

А.В. НОСЕНКО, канд. техн. наук, *В.И.ГОЛЕУС*, докт. техн. наук,
А.О.КАРАСИК, *Н.Ю. ИЛЬЧЕНКО*, канд. техн. наук,
Украинский государственный химико-технологический университет,
г. Днепропетровск

СТЕКЛОКЕРАМИКА С ПОВЫШЕННОЙ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩАЯ ПЕНТААЛЮМИНАТ ЛИТИЯ

Розрахунковим термодинамічним і експериментальними методами показано можливість отримання склокераміки, яка містить в якості основної кристалічної фази пентаалюмінат літію, при спіканні бінарних сумішей «скло $x\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » ($x = 1, 2, 3$) з співвідношенням $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 5$ (10). Встановлено область базових хімічних складів стекол для отримання щільної склокераміки з реакційно формуємим кристалофазовим складом з високою провідністю по іонам літію.

By calculated thermodynamic and experimental methods is shown the making possibility of glass-ceramic with lithium pentaaluminum crystal phase at sintering binary mixes « $x\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » ($x = 1, 2, 3$) with ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 5$ (10). The glasses chemical composition for making of dense glass-ceramic with reaction forming crystal phase with high lithium ionic conduction is established.

Все материалы с катионной проводимостью, которые могут выполнять функцию электролита в твердотельных литиевых химических источниках тока (ХИТ), можно условно подразделить на аморфные и кристаллические [1].

Среди кристаллических материалов, которые могут быть использованы для указанной цели, наибольший интерес представляет пентаалюминат лития или литиевый β -глинозем ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), электрическая проводимость которого при 25 °С составляет $3\cdot 10^{-3}$ S/см. Однако получение плотной керамики такого состава затруднено вследствие плохой спекаемости [2].

Применение принципа реакционного формирования структуры (РФС) позволяет получить стеклокристаллические материалы, химические составы которых не лежат в области стеклообразования (в том числе с инконгруэнтным характером плавления) [3, 4].

Сложность реализации указанного принципа при получении стеклокерамических твердых электролитов на основе литиевого β -глинозема состоит в блокировании аномально высокой проводимости прогнозируемой кристал-

лической фазы ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) остаточной стеклофазой, обедненной в результате реакции оксидом лития.

Известно [5], что электропроводность стеклокристаллических материалов не относят к свойствам, подчиняющимся правилу аддитивности, т.е. их электропроводность (в том числе материалов, содержащих в качестве основной фазы кристаллы $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ с высокой ионной проводимостью) будет определяться не столько кристаллофазовым составом материала, сколько составом остаточной стеклофазы. Можно предположить, что в стеклокерамике на основе литиевого β -глинозема, полученной в результате реакционного формирования структуры, повышение основности остаточной стеклофазы должно приводить к заметному повышению ионной проводимости материала в целом.

Цель настоящей работы – исследование технологических особенностей получения стеклокерамики, содержащей в качестве основной кристаллической фазы пентаалюминат лития, с повышенной проводимостью по ионам лития.

Организация экспериментов. Для составления шихт опытных стекол составов $x\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 1, 2, 3$) использовали карбонат лития (х.ч.) и борную кислоту (ч.д.а.). Шихты составляли из расчета на 50 г стекла.

Варку стекол осуществляли в корундовых тиглях в силитовой печи при максимальной температуре 950 – 1000 °С; время выдержки при этой температуре составляло 0,5 часа. Для предотвращения кристаллизации готовые расплавы вырабатывали методом проката через массивные металлические валки в виде тонких пластин толщиной 100 – 200 мкм.

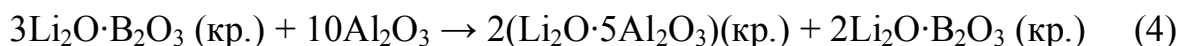
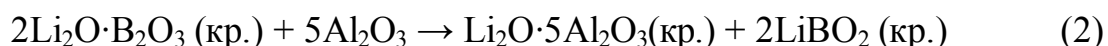
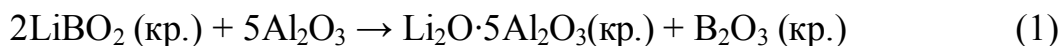
На основе порошков синтезированных стекол готовили композиционные смеси «стекло – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 5$ (10), из которых методом полусухого прессования (связка – поливиниловый спирт) изготавливали образцы в виде дисков диаметром 25 мм и толщиной 2 – 2,5 мм. Образцы спекали в силитовой печи при температуре 1200 °С в течение 1 часа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных материалов осуществляли при помощи рентгеновской установки ДРОН-3,0 в Co-K_α излучении (35кВ, 10мА).

