

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения Российской академии наук

*На правах рукописи*

Саетова Наиля Саетовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ  
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
кандидат химических наук  
Расковалов Антон Александрович

Екатеринбург  
2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 Стеклообразное состояние.....	13
1.1 Структура и особенности стёкол .....	13
1.1.1 Структура и особенности боратных стёкол.....	17
1.2 Стеклообразные материалы с ионной проводимостью .....	23
1.2.1 Механизмы ионного переноса в разупорядоченных твёрдых телах.....	23
1.2.2 Стеклообразные материалы с литий-ионной проводимостью .....	27
1.3 Стеклообразные материалы с электронной проводимостью .....	29
1.3.1 Механизмы электронного переноса в разупорядоченных твёрдых телах....	30
1.3.2 Ванадий-содержащие стеклообразные материалы .....	34
1.4 Применение стеклообразных материалов в химических источниках тока .....	38
1.5 Постановка цели и задач исследования .....	44
2 Экспериментальная часть .....	47
2.1 Препаративные методы.....	47
2.1.1 Синтез стёкол.....	47
2.1.2 Золь-гель синтез $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .....	47
2.1.3 Получение композитных материалов $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – стекло	
$65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ .....	48
2.2 Физико-химические методы анализа.....	48
2.2.1 Рентгенофазовый анализ .....	48
2.2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия .....	49
2.2.3 Газовая пикнометрия .....	49
2.2.4 Растровая электронная микроскопия.....	50
2.3 Спектроскопические методы исследования .....	50
2.2.1 Эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.....	50
2.3.2 Инфракрасная спектроскопия .....	51
2.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света .....	51
2.3.4 Метод ядерного магнитного резонанса.....	51
2.3.5 Электронный парамагнитный резонанс .....	52
2.4 Электрохимические методы .....	52

2.4.1	Импедансная спектроскопия.....	52
2.4.2	Импульсный гальваностатический метод.....	54
2.4.3	Гальваностатическая хронопотенциометрия.....	54
3	Стёкла системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3\cdot 25\text{SiO}_2)$ .....	55
3.1	Аттестация и термические свойства.....	55
3.2	Структурные особенности литиевых кремневоборатных стёкол .....	59
3.3	Транспортные свойства.....	62
	Заключение по главе 3 .....	65
4	Композитные материалы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - 65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ .....	67
4.1	Влияние температуры спекания на свойства композитных материалов .....	68
4.2	Аттестация композитных материалов $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2)$ .....	69
4.3	Транспортные свойства композитов системы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2)$ .....	75
	Заключение по главе 4 .....	78
5	Стёкла системы $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ .....	79
5.1	Аттестация и термические свойства.....	79
5.2	Структурные особенности стёкол системы $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ .....	82
5.3	Транспортные свойства.....	91
5.4	Электрохимические испытания .....	96
	Заключение по главе 5 .....	100
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	103
	ВЫВОДЫ .....	106
	Список использованных источников.....	108

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Современное стремительное развитие электронных устройств различного назначения требует внедрения разнообразных функциональных материалов. Поиск, разработка и совершенствование таких материалов, обладающих заданным комплексом свойств – наиболее актуальная задача современного материаловедения. Особое место среди неорганических функциональных материалов занимают стекла и ситаллы (стеклокерамики), обладающие рядом уникальных свойств. Прежде всего, следует отметить изотропность стекол и их способность находиться в вязкотекучем состоянии. Стеклообразные материалы по своей высокой технологичности сопоставимы с полимерами: им можно придать почти любую форму и геометрические размеры. Наконец, состав стекол можно варьировать в широком диапазоне концентраций компонентов. Это позволяет придавать стеклу нужные свойства без существенных потерь его остальных преимуществ, что крайне привлекательно при разработке новых функциональных материалов. Так, различные электропроводящие стекла нашли широкое применение в качестве материалов для газовых сенсоров, солнечных батарей, электрохромных покрытий, компонентов микроэлектроники, химических источников тока и многого другого [1–3]. Стеклообразные материалы, обладающие ионной проводимостью, могут использоваться в качестве электролитов, а при наличии смешанной или электронной проводимости – в качестве электродных материалов в электрохимических устройствах.

При применении стёкол в качестве электролитных материалов несомненное их преимущество заключается в отсутствии пористости, что препятствует дендритообразованию при контакте с металлическими анодами. Достоинством стёкол как материала электродов является возможность создания плотного контакта между фазовыми поверхностями за счёт способности стёкол переходить в вязкотекучее состояние. Кроме того, свойства стёкол могут быть

модифицированы путём направленной кристаллизации, позволяющей получить наноразмерные зёрна кристаллической фазы в матрице стекла.

**Цель работы:** установление закономерностей изменения физико-химических свойств литий-боратных стёкол и композитов на их основе, обладающих различными типами проводимости, в зависимости от состава.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

1. Определены границы области стеклообразования в системах  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  и  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ;
2. Установлены закономерности изменения строения сетки стекла в зависимости от концентрации оксида-модификатора ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ );
3. Исследованы физико-химические свойства полученных стёкол и установлена их взаимосвязь со структурой;
4. Продемонстрирована возможность практического применения стёкол с высокой электропроводностью на примере создания электрохимической ячейки  $30,0\text{Li}_2\text{O} \cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5 | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} | \text{GaAg}$ .

**Научная новизна диссертации:**

1. Впервые изучены и описаны свойства стеклообразной системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  с  $x > 50$  (мол. %). В исследованной области составов наблюдается излом физико-химических свойств на их зависимостях от концентрации оксида лития, который был обнаружен и объяснён впервые.
2. Впервые показана возможность использования стекла состава  $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  в качестве спекающей добавки для твёрдого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .
3. Впервые изучена стеклообразная система  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  с  $x > 30$  (мол. %) и обнаружено, что доля четырёхвалентного ванадия в ней нелинейно растёт с увеличением  $x$ .

**Теоретическая значимость работы.**

Установлены закономерности изменения зависимости состав–свойство при замещении стеклообразующих оксидов на оксид-модификатор ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) и промежуточный оксид ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) в стёклах на основе литий-боратных систем.

Выявлена взаимосвязь природы оксида-допанта, замещающего бор в составе стекла, и структуры образующегося стекла. Так, замещение оксида бора типичным основным оксидом (оксидом лития) приводит к существенной перестройке сетки стекла (борной аномалии) и резким изменениям физико-химических свойств. Замещение в боратных стёклах части оксида бора на кислотный оксид ванадия (V) не вызывает каких-либо существенных структурных изменений, большинство физико-химических свойств меняется линейно с концентрацией  $V_2O_5$ , что свидетельствует о стеклообразующей роли оксида ванадия.

### **Практическая значимость работы.**

1. Получены стеклообразные электролиты в системе  $xLi_2O-(100-x)(75B_2O_3 \cdot 25SiO_2)$  с максимальной концентрацией оксида лития, обладающие проводимостью на уровне лучных оксидных  $Li^+$  проводящих стёкол (до  $3,6 \cdot 10^{-6}$  См/см при комнатной температуре), что позволяет использовать данные материалы в качестве электролитов в электрохимических устройствах.

2. Показано, что обогащённое литием стекло состава  $65Li_2O \cdot 27B_2O_3 \cdot 8SiO_2$  может служить эффективной спекающей добавкой для керамических твёрдых электролитов с литий-ионной проводимостью. Введение в керамику  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  3 мас. % стекла позволило улучшить контакт между зёрнами материала, что привело к увеличению электропроводности материала на  $\sim 2$  порядка величины.

3. В системе  $30Li_2O-(70-x)B_2O_3-xV_2O_5$  с  $x > 30$  получены стеклообразные материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью, обладающие одним из наиболее высоких значений электропроводности среди оксидных стёкол.

4. Показана возможность использования стекла как материала положительного электрода на примере твердофазной литий-ионной ячейки  $30,0Li_2O \cdot 22,5B_2O_3 \cdot 47,5V_2O_5 | Li_7La_3Zr_2O_{12} | GaAg$ .

**Методология и методы исследования.** Стеклообразные электролитные и электродные материалы были получены традиционным методом закаливания расплава. Керамический материал  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  был синтезирован золь-гель

методом, композиционные материалы на его основе были получены механическим смешением с последующим спеканием. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) был применён для установления химического состава стёкол. Для аттестации полученных образцов (подтверждения аморфности структуры и определения фазового состава) применялся метод рентгенофазового анализа (РФА). Характеристические температуры стеклования и кристаллизации были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Плотность стёкол была определена методом газовой пикнометрии. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) была использована для исследования микроструктуры композитных материалов. Для изучения структурных особенностей полученных стёкол были применены методы инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) была использована для определения координационных чисел бора. С помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было определено наличие катионов с неспаренными электронами. Измерения сопротивления были выполнены методами импедансной спектроскопии и импульсным гальваностатическим методом.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Наличие борной аномалии при концентрации оксида лития 62,5 мол. % в системе  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ , которая заключается в смене преобладающих структурных групп с боратных треугольников на тетраэдры и проявляется в виде скачков или изломов на зависимостях физико-химических свойств от концентрации оксида лития.

2. Оптимальные условия получения высокопроводящих композитов в системе тетрагональная модификация  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  – стекло  $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ .

3. Особенности изменения физико-химических свойств и структуры стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  в зависимости от состава. Обнаружено, что плотность и мольный объём линейно увеличиваются с ростом содержания оксида ванадия, а электропроводность системы изменяется нелинейно.

**Оценка достоверности результатов исследования.** Результаты были получены на сертифицированном и поверенном оборудовании: дифрактометре D-MAX-2200V (Rigaku, Япония), спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США), калориметре DSK 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия), гелиевом пикнометре AccuPyc II 13408 (Micromeritics, США), Фурье ИК-спектрометре Tensor 27 (Bruker Optic GmbH, Германия), микроскопе-спектрометре U 1000 (Renishaw, Англия), спектрометре ЯМР широких линий DD2 NMR 400WB (Agilent Technologies, США), спектрометре CMS 8400 (ADANI, Беларусь), сканирующем электронном микроскопе JSM-5900LV (JEOL, Япония), модульной электрохимической станции AUTOLAB 320N (Metrohm, Нидерланды), потенциостате-гальваностате-импедансометре Elins PX-5 (Elins, Россия).

Экспериментальные данные обработаны с помощью лицензионного программного обеспечения. Было проведено несколько серий измерений, чтобы подтвердить достоверность полученных результатов. Величины погрешностей приборов и измерения оценены и учтены при обработке результатов исследования. Интерпретация результатов исследования опирается на общепринятые теории строения стёкол, ионной и электронной проводимости в стеклообразных твердых телах.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены и обсуждены на конференциях и школах всероссийского и международного уровня, а именно Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2015), VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плёт, 2015), III международной научно-технической конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2015), Международной научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения» (Суздаль, 2016), Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»

(Плѣс, 2016 и 2017), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016) и 13<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (Minsk, Belarus, 2018).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, и тезисах докладов 11 всероссийских и международных конференций.

#### Статьи в рецензируемых журналах

1. **Saetova, N. S.** The influence of lithium oxide concentration on the transport properties of glasses in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system / **N. S. Saetova**, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, N. I. Kadyrova // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2016. – V. 443. – P. 75–81.

