Т.В. за консультации в области ДСК измерений, д.х.н. Бушковой О.В. за конструктивную критику на научных семинарах лаборатории, д.х.н. Денисовой Т.А. и к.ф.-м.н. Журавлёву Н.А. за проведение ЯМР-исследований и помощь в интерпретации их результатов, к.х.н. Малкову З.Б. за съёмку электронных микрофотографий, Поротниковой Н.М. за ряд проведённых анализов. Автор благодарит к.х.н. Кочетову Н.А., к.х.н. Шевелина П.Ю., к.х.н. Дружинина К.В., Ильину Е.А. за помощь и дружескую поддержку.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Расковалов Антон Александрович

Тема диссертационного исследования

**Механизм кристаллизации стекла LiPO_3 и ионный перенос в
стеклокристаллических композитах на его основе**

Научный руководитель

канд. хим. наук, старш. науч. сотрудник Баталов Николай Николаевич

Подписано к печати 22.05.2012 Формат бумаги 60×84 1/16
Печ.л. 1,6 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 139

*Печатный центр «Глобус-print» www.globus-print.net
620010, г. Екатеринбург, ул. Грибоедова, 13, 3 этаж, офис 75
Тел. (343)346-37-13*