Линейную усадку, водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность определяли известными методами, принятыми в технологии керамики и стекла [6].

Измерения ионной проводимости проводили импедансным методом на плоскопараллельных образцах толщиной 0,5-1 мм с электродами из специально разработанной для этих целей графитовой пасты.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Предварительно оценивали термодинамическую вероятность протекания реакций между боратами лития разной основности и Al_2O_3 :



Полагали, что термодинамические константы литиевых боратов различной основности в кристаллическом и стеклообразном состояниях близки по величине (незначительная разница в значениях термодинамических констант одних и тех же веществ в кристаллическом и стеклообразном состояниях [7] свидетельствует о правомерности такого допущения).

При выполнении расчетов были использованы термодинамические константы веществ, приведенные в [7]. Для кристаллических соединений $2Li_2O \cdot B_2O_3$ и $3Li_2O \cdot B_2O_3$ у которых значения ΔH_{298} и ΔG_{298} отсутствуют в доступной литературе, их вычисляли согласно [8]. Значения стандартной энтропии, а также коэффициенты a , b , и c в уравнении $c_p = f(t)$ для этих веществ, а также для $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ рассчитывали по методике, предложенной в [9].

Значения термодинамических констант веществ, использованные при проведении расчетов представлены в таблице 1.

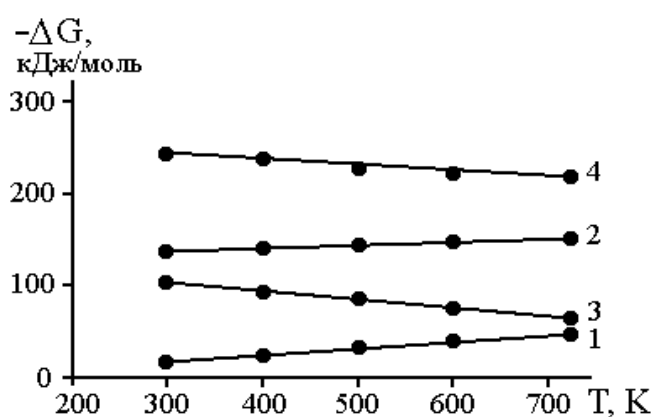
Изобарно-изотермический потенциал (ΔG) реакций рассчитывали с учетом постоянной интегрирования [10]. Зависимость ΔG предполагаемых реакций 1 – 4 от температуры (298 – 723 К) представлена на рисунке 1.

Проведенные расчеты показали, что в указанном температурном интервале в композиционных смесях 2 и 4 вероятность образования кристаллического соединения $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ наиболее высокая.

Таблица 1

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество (кр.)	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	Коэффициенты в уравнении $C_p = f(T)$, Дж/(моль·К)		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-1670,63	-1577,23	51,00	114,82	12,81	-35,45
LiBO_2	-1022,9	-952,62	51,27	58,984	49,813	-12,477
$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	-2688,58	-2506,79	129,26	207,67	83,72	-41,06
$3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	-3325,0	-3141,0	166,9	248,94	113,0	-33,01
B_2O_3	-1255,14	-1182,96	78,70	9,54	176,24	-
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	-9125,48	-8626,97	299,72	628,32	62,79	-155,72

Рис. 1. Зависимость изобарно-изотермических потенциалов (ΔG) реакций 1 – 4 от температуры (298 – 723К)

Для проверки результатов расчетов из композиционных смесей, составленных в соответствии с реакциями 1 – 4, по вышеуказанной методике изготавливали образцы стеклокерамических материалов. Рентгенограммы порошков полученных материалов представлены на рис. 2.

Установлено, что изменение основности стекла, входящего в состав композиционных смесей «стекло $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » ($x = 1, 2, 3$), сопровождается изменением кристаллофазового состава стеклокерамических материалов, получаемых при их спекании.