2. Илина, Е. А. Composite electrolytes  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ –glassy  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  / Е. А. Илина, А. А. Расковалов, **N. S. Saetova**, B. D. Antonov, O. G. Reznitskikh // *Solid State Ionics.* – 2016. – V. 296. – P. 26–30.

3. **Saetova, N. S.** Conductivity and spectroscopic studies of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses / **N. S. Saetova**, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, E. V. Zabolotskaya, N. I. Kadyrova, A. A. Telyatnikova // *Ionics.* – 2018. – V. 24. – P. 1929–1938.

4. Илина, Е. А. Interface features between  $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 47.5\text{V}_2\text{O}_5\cdot 22.5\text{B}_2\text{O}_3$  glassy cathode and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte / Е. А. Илина, К. В. Друзhinин, **N. S. Saetova**, B. D. Antonov, V. I. Pryakhina // *Electrochimica Acta.* – 2018. – V. 285. – P. 326–335.

#### Тезисы докладов

1. **Саетова, Н. С.** Транспортные свойства стёкол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  / **Н. С. Саетова**, А. А. Расковалов // Тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции, посвященной 95-летию основания Уральского университета "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург, Россия. – 2015. – С. 324.

2. **Саева, Н. С.** Транспортные свойства боросиликатных стёкол с проводимостью по катионам лития / **Н. С. Саева**, А. А. Расковалов // Вторая всероссийская молодёжная научно-техническая конференция с международным участием "Инновации в материаловедении": сборник материалов. – Москва, Россия. – 2015. – С. 77.

3. **Саева, Н. С.** Синтез и исследование физико-химических свойств стёкол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  / **Н. С. Саева**, А. А. Расковалов // Материалы VII международной научной конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". – Плёт, Россия. – 2015. – С. 62

4. **Saetova, N. S.** The influence of lithium oxide concentration on structure and transport properties of glasses  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . / **N. S. Saetova**, А. А. Raskovalov // The Proceedings Papers of the III International Conference of Promising and Upcoming Young Scientists "Chemistry in the Federal Universities. – Ekaterinburg, Russia. – 2015. – P. 120

5. Расковалов, А. А. Влияние содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  на электропроводность стекол  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  / А. А. Расковалов, **Н. С. Саева**, Б. Д. Антонов // 13-ое Собрание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионки твёрдого тела». – Черногловка, Россия. – 2016 г. – С. 63

6. **Saetova, N. S.** Extremal behavior of conductivity in  $30\text{Li}_2\text{O}-x\text{V}_2\text{O}_5-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glassy system / **N. S. Saetova**, А. А. Raskovalov // Международная научная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения». – Суздаль, Россия. – 2016. – С. 50.

7. **Саева, Н. С.** Транспортные характеристики стёкол системы  $\text{LiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  / **Н. С. Саева**, А. А. Расковалов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Екатеринбург, Россия. – 2016 г. – С. 436.

8. Ильина, Е. А. Композиционные электролиты  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  – стекло  $65\text{Li}_2\text{O}-8\text{B}_2\text{O}_3-27\text{SiO}_2$  / Е. А. Ильина, А. А. Расковалов, **Н. С. Саева** // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Екатеринбург, Россия. – 2016 г. – Т. 3. – С. 417.

9. Телятникова, А. А. Синтез и исследование физико-химических свойств стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  / А. А. Телятникова, **Н. С. Саетова**, А. А. Расковалов, С. Г. Власова // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. – Екатеринбург, Россия. – 2016. – С. 458–460

10. **Саетова, Н. С.** Стёкла системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ : термические свойства, структурные особенности и электрическая проводимость / **Н. С. Саетова**, А. А. Расковалов, К. В. Дружинин, А. А. Телятникова // IX Всероссийская (с международным участием) научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: Тезисы докладов. – Плёс, Россия. – 2017. – С. 34.

11. Il'ina, E. A. The interface organization of glassy cathode| $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte / E. A. Il'ina, K. V. Druzhinin, **N. S. Saetova**, V. I. Pryakina // 13<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-13): Program and Abstracts. – Minsk, Belarus. – 2018. – P. 33.

**Личный вклад автора.** Анализ литературных данных, синтез стеклообразных и композиционных материалов, подготовка и проведение экспериментов по изучению их транспортных свойств, обработка и интерпретация данных по термическому поведению и особенностям строения исследованных материалов, обобщение полученных данных и формулировка основных выводов, а также апробация результатов исследований на конференциях различного уровня выполнены лично автором.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН: рентгенофазовый анализ выполнен к.х.н., Антоновым Б. Д., электронная микроскопия – к.х.н. Малковым В. Б., термический анализ – к.х.н. Резницких О. Г., спектры комбинационного рассеяния получены к.т.н. Вовкотруб Э. Г. Исследования методом инфракрасной спектроскопии проведены к.х.н. Ярославцевой Т. В. Плотности стеклообразных материалов с

помощью гелиевой пикнометрии определены к.х.н. Кадыровой Н.И. (ИХТТ УрО РАН), исследования методом ядерного магнитного резонанса проведены к.х.н. Баклановой Я. В. и Невмывако Р. Д. и обсуждены с д.х.н. Денисовой Т. А. (ИХТТ УрО РАН). Керамический твёрдый электролит  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  и полуэлемент на его основе  $30,0\text{Li}_2\text{O} \cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5 | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  были получены к.х.н. Ильиной Е. А. Циклирование модельной твердофазной ячейки было проведено к.х.н. Дружининым К. В. Обсуждение полученных результатов и подготовка научных публикаций проведены автором совместно с научным руководителем к.х.н. Расковаловым А. А.

## 1 Стеклообразное состояние

### 1.1 Структура и особенности стёкол

Несмотря на то, что стекло является одним из древнейших материалов, полученных человеком, активное изучение его структуры началось только в начале XX века, когда немецкий учёный Г. Тамман (1925 г.) отметил, что процесс стеклообразования – это кинетическое явление. Им же было дано наиболее распространённое в научной среде определение стекла, согласно которому, стекло – это переохлаждённая жидкость (расплав) [4]. В. Гольдшмидт (1926 г.) установил, что ряд оксидов, образованных элементами III и IV групп периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева, проявляет склонность к стеклообразованию [5]. Основываясь на наблюдениях, сделанных Г. Тамманом и В. Гольдшмидтом, У. Захариассен (1932 г.) выдвинул ряд идей, которые в последствии были названы «правилами Захариассена» и положили начало развитию теории неупорядоченной сетки стекла. Идеи У. Захариассена, объясняющие стеклообразование в простых оксидах, заключались в следующем:

- 1) атом кислорода не может быть связан более чем с двумя катионами;
- 2) сеткообразующий катион должен иметь малое координационное число по кислороду;
- 3) связь кислородных полиэдров осуществляется только через вершины, рёбра и грани не участвуют в образовании связей;
- 4) для образования непрерывной трёхмерной сетки минимум три вершины кислородного тетраэдра должны быть связаны [6].

Структурная модель неупорядоченной сетки, выдвинутая У. Захариассеном, получила широкое распространение в научной среде, и её достоверность впервые была экспериментально подтверждена Б. Уорреном, который провёл ряд рентгенографических исследований щелочных силикатных стёкол [7]. Опираясь на полученные в ходе исследования данные, Б. Уоррен представил первое схематичное изображение, отражающее модель неупорядоченной сетки стекла для натриевосиликатных стёкол, представленное на Рисунке 1.1.

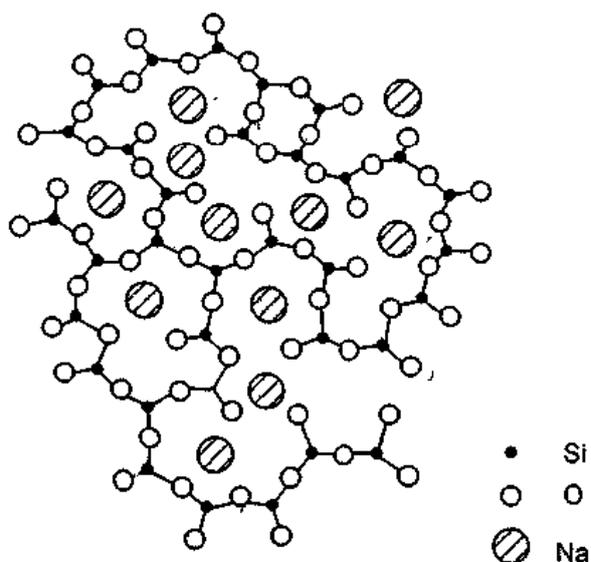


Рисунок 1.1 – схематичное строение силикатного стекла в двумерной проекции (тетраэдрическая координация) [6]

Несмотря на то, что данная модель подходит для описания строения широкого ряда стёкол, основанных на традиционных стеклообразующих оксидах, применение теории У. Захариассена ограничено, поскольку:

– в некоторых случаях присутствуют разрывы в отношении состав-свойство, что указывает на значительные изменения в ближнем порядке расположения атомов в стекле. Например, в системах  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  и  $50\text{Li}_2\text{O}-x\text{Al}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$  наблюдается нелинейное изменение термических и транспортных свойств по мере увеличения концентраций оксидов лития и алюминия соответственно [8, 9];

– в случае высоких скоростей охлаждения, например, с помощью прокатки между вальцами, в стеклообразное состояние могут быть переведены расплавы, не содержащие в своём составе стеклообразующих оксидов [10], например, металлические стёкла.

Так как в вышеизложенных теориях явление стеклообразования объясняется с точки зрения строения стекла и задаётся вопрос: «Какое именно вещество должно быть использовано, чтобы получить стекло?», эти теории получили название структурных. Однако когда было установлено, что почти

любое вещество может быть получено в стеклообразном виде при условии правильного подбора скорости охлаждения, появился ряд кинетических теорий стеклообразования, которые пытаются найти ответ на вопрос: «С какой скоростью должно быть охлаждено вещество, чтобы избежать его кристаллизации?». Кинетические теории рассматривают, в первую очередь, процессы кристаллизации и этапы, которые должно пройти вещество, чтобы была сформирована неупорядоченная сетка стекла. Согласно [11], для определения способности вещества к стеклообразованию необходимо рассчитать скорости нуклеации (зародышеобразования) и роста кристаллов как функции от температуры и сопоставить их для расчета мольной доли кристаллизации. Скорость зародышеобразования ( $I$ ), определяющаяся как число устойчивых зародышей, образующихся в  $1 \text{ см}^3$  жидкости за 1 с, может быть рассчитана по следующей формуле [12]:

$$I = n \nu \exp\left(-NW^*/RT\right) \exp\left(-\Delta G'/RT\right), \quad (1.1)$$

где  $n$  – количество атомов в единице объёма;  $\nu$  – частота колебаний атомов на поверхности раздела «зародыш – жидкость». Первый экспоненциальный член уравнения  $\left(-NW^*/RT\right)$ , в котором  $N$  – число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ),  $W^*$  – энергетический (термодинамический) барьер образования зародыша (Дж) и  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ), является выражением вероятности образования зародыша критического размера при температуре  $T$ . Второй экспоненциальный член уравнения  $-\Delta G'/RT$  определяет скорость перестройки структуры вещества из состояния, характерного для жидкости, в состояние, характерное для кристалла;  $\Delta G'$  – свободная энергия активации, связанная с процессом перегруппировки молекул (кинетический барьер) (Дж/моль) [12]. Для расчёта скорости роста кристаллов ( $u$ ) можно использовать уравнение (1.2) [12]:

$$u = a_0 \nu \exp\left[-G''/RT\right] \cdot \left[1 - \exp\left(\Delta G/RT\right)\right], \quad (1.2)$$

где первый экспоненциальный член  $-G''/RT$  представляет собой частоту перехода «жидкое – твёрдое», где  $G''$  – это энергия, необходимая для осуществления перехода «жидкость – кристалл» (кДж). Второй экспоненциальный член  $\Delta G/RT$  выражает частоту перехода «твёрдое – жидкое»,  $\Delta G$  – свободная энергия кристаллизации (кДж/моль).

В большинстве случаев свободная энергия активации перехода «жидкость – кристалл» неизвестна, что затрудняет использование уравнения (1.2). Для решения этой проблемы было сделано предположение о том, что для простых чистых веществ энергия активации процесса роста кристаллов равна энергии активации вязкого течения, тогда:

$$u = \frac{fRT}{N3\pi a_0^2 \eta} [1 - \exp \Delta G / RT], \quad (1.3)$$

где  $f$  – коэффициент, выражающий долю площади на поверхности кристалла, которую могут занимать молекулы (от 0 до 1), а  $\eta$  – вязкость (Па·с). Данное уравнение может быть использовано только в случае простых веществ и неприменимо к многокомпонентным оксидным стёклам. В настоящее время кинетическая теория активно развивается, и последние достижения в этой области представлены в работе [13].

Следует отметить, что стёкла представляют собой особый класс веществ, который в настоящее время не соотнесён с каким-либо общепринятым агрегатным состоянием. Это связано с тем, что стекло находится в «промежуточном» положении между жидким и твёрдым агрегатными состояниями. А именно, обладая структурой жидкости, стёкла проявляют свойства, присущие твёрдым телам. Тем не менее, существуют общие физико-химические характеристики, которыми обладают все стеклообразные тела:

1) изотропия свойств;

2) существование между твёрдым и расплавленным состоянием интервала размягчения, т.е. при нагревании стеклообразные тела проходят через стадию пребывания в вязкотекучем состоянии и только после этого переходят в жидкое состояние;

3) способность к термоциклированию: стёкла после переплавки и закалки по одинаковому режиму возвращаются в одно и то же состояние [14].

### 1.1.1 Структура и особенности боратных стёкол

#### *Строение боратных стёкол (теория Круга-Моэ)*

После появления первых структурных теорий, описывающих строение стекла, большое внимание было уделено описанию силикатных стёкол, поскольку они являются наиболее широко распространёнными. Только спустя более 30 лет с появления первых моделей расположения атомов в силикатных стёклах интерес исследователей привлекли стёкла на основе оксида бора. Так, в 1969 году, опираясь на теорию неупорядоченной сетки стекла, была предложена первая модель структуры боратного стекла. Согласно этой модели, представленной на Рисунке 1.2, каркас сетки образован различного размера кольцами, которые, в свою очередь, состоят из структурных групп  $[\text{BO}_3]$ , представляющих собой треугольники.

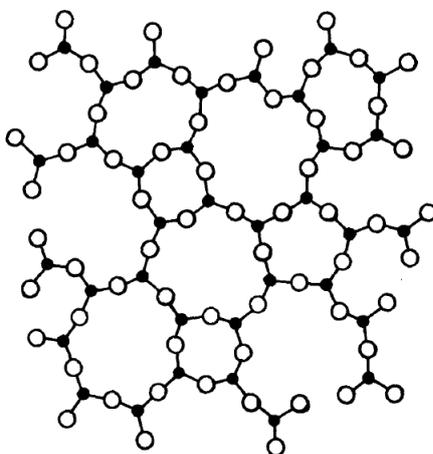


Рисунок 1.2 – Схематичное изображение неупорядоченной сетки боратного стекла, образованной треугольниками [15]

Г. Келлером с соавторами было высказано предположение о том, что сетка боратного стекла состоит из одинаковых бороксольных колец (структурная группа  $[\text{B}_6\text{O}_{12}]$ ), образованных треугольниками  $[\text{BO}_3]$  [16]. Я. Круг-Моэ развил данную гипотезу и предложил теорию неупорядоченной сетки стекла,

включающую в себя борксолевые кольца [15]. Схематичное изображение данной сетки стекла представлено на Рисунке 1.3.

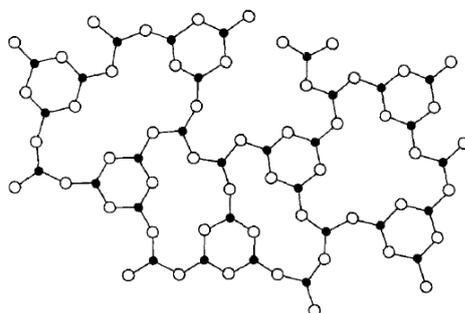
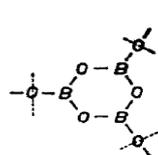
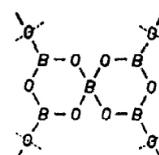


Рисунок 1.3 – Схематичное изображение сетки стекла, образованной борксолевыми кольцами [15]

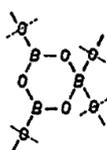
Принимая во внимание все вышеизложенные положения и предположение К. Фаянса и С. Барбера о существовании в сетке стекла молекул  $[B_4O_6]$  [17], Я. Крэг-Моз предположил, что структурные группы, образующие сетку боратных стёкол, соответствуют их кристаллическим аналогам [15]. Проведя ряд исследований серебро-боратных стёкол системы  $xAg_2O-(100-xB_2O_3)$  ( $x \leq 34,0$  мол. %), он установил, что сетка стекла состоит из пента-, три- и диборатных групп и борксолевых колец, представленных на Рисунке 1.4 [18].



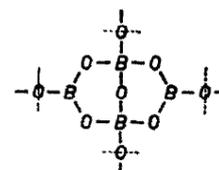
Борксолевое кольцо



Пентаборатная группа



Триборатная группа



Диборатная группа

Рисунок 1.4 – Некоторые структурные группы, образующие сетку  $R_2O-B_2O_3$  (здесь и далее  $R_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O$ ) стёкол [19]

*Щелочноборатные стёкла (явление борной аномалии)*

Известно, что при введении в состав боратного стекла оксидов щелочных металлов, изменение его свойств носит нелинейный характер, а на зависимостях состав–свойство наблюдаются изломы. Данное явление получило название борной аномалии, и первая попытка объяснения её возникновения принадлежит Б. Уоррену [20], которым была выдвинута теория о том, что при определённом соотношении оксидов бора и щелочного металла в стекле происходит изменение координации атома бора с тройной на четверную. Появление в сетке стекла тетраэдрических групп  $[BO_4]$  приводит к её уплотнению, поскольку связывание сетки в данном случае происходит в трёх направлениях (образуется трёхмерная сетка). Сетка же, состоящая из структурных групп  $[BO_3]$ , является двумерной. Стоит отметить тот факт, что для разных характеристик стекла борная аномалия проявляется при различных концентрациях оксида щелочного металла, например, максимум температур стеклования в бинарной системе  $B_2O-R_2O$  достигается при концентрации  $R_2O$  равной 27 мол. %, а минимум термических коэффициентов расширения – при 20 мол. % [6]. Кроме того, по мере увеличения количества четырёх координированных атомов бора происходит замена ими трёх координированных атомов в борксольных кольцах, что приводит к образованию тетра- и диборатных групп, а дальнейшее увеличение концентрации щелочного оксида приводит к образованию большего числа немостиковых атомов кислорода (НМК) из-за разрыва сетки стекла. Немостиковыми являются атомы кислорода, соединённые химической связью только с одним центральным атомом стеклообразующего оксида (В, Si, Р и др.). Влияние концентрации щелочного оксида на образование различных структурных групп можно схематично представить в виде рисунка (Рисунок 1.5).

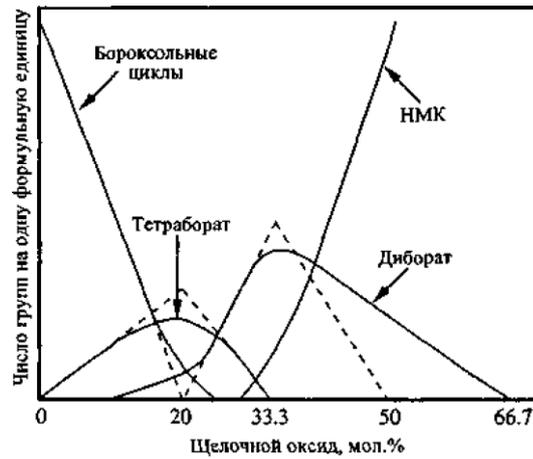
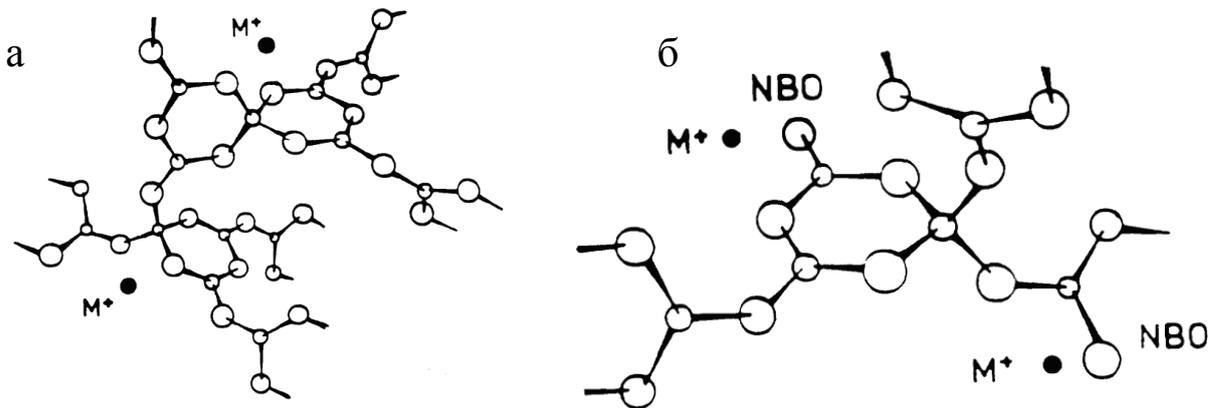


Рисунок 1.5 – Влияние концентрации щелочного оксида на относительное содержание промежуточных структурных групп в щелочноборатных стеклах. [6]

Изменение сетки борощелочного стекла при увеличении концентрации оксида щелочного металла, приводящего к образованию борных тетраэдров, схематично представлено на Рисунке 1.6.



$M^+$  – ион щелочного металла (Li, Na, K), NBO – немостиковый атом кислорода.

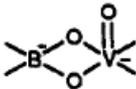
Рисунок 1.6 – Схематичное изображение сетки борощелочного стекла при низком (а) и высоком (б) содержании оксида щелочного металла [21].