В частности, при использовании в составе композиций стеклообразного метабората лития ($x = 1$) фазовый состав синтезированных стеклокерамических материалов представлен кристаллическими фазами $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d, \text{Å} = 2,39; 2,81; 1,4$) и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($d, \text{Å} = 5,33; 4,35; 3,35$) [11] и незначительным количеством остаточной стеклофазы (рис. 2, а).

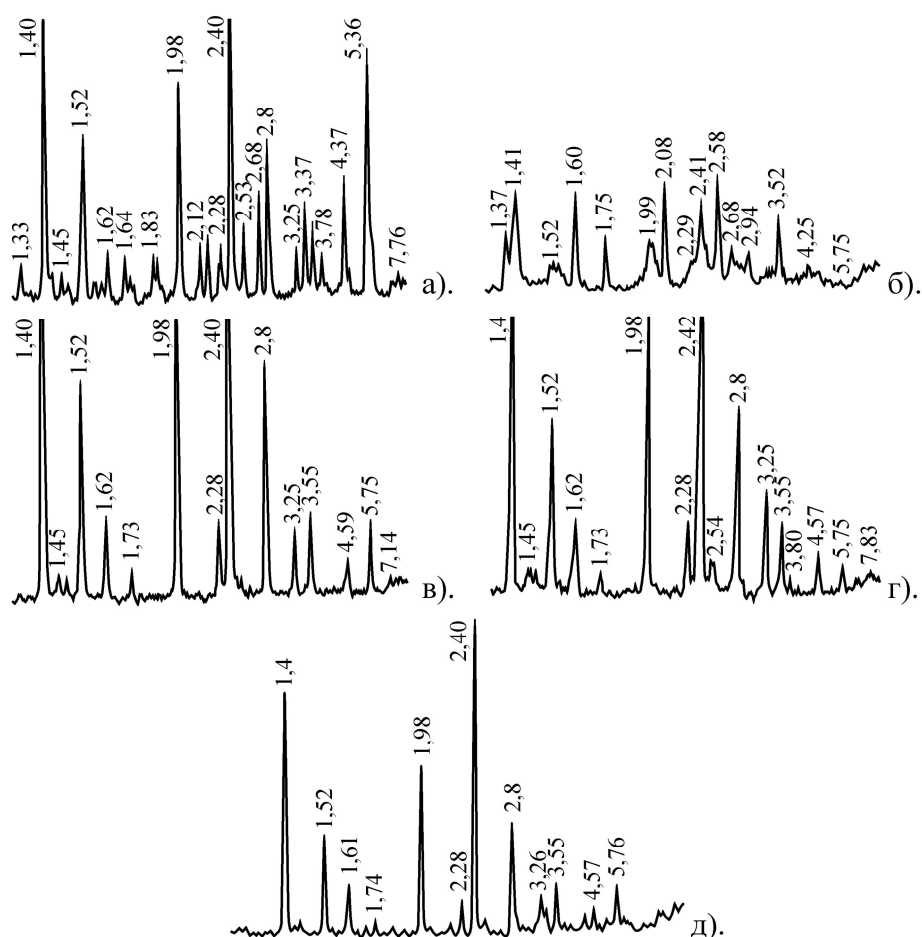


Рис. 2. Рентгенограммы стеклокерамических материалов, полученных при спекании композиционных смесей, составленных в соответствии с предполагаемыми реакциями

1 – 4, при температуре 1200 °С в течение 1 часа:

а – 1; б – то же (700 °С); в – 2; г – 3; д) – 4

В продуктах спекания композиционной смеси того же состава при температуре 700 °С (1 час) идентифицированы кристаллические соединения $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ и LiAlO_2 (d , Å = 1,51; 2,54; 2,68; 3,96), не прореагировавшие со стеклянной матрицей кристаллы оксида алюминия и не менее 15 % остаточной стеклофазы (рис. 2, б). Таким образом, можно сделать вывод о том, что при спекании композиционных смесей «стекло $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » в качестве первичной кристаллической фазы выделяется $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. В результате протекания реакции (1) остаточная стеклофаза обогащается оксидом бора, что создает предпосылки для образования кристаллического соединения $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

При спекании композиционных смесей на основе стеклообразных двухлитиевого и трехлитиевого боратов ($x = 2, 3$) фазовый состав полученных стеклокерамических материалов представлен преимущественно кристалли-

ческой фазой $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ и небольшим количеством остаточной стеклофазы (рис. 2, в, г).