### *Особенности структуры борованадатных стёкол*

Оксид ванадия может выполнять в стекле как роль модификатора, так и стеклообразователя в зависимости от его концентрации. Благодаря этому свойству становится возможным получение стекол с высоким содержанием оксида ванадия традиционным методом закаливания расплава. Считается, что, выступая в качестве стеклообразователя, оксид ванадия образует структурные

единицы аналогичные оксиду фосфора, то есть тетраэдры  $[VO_4]$  [22]. Существуют подробные исследования структуры щелочных борованадатных стекол методом инфракрасной спектроскопии, которые доказывают это предположение [22–24]. Например, в работе [23] показано, что в стёклах с высоким содержанием оксида бора сетка образована связями  $B-O-B$  и  $B-O-V$ . В то время как сетка стёкол с высоким содержанием оксида ванадия состоит из связей  $V-O-V$  и  $B-O-V$ . В случае одинаковых концентраций оксидов бора и ванадия сетка стекла образована только связями  $B-O-V$ . В бор-ванадатных стёклах все атомы кислорода (кроме кислорода связи  $V=O$ ) являются мостиковыми [22]. Наличие двойной связи  $V=O$  у стекол с высоким содержанием ванадия доказывается присутствием валентных колебаний на ИК спектрах [25–27]. Интересно, что структурные единицы  $[VO_4]$  и  $[BO_3]$ , согласно проведенным в [33] расчётам, обладают одинаковой электроотрицательностью, которая была рассчитана как среднее значение электроотрицательностей атомов, формирующих эти группы. Поэтому бор и ванадий при наличии в составе стекла оксида-модификатора образуют подобные структурные группы. В связи с этим добавленный щелочной модификатор распределяется между двумя типами групп в пропорции, соответствующей их концентрациям.

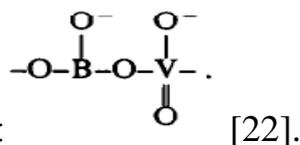
Наиболее развитой моделью, описывающей строение сетки борованадатного стекла, является модель, представленная в [32]. Согласно этой модели, структура и способ образования диборванадатных и диванадатных групп аналогичны диборатным и так же включают в себя связи  $V_4-O-V_4$  и  $B_4-O-B_4$ , где  $B_4$  – четырёх координированный атом бора и  $V_4$  – четырёхсвязанный атом ванадия. Образование связей  $B_4-O-V_4$  считается невозможным, так как включает

в себя маленькие деформированные кольца,  или кольца несколько большие по размеру [23].

Согласно вышеупомянутой модели, связывание иона кислорода с  $B_3$  и  $V_3$  парами происходит одновременно ( $B_3$  – трёхкоординированный атом бора и  $V_3$  –



оксидов стеклообразователей, мостиковые структуры начинают разрушаться, что



приводит к образованию цепей типа:

## 1.2 Стеклообразные материалы с ионной проводимостью

Стёкла, обладающие униполярной ионной проводимостью, могут использоваться в качестве твёрдых электролитов и материалов ион-селективных электродов. В настоящее время не существует единого подхода к описанию механизма ионной проводимости в оксидных стёклах, однако можно выделить ряд наиболее распространённых моделей, описывающих электропроводность стёкол различных систем.

### 1.2.1 Механизмы ионного переноса в разупорядоченных твёрдых телах

#### *Модель Андерсона-Стюарта*

Одним из первых подходов к описанию механизмов ионного переноса в стёклах, получившим широкое распространение, стала предложенная О. Андерсоном и Д. Стюартом (1954 г) модель сильного электролита. В основе данной теории лежит микроскопический подход к описанию проводимости. Предполагается, что проводимость является результатом скачкообразного движения ионов между эквивалентными позициями, разделенными барьером активации. Прежде чем совершить это движение, ион должен преодолеть силы кулоновского взаимодействия, удерживающие его в этих позициях. Далее, ион должен пройти между электронными облаками, в большинстве случаев, немостиковых атомов кислорода.

Согласно данной модели, энергия активации процесса проводимости  $E_{\sigma}$  складывается из двух составляющих: электростатической энергии, необходимой для отщепления иона от немостикового атома кислорода ( $E_b$ ), и энергии

деформации, которая затрачивается на искажение сетки стекла в процессе миграции иона ( $E_s$ ), то есть  $E_\sigma = E_b + E_s$  [28]. Опираясь на расчёты, произведённые Френкелем для кристаллических тел, было предложено уравнение для расчёта  $E_s$ :

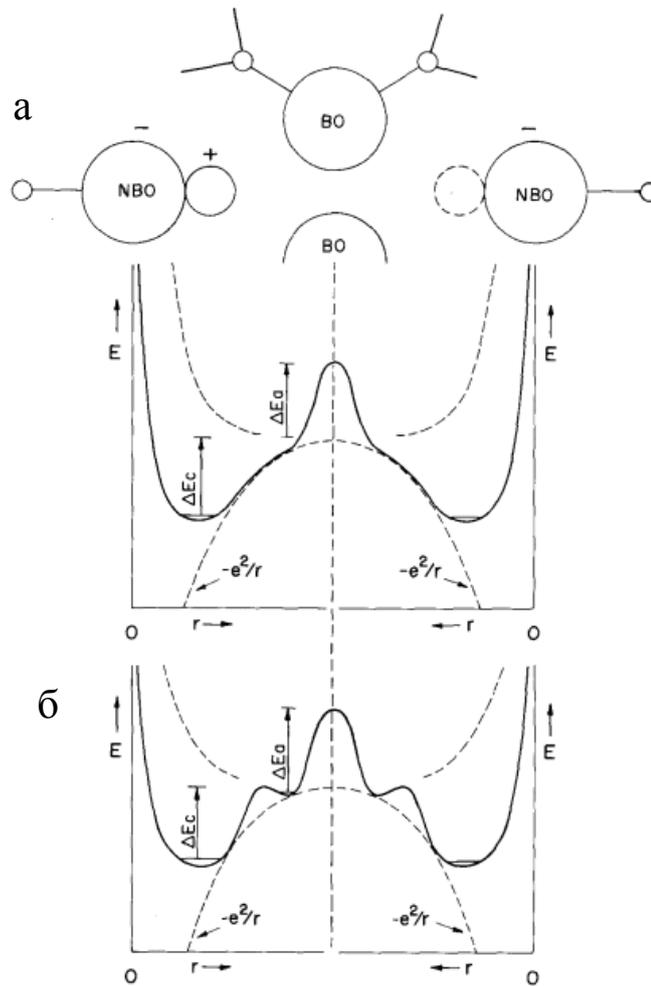
$$E_s = 4\pi G r_D (r - r_D), \quad (1.4)$$

где  $G$  – модуль сдвига (Па),  $r_D$  – радиус «ворот» (Å),  $r$  – радиус иона (Å). При расчёте величины электростатической энергии было предположено, что она включает в себя четыре составляющих: кулоновскую энергию  $E_C$ , энергию отталкивания  $E_r$ , поляризационную энергию  $E_p$  и Ван-дер-Ваальсову  $E_V$ , то есть  $E_b = E_C + E_r + E_p + E_V$ . Однако, Ван-дер-Ваальсова энергия равна нулю для всех ионов с нулевым дипольным моментом, а величина энергии поляризации в данном случае пренебрежимо мала. После проведения ряда преобразований электростатическая энергия была представлена в следующем виде:

$$E_b \approx -\frac{zz_0 e^2}{(r + r_0)}, \quad (1.5)$$

где  $z$  и  $z_0$  – валентности ионной пары,  $e$  – заряд электрона,  $r$  и  $r_0$  – радиусы иона щелочного металла и  $O^{2-}$  соответственно [28]. Преимуществом модели Андерсона-Стюарта является то, что в ее основу положены физически значимые параметры, такие как модуль сдвига стекла и ионный радиус. Основная идея данной модели заключается в том, что главным фактором, влияющим на проводимость, является подвижность ионов. Это отличает ее от других моделей, в которых главную роль играет концентрация носителей заряда.

Однако на практике результаты экспериментальных данных расходились с теорией. Так, в некоторых случаях, рассчитанная с использованием модели Андерсона-Стюарта, энергия активации получалась отрицательной или была на порядок ниже экспериментальной [11]. Модель сильного электролита получила дальнейшее развитие в работах С. Мартина и К. Энджелла, которые не только предложили схематичное описание модели Андерсона–Стюарта (Рисунок 1.8 (а)), но и приняли во внимание возможное влияние сил отталкивания на энергию активации процесса переноса заряда (Рисунок 1.8 (б)) [29].



NBO – немостиковый атом кислорода, BO – мостиковый атом кислорода,  $\Delta E_C$  – кулоновский энергетический барьер,  $\Delta E_O$  – деформационный энергетический барьер.

Рисунок 1.8 – Схематичное изображение составляющих энергии активации процесса переноса заряда согласно моделям Андерсона–Стюарта (а) Мартина–Энджелла [29].

### Модель Соуквета – Равейна

В 1977 году Дж. Соуквет и Д. Равейн предложили модель слабого электролита, которая основывалась на предположении, что оксид (или соль) щелочного металла ( $\text{Me}_2\text{O}$  или  $\text{MeX}$ ) диссоциирует подобно слабому электролиту:  $\text{Me}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Me}^+ + \text{MeO}^-$ , где  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{MeO}^-$  – это недиссоциированные и диссоциированные позиции катионов, а  $\text{Me}^+$  – диссоциированные или «свободные» катионы. [30, 31]. Согласно модели слабого электролита, не все ионы щелочных металлов участвуют в процессе переноса заряда, а основным

энергетическим барьером является энергия, необходимая для отщепления катиона от немостикового атома кислорода. Основной идеей данной модели является следующее предположение: энергетический барьер, который необходимо преодолеть иону, является постоянной величиной и не изменяется с изменением состава. Влияние же состава на величину энергии активации заключается в уменьшении разницы энергий между мобильными и стационарными позициями ионов.

Позднее, опираясь на ряд экспериментальных работ [32–34], Соуквет установил, что на температурных зависимостях электропроводности стеклообразных электролитов в координатах Аррениуса наблюдается два участка, границей раздела которых является температура стеклования ( $T_g$ ). Так, при температурах ниже  $T_g$  температурная зависимость проводимости может быть описана уравнением Аррениуса и является линейной в соответствующих координатах. При температуре стеклования происходит резкий скачок проводимости, сопровождающийся уменьшением её энергии активации. Стоит отметить, что температура стеклования определённая путём измерения проводимости близка к определённой специальными методами, например, дифференциальной сканирующей калориметрией [35].

### *Объединённая модель*

В 1986 году С. Мартином и К. Энджелом был проведён сравнительный анализ моделей сильного и слабого электролита, по результатам которого была предложена объединённая модель [29]. Согласно данной модели, если  $E_b > E_s$  стекло ведёт себя как слабый электролит и, наоборот: при  $E_s > E_b$  – как сильный. Авторы объединённой модели также подчёркивают, что, несмотря на малую величину, энергия деформации всегда вносит вклад в значение энергии активации. Принимая во внимание диссоциированные и недиссоциированные состояния, предложенные в модели слабого электролита, С. Мартин и К. Энджел предположили существование неких метастабильных позиций, обладающих более высокой энергией. На Рисунке 1.8 (б) они представлены в виде «гребней».

Наличие таких промежуточных состояний позволяет временно стабилизировать (или «хранить») диссоциированные ионы и, тем самым, облегчить ионный транспорт [36].

### 1.2.2 Стеклообразные материалы с литий-ионной проводимостью

Широкий обзор достижений в области твёрдых стеклообразных  $\text{Li}^+$  проводящих электролитов представлен в ряде работ [19, 36, 37], поэтому в рамках данной работы будет сделан акцент на последние исследования. Влияние термообработки на электропроводность стекла состава  $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0-0,8$ ) исследовано в рамках работы [38]. Исходное стекло обладало проводимостью около  $2 \cdot 10^{-8}$  См/см, которая была увеличена до  $6,81 \cdot 10^{-4}$  См/см для образца состава  $\text{Li}_{1,4}\text{Cr}_{0,4}\text{Ge}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$  термообработанного при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. Влияние способа приготовления на транспортные свойства стёкол системы  $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{B}_2\text{O}_3$  изучено в работе [39]. Образец состава  $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3$ , полученный механосинтезом, обладает более высоким значением электропроводности по сравнению с образцом, полученным закаливанием расплава ( $1,02 \cdot 10^{-4}$  и  $1,55 \cdot 10^{-5}$  См/см при температуре  $110^\circ\text{C}$ , соответственно), однако полученное механосинтезом стекло является термически нестабильным, что приводит к падению проводимости при термическом циклировании. Установлено, что термообработка негативно сказывается на транспортных свойствах стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x = 30-60$ ) [40]. В случае состава  $60\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ , который в стеклообразном виде обладает проводимостью равной  $2,35 \cdot 10^{-6}$  См/см, электропроводность при комнатной температуре снижается до  $1,23 \cdot 10^{-7}$  См/см после термообработки при  $544^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. В ходе исследований ионной проводимости стёкол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  было установлено, что основным фактором, влияющим на величину электропроводности, является концентрация оксида лития; соотношение стеклообразующих оксидов почти не оказывает влияния [41]. Стёкла системы  $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$  представляют интерес в качестве твёрдых электролитов для литий-ионных аккумуляторов, поскольку, согласно данным

работы [42], могут быть получены низкотемпературным механохимическим синтезом, а их проводимость может быть увеличена путём кристаллизации при температуре 290 °С. После проведения кристаллизации наилучшей проводимостью  $1,4 \cdot 10^{-5}$  См/см при комнатной температуре обладает стеклокерамика состава  $90\text{Li}_3\text{BO}_3-10\text{Li}_2\text{SO}_4$ , которая была протестирована в качестве электролита в модельной твердофазной ячейке. Исследование влияния концентрации оксида германия на свойства стёкол системы  $(100-x)[0,5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{GeO}_2$  с  $x = 0-25$  мол. % представлено в работе [43]; введение небольшого (5 мол. %) количества  $\text{GeO}_2$  в состав стекла приводит к росту проводимости с  $3,2 \cdot 10^{-8}$  до  $8,9 \cdot 10^{-8}$  См/см, электропроводность проходит через максимум при концентрации  $\text{GeO}_2$  15 мол. %. Свойства стёкол системы  $50\text{Li}_2\text{O}-x\text{Al}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$  с  $x = 0-10$  были изучены в рамках работы [9]; установлено, что электропроводность достигает максимума при концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,5$  мол. %, что авторы связывают со структурными изменениями в стёклах, а именно с ролью оксида алюминия в формировании сетки стекла, и её значение составляет  $3,4 \cdot 10^{-7}$  См/см при температуре 50 °С. По результатам исследований двух серий стёкол:  $(100-x)\text{LiPO}_3-x\text{SiO}_2$ ,  $x = 0-20$  (серия I) и  $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{SiO}_2$ ,  $x = 0-10$  (серия II) было установлено, что в серии (II) наблюдается смешанный стеклообразующий эффект, сопровождающийся немонотонным изменением проводимости. Максимальной электропроводностью при комнатной температуре  $3,6 \cdot 10^{-8}$  См/см обладает образец состава  $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SiO}_2$  [44]. Влияние концентрации оксида лития на транспортные свойства и структуру стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  было изучено в рамках работы [8], установлено, что при концентрации оксида лития равной 62,5 мол. % наблюдается борная аномалия, заключающаяся в перестройке структуры стёкол и влияющая на их свойства. Максимальная электропроводность равная  $3,6 \cdot 10^{-6}$  См/см при комнатной температуре наблюдалась у стекла, содержащего 65 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Стоит также отметить, что литий-проводящие стёкла широко используются в качестве спекающих добавок с целью увеличения электропроводности

керамических электролитов. Так, например, можно выделить ряд работ, направленных на улучшение свойств широко известного керамического электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) [45]. Влияние введения 1 мас. % различных стеклообразных спекающих добавок ( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) на свойства керамики  $\text{Li}_{6,16}\text{Al}_{0,28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  изучено в работе [46]; образец, спечённый со стеклом состава  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , обладает максимальной электропроводностью ( $6,1 \cdot 10^{-4}$  См/см при 33 °С) и относительной плотностью (96%). Введение стекла  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  позволило понизить температуру спекания керамики LLZ до 900 °С, причём электропроводность полученного композита составила  $\sim 10^{-4}$  См/см при 30 °С [47]. Сравнительное исследование влияния стёкол  $\text{LiBO}_2$  и  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  на режим спекания допированного Al кубического LLZ было проведено в работе [48]. Установлено, что использование стекла  $\text{LiBO}_2$  приводит к образованию примесной фазы, в то время как композит со стеклом  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  является однофазным. Электропроводность спечённого со стеклом  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  при 900 °С композита равна  $1,9 \cdot 10^{-5}$  См/см при комнатной температуре, в то время как электропроводность полученного в тех же условиях кубического LLZ без добавок составляет  $1,6 \cdot 10^{-6}$  См/см [48].

Стёкла с проводимостью по катионам лития являются наиболее широко изученным классом ион-проводящих оксидных стёкол. Благодаря высокой электропроводности таких стёкол при комнатной температуре и достаточной химической устойчивости в атмосфере воздуха, они являются перспективными материалами для создания низкотемпературных источников тока и проводящих мембран.

### 1.3 Стеклообразные материалы с электронной проводимостью

Можно выделить три класса стёкол, обладающих электронным типом проводимости: оксидные стёкла с высокими концентрациями оксидов переходных металлов, халькогенидные и металлические стёкла. Несмотря на то, что данные стёкла имеют схожий с кристаллическими телами поляронный тип проводимости, её механизм не может быть описан с помощью теорий, применяемых для

описания электронной проводимости кристаллов, ввиду разупорядоченной структуры стёкол.

### 1.3.1 Механизмы электронного переноса в разупорядоченных твёрдых телах

В основе описания электронной проводимости кристаллических тел лежит зонная теория, согласно которой все кристаллические тела могут быть разделены на металлы и полупроводники (диэлектрики). Применение данной теории к стёклам в том виде, в котором она выведена для кристаллов, невозможно, поскольку в её основе, помимо прочих, лежит допущение о том, что твёрдое тело представляет собой кристалл с периодическим расположением атомов [49]. Однако зонная теория, разработанная для описания механизма электронной проводимости в кристаллах, легла в основу теорий, применимых для описания электронной проводимости разупорядоченных тел. На Рисунке 1.9 приведена схема распределения плотности состояний в неупорядоченном проводнике на примере гидрида кремния [50].

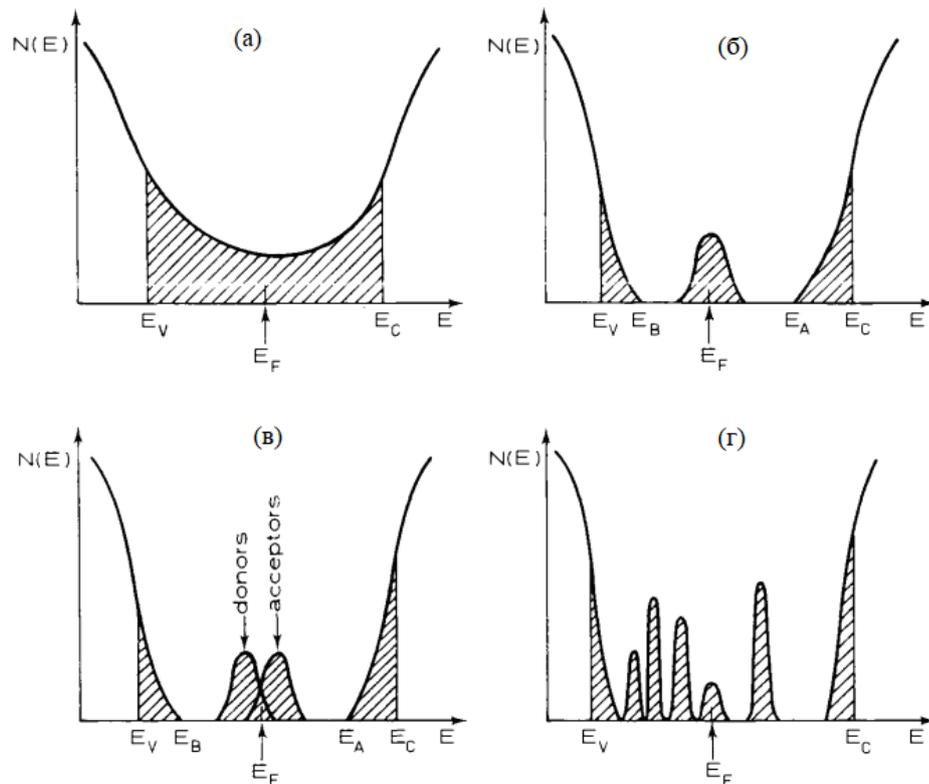


Рисунок 1.9 – Диаграмма плотности состояний аморфного полупроводника [50].

#### *Модель Коэна-Фритце-Овшинского*

В 1969 году для описания механизма электронного переноса в аморфных сплавах (халькогенидных стёклах) была предложена модель Коэна–Фритце–Овшинского [51]. Согласно данной модели, «хвосты» зоны проводимости и валентной зоны перекрываются из-за высокой степени разупорядоченности, что

приводит к тому, что электрон, находящийся в валентной зоне в одной из частей материала, может иметь большую энергию, чем несвязанный электрон в другой части. Такие электроны с верха хвоста валентной зоны переходят в отличные состояния внизу хвоста проводящей зоны. Таким образом, уровень Ферми лежит вблизи центра запрещённой зоны, где плотность состояний близка к минимуму. Схематичное изображение данной модели представлено на Рисунке 1.10 (а), где  $E_c$  и  $E_v$  – края подвижности расширенного состояния,  $E_F$  – состояние вблизи середины щели запрещённой зоны, характеризующееся энергией Ферми, расстояние  $E_B - E_A$  – ширина запрещённой зоны согласно модели Дэвиса–Мотта.



(а) модель Козна–Фритце–Овшинского, (б) модель Дэвиса–Мотта, (в) модель Маршалла–Оуэна (модифицированная модель Дэвиса–Мотта), (г) «реальное» стекло с дефектными состояниями.

Рисунок 1.10 – Плотности состояний для аморфных полупроводников [11].