Исходя из предположения о полном протекании реакций 1 – 4 рассчитано содержание $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе стеклокерамических материалов, полученных при спекании соответствующих композиционных смесей (таблица 2).

Таблица 2

Свойства материалов, полученных при спекании композиционных смесей 1 – 4

№	Свойства материала			
	Содержание $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ по расчету, мас. %	Линейная усадка, %	Открытая пористость, P_o , %	Ионная проводимость, $\sigma_{25}^{\circ\text{C}}$, См/см
1	88,6	10,0	25,9	$1,54\cdot 10^{-5}$
2	84,3	10,4	42,9	$1,72\cdot 10^{-5}$
3	80,7	18,8	1,7	$1,70\cdot 10^{-5}$
4	91,5	12,0	6,3	$1,56\cdot 10^{-5}$

Проведенные расчеты показали, что с повышением основности боратов лития количество пентаалюмината лития в составе материалов уменьшается, а количество остаточной стеклофазы растет. Очевидно, что линейная усадка образцов, полученных при спекании соответствующих композиционных смесей, повышается. Величина ионной проводимости материалов (без учета влияния пористости), полученных на основе стеклообразных боратов лития разной основности практически не изменяется.

Увеличение соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ до 10 в составе композиционной смеси в соответствии с реакцией (4) не привело к росту ионной проводимости стеклокерамики, полученной при ее спекании. При повышении расчетного содержания $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ с 80,7 % до 91,5 % ионная проводимость материала практически не изменилась.

Тем не менее, судя по характеру дифракционных максимумов пентаалюмината лития (рис. 2, д), структура полученного стеклокерамического материала более тонкокристаллическая.

Таким образом, для получения плотных стеклокерамических материалов с реакционно формируемой структурой, включающих в качестве основной кристаллической фазы пентаалюминат лития, необходимо для составления композиционных смесей использовать литиевоборатные стекла с соотношением $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 > 2$.

Выводы. Термодинамическими расчетами, подтвержденными рентгеновскими исследованиями, показано, что при спекании бинарных смесей «стекло $x\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » ($x = 1, 2, 3$) с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 5$ (10) возможно получение стеклокерамики с РФС, содержащей в качестве основной кристаллической фазы пентаалюминат лития.

Установлено, что для получения плотной стеклокерамики с высокой проводимостью по ионам лития соотношение $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ в химических составах базовых стекол должно быть близко в пределах 2 – 3.

Список литературы: 1. Solid state batteries: materials design and optimisation / Edited by C. Julien, G. A. Nazri, 1994 Kluwer Academic publishers. – 625 с. 2. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Ланин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник // Под редакцией Н.А. Торопова. – М. – Л., Изд-во «Наука». – 1965. – Вып. I. – 546 с. 3. Ильченко Н.Ю. Термостійка склокераміка з реакційно зформованою структурою. Автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – Дніпропетровськ. – 1999. – 16 с. 4. Пономарчук О.В. Безлужні склокристалічні матеріали з реакційно зформованою структурою: Автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – Дніпропетровськ. – 2003. – 16 с. 5. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Изд. "Химия", 1974. – 351 с. 6. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. – Издание 2-е. – М.: Изд. литературы по строительству. – 1970. – 512 с. 7. Термические константы веществ. Справочник в 10-ти томах. / АН СССР. Всесоюз. инт-т научной и техн. информ. Институт высокотемпературных технологий. – М., 1981. – Вып. X: Соединения (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). – Часть 1: Табл. принятых значений Li и Na. – 300 с. 8. Лагздиня С.Е., Седмалис У.Я., Вайвад Я.А. Метод расчета термодинамических констант (ΔH^0_{298} и ΔG^0_{298}). // Изв. АН Латв. ССР. Сер. химическая. – 1978. – № 3. – С. 304 – 306. 9. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд. АН Груз. ССР. – 1962. – 221 с. 10. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений / Бобкова Н.М., Силич Л.М., Терещенко И.М. – Минск: Университетское, 1990. – 174 с. 11. Index of the X-ray Powder data file. – Published by the American Society for testing materials (ASTM). Philadelphia.

Поступила в редколлегию 05.11.08.