### Модель Дэвиса–Мотта

В 1970 году Н. Дэвисом и Е. Моттом была предложена модель распределения плотностей состояния [52], основанная на предположении, что

образование хвостов локализованных состояний ограничено долями электрон-вольта в щели и полосой скомпенсированных уровней, возникших благодаря наличию таких дефектов, как разорванные связи или вакансии вблизи середины запрещённой зоны. Схематичное изображение данной модели представлено на Рисунке 1.10 (б). Модель Девиса–Мотта была модифицирована Дж. Маршаллом и А. Оуэном [53], которые предположили, что полоса запрещённой зоны разделена на донорный и акцепторный уровни, имеющие небольшую область перекрывания, Рисунок 1.10 (в). В этом случае уровень Ферми находится в центре запрещённой зоны.

Согласно модели Дэвиса–Мотта, в аморфных телах можно выделить три механизма электронной проводимости: перенос по зонному механизму в высокотемпературной области, перескок носителей заряда в области средних температур и прыжковый механизм с переменной дальностью в низкотемпературной области. Схематичное изображение этих механизмов представлено на Рисунке 1.11, где  $A$  и  $B$  – возможные прыжковые переходы,  $W$  – разница между конечной и исходной энергией электрона.



Рисунок 1.11 – Механизмы электронной проводимости аморфных полупроводников, согласно представлениям Мотта (адаптирован из [54]).

В случае реализации электронной проводимости по зонному механизму, электроны расположены в области делокализованных состояний (область  $C$  на

Рисунке 1.11), а их движение может быть прервано из-за самозахвата. Однако основным фактором, влияющим на величину проводимости, является плотность носителей заряда, с учётом которой уравнение для расчёта проводимости может быть представлено в следующем виде:

$$\sigma \cong \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right), \quad (1.6)$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны, кДж/моль,  $k_B$  – константа Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К),  $T$  – абсолютная температура, К.

В случае проводимости в области средних температур задействован механизм перескока носителей заряда, заключающийся в том, что электроны переходят в возбуждённое состояние с края валентной зоны в локализованные состояния в хвосте, находящиеся в рамках щели. Проводимость может быть рассчитана следующим образом:

$$\sigma \cong \sigma_0 \left[ \frac{-(E_b - E_F + \Delta W_H)}{k_b T} \right], \quad (1.7)$$

где  $E_b$  – энергия хвоста валентной зоны, кДж;  $E_F$  – энергия Ферми, кДж,  $\Delta W_H$  – энергия активации прыжка, кДж.

Перенос заряда осуществляется по прыжковому механизму с переменной дальностью в низкотемпературной области и наблюдается в зоне локализованных состояний вблизи энергии Ферми. Термин «переменная дальность» используется для обозначения диапазона  $R$  (Рисунок 1.11), в котором длина прыжка электронов изменяется с температурой. Н. Моттом было показано, что  $R$  может быть рассчитано по следующему уравнению:

$$R \cong [\alpha k_B T N(E_F)]^{1/4}, \quad (1.8)$$

где  $N(E_F)$  – плотность состояний вблизи центра щели запрещённой зоны,  $\alpha$  – обратная длина локализации. Таким образом, электропроводность в данном случае может быть рассчитана по формуле (1.9):

$$\sigma \approx \exp\left(\frac{-A}{T^{1/4}}\right), \quad (1.9)$$

где  $A = \left[ e^2 / 2(8\pi)^{1/2} \right] v_0 [N(E_F) / \alpha k_B T]^{1/2}$ . Электронная проводимость стёкол может быть так же описана с точки зрения теории поляронов малого радиуса, согласно которой носители заряда, в том числе и электроны, искажают своё окружение на расстояниях вплоть до нескольких атомов. Искажение приводит к понижению энергии носителя заряда, а притяжение может привести к samozaxvату электрона. Движение локализованного электрона можно представить в виде совместного движения электрона и его искажённого окружения, которые и получили название полярона малого радиуса. Е. Девис и Н. Мотт предположили [55], что при переносе заряда поляронами малого радиуса электропроводность может быть рассчитана как:

$$\sigma = \nu c(1-c) \frac{e^2}{Rk_B T} \exp[-2\alpha R] \exp[-W/k_B T], \quad (1.10)$$

где  $c$  и  $(1-c)$  – концентрации иона в двух валентных состояниях,  $\nu$  – фононная частота,  $R$  – расстояние между двумя валентными состояниями ионов (расстояние между донором и акцептором электронов),  $W$  – энергия активации, которая, в свою очередь, может быть рассчитана как  $W = W_H + 1/2W_D$ , где  $W_H$  – это энергия перескока, равная половине энергии связи малых поляронов, а  $W_D$  – энергия искажения (энергия Миллера–Абрахама). Современное понимание плотности состояний в реальных аморфных телах представлено на Рисунке 1.10 (г), где хорошо разрешённые пики локализованных состояний распределены внутри энергетической щели.

### 1.3.2 Ванадий-содержащие стеклообразные материалы

История исследования ванадатных стёкол началась в 1929 г., когда Тамманом впервые было получено стекло системы  $P_2O_5-V_2O_5$ , содержащее около 89 мол. % оксида ванадия [56]. В первое время такие стёкла представляли интерес только благодаря возможности получения материалов с низким содержанием традиционного стеклообразующего оксида в стеклообразном виде. В 1952 г. была представлена первая работа, в которой основное внимание уделялось необычно

высокому для стеклообразных материалов значению электропроводности стекла состава  $15,0\text{BaO}\cdot 31,4\text{TeO}_2\cdot 53,6\text{V}_2\text{O}_5$  [57] и по сей день интерес к ванадатным электрон-проводящим стёклам не угасает.

Электрическая проводимость стекол  $50\text{V}_2\text{O}_5-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{A}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) была исследована в работе [58]. Уменьшение электрической проводимости по мере увеличения концентрации щелочных ионов объяснено переходом структурных ванадатных единиц из квадратных пирамид в тетраэдры, что приводит к исключению большей части ионов ванадия из процесса проводимости, ввиду малой активности тетраэдров в качестве центров перескока. Перенос заряда в стёклах системы  $(60-x)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{TeO}_2-x\text{Sb}_2\text{O}_3$  осуществляется путём неадиабатического перескока поляронов малого радиуса, и проводимость увеличивается при увеличении концентрации оксида ванадия [59]. При термической обработке стекла состава  $40\text{P}_2\text{O}_5\cdot 40\text{V}_2\text{O}_5\cdot 20\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается рост проводимости при комнатной температуре от  $1,4\cdot 10^{-4}$  до  $4,1\cdot 10^{-4}$  См/см при увеличении времени обработки до 4 ч, но дальнейшее увеличение времени обработки приводит к уменьшению электропроводности [60]. В работе [61] показано, что введение  $\text{La}_2\text{O}_3$  в ванадатнофосфатные стекла ведет к незначительному увеличению проводимости. Электропроводность стёкол системы  $x\text{V}_2\text{O}_5-(1-x)\text{SrO}$ , ( $0,5 \leq x \leq 0,8$ ) изучена и проанализирована с точки зрения различных прыжковых моделей [62]. Проводимость стёкол данной системы растёт с увеличением концентрации  $\text{V}_2\text{O}_5$ , перескок поляронов осуществляется по неадиабатическому механизму. В ходе исследования свойств стёкол системы  $x\text{ZnO}-(75-x)\text{V}_2\text{O}_5-25\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x = 10-70$  мол. %) было установлено, что проводимость возрастает с увеличением концентрации оксида ванадия [63]. Для стёкол системы  $x\text{BaO}-(100-x)\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 30, 40$  и  $45$  мол. %) обнаружено, что, несмотря на рентгеноаморфность образцов, в стеклах имеются кристаллические наноструктуры с концентрацией  $\text{V}_2\text{O}_5$  более чем 55 мол. % [64]. Электропроводность таких стекол уменьшается с повышением концентрации оксида бария. Электрохимические свойства стеклообразных и стеклокристаллических материалов системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$  изучены в

[65]. Как стекла, так и стеклокристаллические материалы показали хорошую циклируемость в качестве катода литий-ионного аккумулятора: сохранение ёмкости составляло 66 и 68 % после 100 циклов для стекла и стеклокристаллического материала соответственно. При исследовании стёкол системы  $50\text{TeO}_2-(50-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{K}_2\text{O}$ , где  $x = 0; 2,5; 5; 7,5; 10$  и 15 мол. % обнаружено, что замена  $\text{V}_2\text{O}_5$  на  $\text{K}_2\text{O}$  ведет к появлению максимума на концентрационной зависимости проводимости при  $x = 7,5$  мол. %, связанного с изменением типа переноса с ионного на электронный [66]. Влияние отжига в атмосфере водорода на свойства стекла  $70\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{TeO}_2$  изучено в работе [67]. Стекланные гранулы отжигались при температуре 473 К в течение 1 и 2 часов, наибольшее значение проводимости ( $5,78 \cdot 10^{-5}$  См/см при комнатной температуре) было достигнуто для образца, отожденного в атмосфере водорода в течение 2 часов. Нужно отметить, что это значение проводимости выше, чем полученное в работе [68] для того же состава ( $\sim 3,2 \cdot 10^{-6}$  См/см).

Несмотря на то, что оксид бора является широко распространенным стеклообразователем, обладающие электронной или смешанной ионно-электронной проводимостью ванадатно-боратные стекла исследованы значительно меньше, по сравнению с ванадатно-фосфатными. В работе [69] изучены электрические свойства стекол системы  $x\text{V}_2\text{O}_5-50\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{TeO}_2$  в диапазоне  $x$  от 10 до 50. Стекло с  $x = 40$  имеет проводимость равную  $7,8 \cdot 10^{-4}$  См/см при 310 К, что в 1,5 раза выше проводимости стекла состава  $50\text{V}_2\text{O}_5-50\text{B}_2\text{O}_3$ , дальнейшее уменьшение  $x$  ведет к падению проводимости до  $4,2 \cdot 10^{-9}$  См/см при 310 К для состава  $10\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{TeO}_2$ . При изучении свойств стёкол бинарной системы  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  в широком диапазоне концентраций  $\text{V}_2\text{O}_5$  (до 90 мол. %) обнаружено, что при малых концентрациях оксида ванадия, стекла гигроскопичны, что ведёт к кристаллизации  $\text{B}_2\text{O}_3$ , поэтому в полностью аморфном состоянии удалось получить только образцы, содержащие 80 и 90 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  [70]. Несмотря на то, что электропроводность таких стекол меньше, чем у стёкол двойных систем  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ , её значение достаточно велико и составляет  $\sim 10^{-5}$  См/см при 300 К. В работе [71] были получены стекла системы

$V_2O_5$ – $B_2O_3$  в диапазоне концентраций  $V_2O_5$  от 60 до 90 мол. % и исследовано влияние термообработки на величину их электропроводности. Согласно полученным данным, отжиг стекла состава  $90V_2O_5 \cdot 10B_2O_3$  при 200–300 °С в течение 1 часа увеличивает проводимость с  $6,3 \cdot 10^{-5}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3}$  См/см при комнатной температуре. Исследование электропроводности стёкол системы  $Li_2O$ – $V_2O_5$ – $B_2O_3$  показало, что эти стекла можно рассматривать как двухфазную смесь, содержащую системы  $Li_2O$ – $V_2O_5$  и  $Li_2O$ – $B_2O_3$ , имеющие преимущественно электронную и ионную проводимость соответственно [72]. В стёклах системы  $V_2O_5$ – $SrO$ – $B_2O_3$  увеличение концентрации оксида бора ведет к росту проводимости, в то время как увеличение содержания  $SrO$  наоборот снижает электропроводность. Наибольшее значение проводимости при 350 К в данной системе составляет  $\sim 5,7 \cdot 10^{-5}$  См/см для стекла состава  $84V_2O_5 \cdot 13SrO \cdot 3B_2O_3$  [73]. Среди стёкол системы  $V_2O_5$ – $BaO$ – $B_2O_3$  наибольшее значение проводимости,  $5,68 \cdot 10^{-5}$  См/см при 473 К, показал состав  $16V_2O_5 \cdot 34BaO \cdot 40B_2O_3$  [74]. Исследование свойств стекла состава  $80V_2O_5 \cdot 20LiBO_3$  (мас. %) и его пригодности в качестве катодного материала было проведено в рамках работы [75]. Влияние кристаллизации на свойства стекла состава  $75V_2O_5 \cdot 15B_2O_3 \cdot 10P_2O_5$  изучено в работе [76]: электропроводность при 25 °С была увеличена с  $2,8 \cdot 10^{-8}$  до  $7,5 \cdot 10^{-7}$  См/см путём термообработки при 275 °С в течение 5 ч. Проводимость полученных микроволновым синтезом стёкол системы  $xV_2O_5$ – $20Li_2O$ – $(80-x)[0,6B_2O_3$ – $0,4ZnO]$  ( $10 \leq x \leq 50$ ) меняется нелинейно, что связано с присутствием как переходных металлов, так и щелочных ионов [77]. Характер проводимости меняется с преимущественно ионного на преимущественно электронный с увеличением концентрации  $V_2O_5$ . В работе [78] изучено влияние смешивания оксидов переходных металлов на электрические свойства стёкол системы  $xCo_3O_4$ – $(50-x)V_2O_5$ – $50B_2O_3$  ( $x = 0,05$  до  $0,45$ ); наибольшее значение проводимости составляет  $6 \cdot 10^{-3}$  См/см при комнатной температуре; минимум на концентрационной зависимости проводимости связан со смешанным переходным эффектом.

Ванадатные стёкла не только обладают наивысшей среди оксидных стёкол, содержащих ионы переходных металлов, электропроводностью, но и могут быть получены в широком диапазоне составов, благодаря способности ионов ванадия участвовать в построении сетки стекла. Кроме того, состав ванадиевых стёкол может быть задан таким образом, чтобы он соответствовал составу ванадиевых бронз, обладающих высокой проводимостью, а их характеристики могут быть модифицированы путём направленной кристаллизации [79–81], что значительно расширяет возможности применения таких материалов.

#### **1.4 Применение стеклообразных материалов в химических источниках тока**

Помимо таких областей применения как фотовольтаика и химические газовые сенсоры, электропроводящие стёкла являются перспективными материалами для использования в химических источниках тока. В частности, использование стеклообразных материалов обладает рядом достоинств при создании полностью твердотельных аккумуляторов. Твердотельные источники тока особенно привлекательны для создания крупногабаритных батарей высокой мощности, например, для электротранспорта, благодаря высокой пожаро- и взрывобезопасности. Безопасность таких аккумуляторов достигается, главным образом, за счёт отказа от использования горючего жидкого электролита.

Среди проблем, возникающих при создании таких батарей, можно выделить сложность организации плотного контакта на границе электрод/электролит [82]. Эта проблема может быть решена, если в качестве электродного и/или электролитного материала выступает стекло, поскольку его уникальные свойства позволяют организовать плотный контакт на твердофазной границе, благодаря способности стекла переходить в вязкотекучее состояние и хорошо смачивать твёрдые материалы. Также, в последнее время были обнаружены высокопроводящие литий-ионные твердые электролиты со структурами LISICON [83–86], аргиродита [87], граната [45, 88] и NASICON [89], что позволяет решить и проблему низкой электропроводности. Кроме того, использование твёрдых электролитов позволяет разнообразить формы изделий и расширить окно

электрохимической стабильности, что, в свою очередь, позволяет продлить срок службы изделия и делает возможным использование высоковольтных катодов. Важным преимуществом твёрдых электролитов является и тот факт, что их высокая плотность, являющаяся препятствием для дендритообразования, позволяет использовать металлический литий в качестве материала анода в случаях, когда материал электролита химически стабилен в контакте с металлом литием [90].

Среди стеклообразных твёрдых электролитов можно выделить фосфороксинитрид лития (LIPON) [91, 92]. Тонкоплёночные батареи, где LIPON выступает в качестве материала электролита, а металлический литий – в качестве анодного материала демонстрируют хорошую циклируемость [93, 94]. Несмотря на все вышеописанные достоинства, использование LIPON в объёмном виде ограничено поскольку механическая прочность таких батарей мала, а электрическое сопротивление велико (электропроводность при комнатной температуре составляет  $2 \cdot 10^{-6}$  См/см) [92]. Кроме того, LIPON не является термодинамически устойчивым к металлическому литию, что приводит к формированию слоя продуктов взаимодействия на данной границе. Однако образующийся слой обладает достаточно высокой проводимостью и, следовательно, не является препятствием для использования данного электролита [95]. Стёкла LIPON в настоящее время используются в гибких полностью твердотельных аккумуляторах, разработанных компанией Sony, которые могут быть изготовлены в различных формах и работают при комнатной температуре [96]. Можно отметить также стеклокерамические материалы на основе титано-литиевого фосфата (LISICONa), обладающие высокой проводимостью ( $3,2 \cdot 10^{-3}$  См/см при комнатной температуре для состава  $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ), которая на порядок больше, чем у полностью аморфного аналога [84, 97]. Однако подобные стеклокерамические электролиты обладают низкой влажостойкостью, что существенно ограничивает их применение.

Подробный обзор достижений в области создания твердофазных источников тока представлен в ряде работ [82, 98]. Среди последних работ,

проведённых в данном направлении, можно выделить исследования, в которых в качестве материала электролита используются стеклообразные (преимущественно LIPON) и керамические, обладающие структурой граната ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ), соединения. В работе [99] предложена модель твердотельного аккумулятора  $\text{Li}|\text{LIPON}|\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , представляющего собой тонкоплёночную конструкцию, в которой тонкий слой стекла LIPON был получен методом радиочастотного магнетронного напыления, а плёнка титаната лития – импульсным лазерным осаждением. Авторы отмечают, что между всеми элементами аккумулятора существует хороший контакт, а лимитирующим фактором является не сопротивление на границе  $\text{LIPON}|\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , а литий-ионный транспорт через плёнку  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . В батарее данной конструкции в течение первых пяти циклов при токе  $3,5 \text{ мкА/см}^2$  ( $0,1 \text{ С}$ ) достигалась ёмкость  $33 \text{ мкАч/см}^2$  ( $100 \text{ мАч/г}$ ), что составляет около 58 % от теоретической. При последующем циклировании наблюдается падение ёмкости до  $15 \text{ мкАч/см}^2$  после 15 цикла. Микробатареи с конструкцией  $\text{LiCoO}_2|\text{LIPON}|\text{графен}$  были представлены в работе [100], однако для данной конструкции наблюдалась потеря 80% кулоновской эффективности в течение первого цикла, поэтому создание коммерческих батарей на её основе невозможно без тщательной доработки. Наиболее перспективным является твердотельный тонкоплёночный аккумулятор конструкции  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4|\text{LIPON}|\text{Li}$ , который, согласно представленным в работе [101] данным, выдерживает 10000 циклов заряд/разряд с сохранением 90% ёмкости.

Стекло LIPON может быть использовано не только в качестве самостоятельного электролита, но и в качестве тонкого защитного слоя на границе металлический литий/твёрдый электролит. Так, в работе [102] была предложена следующая конструкция твердофазного источника тока: композитный катод  $\text{LiCoO}_2 + \text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  + многослойные углеродные нанотрубки | электролит  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ , покрытый тонким слоем LIPON | металлический Li. Испытания собранного элемента проводились при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , было проведено 10 циклов, а максимальное значение ёмкости составило  $0,30 \text{ мА см}^{-2}$ .

Как было отмечено выше, ещё одним перспективным для создания полностью твердотельных аккумуляторов электролитом является представитель семейства гранатов – цирконат лантана-лития ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , LLZ), кубическая модификация которого обладает достаточно высокой ионной проводимостью при комнатной температуре ( $\sim 10^{-4}$  См/см [103]). Синтез кубической модификации осложнен необходимостью введения стабилизирующих добавок, что связано с её низкой стабильностью при температурах вблизи комнатной [104]. Тетрагональная модификация цирконата лантана-лития может быть получена более простым твердофазным синтезом, но значения её электропроводности ниже, чем у кубической ( $\sim 10^{-6}$  См/см при комнатной температуре [105]). Кроме того, керамика на её основе обладает недостаточной относительной плотностью, которая в среднем составляет 50–60 % [106], что приводит к проблеме дендритообразования вдоль границ зерён при высоких значениях плотности тока [106–110]. Стоит отметить, что плотность тетрагональной модификации  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  может быть увеличена горячим прессованием при 1050 °С, при этом электропроводность достигает величины  $2,3 \cdot 10^{-5}$  См/см при комнатной температуре [111]. И кубическая, и тетрагональная модификации  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  обладают высокой устойчивостью к металлическому литию [106–112], что было показано, в том числе термодинамическими расчётами [113].

Поскольку LLZ зачастую используется не в тонкопленочном варианте, нерешённой остаётся типичная для твердофазных батарей проблема создания плотного контакта на границе электрод/твёрдый электролит. Среди подходов к решению данной проблемы можно выделить использование легкоплавких добавок как, например, в работе [114], что позволяет улучшить контакт между катодом и электролитом. Распространёнными путями улучшения контакта на твердофазной границе являются напыление катодного материала на подложку электролита [115] и высокотемпературное спекание [112, 116]. Среди минусов прямого высокотемпературного спекания следует отметить возможность взаимодействия материалов электрода и электролитов с образованием трудно проводящих фаз. Для снижения температуры спекания широко используются

различные стеклообразные и органические добавки, которые, кроме того, благоприятно влияют на величину проводимости и плотность полученных образцов [112, 117–120].

В работе [121] был предложен метод уплотнения контакта за счёт протекающего твердофазного взаимодействия между  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и стеклом  $\text{Li}_3\text{VO}_3$ , приводящего к образованию фазы  $\text{Li}_{2,3}\text{C}_{0,7}\text{V}_{0,3}\text{O}_3$  и происходящего по механизму, описанному в [122]. Карбонат лития является примесным продуктом образования цирконата лантана-лития и находится на поверхности зёрен. Установлено, что формирование тонкого слоя фазы  $\text{Li}_{2,3}\text{C}_{0,7}\text{V}_{0,3}\text{O}_3$  не только улучшает контакт между электродом и твёрдым электролитом, но и снижает величину сопротивления, поскольку его проводимость выше электропроводности карбоната лития на несколько порядков величины. Электрохимические испытания полученного источника ( $\text{Li}|\text{LLZ}|\text{LiCoO}_2$ ) показали, что при комнатной температуре источник выдерживает 100 циклов заряда/разряда практически без потери ёмкости, которая составляет 94 мАч/г. В работе [120] была предпринята попытка уменьшить граничное сопротивление между электродным и электролитным материалом путём формирования более развитой поверхности электролита  $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . Кроме того, в качестве адгезивной добавки на границе электрод/электролит было использовано стекло  $\text{Li}_3\text{VO}_3$ . Однако данная батарея не обладает какими-либо выдающимися характеристиками – полное падение ёмкости происходит в ходе первых пяти зарядно-разрядных циклов.

В работе [123] представлена тонкоплёночная батарея, толщина электролита в которой составляет несколько нанометров. Тонкоплёночная электрохимическая ячейка  $\text{Li}|\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}|\text{LiFePO}_4$  была испытана при температуре 60 °С, исследование показало, что данная ячейка обладает ёмкостью 146,2 мАч/г после 100 циклов, что составляет 99,4% от ёмкости второго цикла.

Стеклообразные оксидные материалы могут быть использованы не только в качестве электролитов, но и как электродные материалы. Исследования электрохимических характеристик стёкол, обладающих смешанной электронно-ионной проводимостью, не только с точки зрения величины их

электропроводности, но и в условиях работы батареи начались сравнительно недавно. Одна из первых работ, где исследуется возможность циклирования ячеек со стеклом состава  $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{V}_2\text{O}_5\cdot 25\text{P}_2\text{O}_5$  (+15 мас. % сажи) в качестве катодного материала, относится к 2013 г [124]. Было показано, что стекло выдерживает 15 зарядно-разрядных циклов без каких-либо изменений в его структуре (остаётся аморфным) при работе в диапазоне потенциалов 3-4,5 В и обладает высокой ёмкостью (320 мАч/г). Стёкло состава  $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 20\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{V}_2\text{O}_5$  (+восстановленный оксид графита) также хорошо проявило себя в качестве материала положительного электрода [116]. Данный материал обладает хорошей стабильностью в течение 50 циклов, причём практически не наблюдается потерь ёмкости, которая составляет ~ 300 мАч/г для чистого стекла и ~ 405 мАч/г для композита стекла с восстановленным оксидом графита. Возможность использования стеклокерамик системы  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O}$  в качестве катодных материалов была исследована в [125]; показано, что полная ёмкость стеклокерамических материалов составила 340 Ач/кг, а потеря ёмкости после проведения 40 зарядно-разрядных циклов – 17%. Более детальное исследование процессов кристаллизации и сравнение электрохимических характеристик стеклокерамики и стекла состава  $10,3\text{Li}_2\text{O}\cdot 69,2\text{V}_2\text{O}_5\cdot 10,2\text{P}_2\text{O}_5\cdot 10,3\text{Fe}_2\text{O}_3$  приведено в [65]; показано, что потеря ёмкости после проведения 100 циклов составляет 34% в случае стеклокерамики и 32% в случае стеклообразного материала, ёмкость стеклокерамики и стекла равна 300 и 340 мАч/г соответственно. Электрохимические характеристики стёкол составов  $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$  ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), в которых содержание ионов  $\text{Fe}^{2+}$  было увеличено обработкой стёкол в восстановительной атмосфере, представлены в [126]. Во всех вышеописанных случаях испытания были проведены в ячейках с традиционным жидким электролитом, раствором  $\text{LiPF}_6$  в смеси этилен-карбонат:диметилкарбонат (метил–этилкарбонат).

Таким образом, можно сказать, что оксидные стёкла активно используются для совершенствования характеристик Li-ионных источников тока как в качестве самостоятельных электролитных материалов, так и в качестве специальных

добавок, позволяющих уплотнить контакт на твердофазной границе. Электрохимические свойства стёкол как электродных материалов исследованы значительно меньше, но по результатам уже проведённых исследований можно сделать вывод о большом потенциале стёкол в этом качестве.

### **1.5 Постановка цели и задач исследования**

Как было отмечено в литературном обзоре, стёкла – это материалы, которые не только обладают изотропией свойств, но и являются весьма технологичными, что позволяет значительно разнообразить число форм изготавливаемых изделий. Кроме того, многообразие компонентов, которые могут быть использованы при изготовлении стёкол, даёт возможность создавать для различных применений стёкла, обладающие заданными свойствами. Также стоит отметить, что стёкла могут быть использованы не только как самостоятельный функциональный материал, но и в качестве добавки для улучшения свойств керамических материалов или создания плотного контакта между двумя твёрдыми материалами [8, 46].

В настоящее время детальному исследованию подвергаются электрические свойства стеклообразных материалов. По сравнению с кристаллическими материалами, перенос заряда в стёклах гораздо менее изучен, что делает такие исследования привлекательными с теоретической точки зрения. С другой стороны, возможность варьировать состав стекол в широком диапазоне концентраций компонентов позволяет менять их физико-химические свойства в желаемом направлении. Также стоит отметить возможность получения стёкол, обладающих различными типами проводимости – ионной, электронной или смешанной (ионно-электронной) – в зависимости от их состава [9, 35, 65].

Как было показано при рассмотрении различных теорий ионного переноса заряда в стеклообразных телах, одним из важнейших критериев, определяющих величину электропроводности, является концентрация носителей заряда (Раздел 1.2.1). Введение больших концентраций оксидов щелочных металлов требует правильного подбора типа и соотношения стеклообразующих оксидов, поскольку

ими определяется возможность получить аморфный материал и максимально допустимое количество вводимого оксида-модификатора. Известно, что боратные стёкла имеют широкую область стеклообразования, и это позволяет вводить высокие концентрации оксидов щелочных металлов в состав стекла. В литературном обзоре было показано, что литий-проводящие стёкла являются довольно привлекательными с точки зрения величин электропроводности. Кроме того, боратные стёкла обладают более низкими по сравнению с силикатными и фосфатными стеклообразными материалами температурами получения, а их транспортные свойства гораздо менее исследованы. Благодаря низким температурам плавления, боратные стёкла могут быть использованы и в качестве спекающих добавок для керамических материалов [47, 48]. Стекло, распределяясь в объёме керамики, улучшает контакт между зёрнами, что приводит к увеличению плотности материала и улучшению его характеристик.

Как было отмечено выше, стёкла могут обладать смешанной ионно-электронной электропроводностью. Электронная проводимость в стёклах возникает при введении в их состав оксидов металлов с переменной валентностью и осуществляется за счёт перескока электронов между ионами металлов, находящимися в различных степенях окисления. Согласно проведённому анализу литературы, стекла на основе оксида ванадия,  $V_2O_5$ , обладают достаточно высокой для подобных соединений электропроводностью, порядка  $10^{-5}$  См/см при комнатной температуре. Из этого же обзора следует, что электропроводность ванадатных стекол, как правило, увеличивается с увеличением концентрации оксида ванадия. Тот факт, что оксид ванадия является промежуточным стеклообразователем, т.е. может участвовать в формировании сетки стекла при достижении необходимой концентрации, делает возможным получение стеклообразных ванадий-содержащих материалов в широком диапазоне концентраций оксида ванадия. Важно отметить возможность задавать составы ванадатных стёкол таким образом, чтобы они повторяли составы ванадиевых бронз, обладающих высокой проводимостью. Характеристики таких стёкол могут

быть модифицированы путём направленной кристаллизации [79–81], что значительно расширяет возможности их применения.

Таким образом, *целью* нашей работы стало установление закономерностей изменения физико-химических свойств литий-боратных стёкол и композитов на их основе, обладающих различными типами проводимости (ионной и электронной), в зависимости от состава. Для исследования стеклообразных материалов с униполярной литий-ионной проводимостью была выбрана система  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3-25\text{SiO}_2)$  с  $x > 50$  мол. %. Стёкла со смешанным типом проводимости были получены в системе  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  с  $x > 30$  мол. %.

Для достижения поставленной цели были решены следующие *задачи*:

1. Определение границы области стеклообразования в системах  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3-25\text{SiO}_2)$  и  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ;
2. Установление закономерностей изменения строения сетки стекла в зависимости от концентрации оксида-модификатора ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ );
3. Исследование физико-химических свойств полученных стёкол и установление их взаимосвязи со структурой

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Препаративные методы

#### 2.1.1 Синтез стёкол

Стеклообразные материалы были получены по стандартной методике закаливания расплава. В качестве исходных компонентов для получения стеклообразных материалов в системах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  были использованы карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , х.ч.), борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , х.ч.), оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ , х.ч.) и оксид ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ , х.ч.). Оксид кремния предварительно прокаливали при температуре 1000 °С. Синтез всех стёкол проводился в платиновых тиглях, чтобы избежать взаимодействия расплава с материалом тигля. Плавление реакционной смеси стёкол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  осуществлялось при температуре 1200 °С в течение 1,5 ч, а системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  – при температурах 960–1150 °С и времени выдержки 1–5 ч в зависимости от состава. После выдержки расплав закаливали между двумя предварительно охлаждёнными стальными пластинами. Последующий отжиг был проведён при температуре на 50 °С ниже температуры стеклования ( $T_g$ ), которая определялась для каждого образца методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); после проведения отжига стекло остывало в печи до комнатной температуры. Все стёкла системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  были бесцветными и прозрачными, а стёкла системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  были окрашены в цвета от темно-коричневого до чёрного в зависимости от концентрации оксида ванадия.

#### 2.1.2 Золь-гель синтез $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Синтез твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) тетрагональной модификации был осуществлен с помощью золь-гель (цитрат-нитратного) метода. В качестве исходных реагентов были использованы карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ч.д.а.), оксид лантана ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , х.ч.) и подкисленный раствор нитрата циркониила ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , х.ч.). Оксид лантана был предварительно прокален при 1000 °С в

течение 1 ч до постоянной массы. Исходные реактивы растворяли в азотной кислоте ( $\text{HNO}_3$ , ос.ч.), после чего добавляли растворенную в воде лимонную кислоту ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , х.ч.). Полученный раствор выдерживали при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  до образования прозрачного геля, который затем нагревали до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 5 ч. При последующем нагреве до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  и выдержке в течение 1 ч, органические соединения полностью разлагались и выгорали. Полученную шихту отжигали в атмосфере воздуха в алуновом тигле при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , затем производился отжиг в атмосфере аргона при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , в каждом случае время выдержки составляло 1 ч. Между последними отжигами смесь перетирала в агатовой ступке в течение 0,5 часов. Чтобы оценить полноту протекания синтеза, был применён метод рентгенофазового анализа (РФА).

### **2.1.3 Получение композитных материалов $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – стекло $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$**

Для получения композитов, взятые в соответствующем соотношении, порошки стекла состава  $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  и керамики  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  измельчались и смешивались в шаровой мельнице FRITSCHE с использованием шаров из оксида циркония диаметром 10 мм. Скорость вращения планетарного диска составляла 750 об/мин, время помола – 30 мин, в качестве среды помола был использован этиловый спирт. Полученный после помола порошок спрессовывали в таблетки при давлении 240 МПа, после чего таблетки спекали в засыпке порошка того же состава в атмосфере аргона в течение 1 ч при температурах  $900\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

## **2.2 Физико-химические методы анализа**

### **2.2.1 Рентгенофазовый анализ**

Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для подтверждения аморфности полученных стеклообразных материалов и идентификации фазового

состава керамических и стеклокерамических образцов. РФА был выполнен на дифрактометре D-MAX-2200V (Rigaku, Япония) в медном  $K_{\alpha}$  излучении ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $2\theta = 10\text{--}60^{\circ}$ . В качестве материалов для анализа были использованы порошки, съёмка дифрактограмм проводилась при комнатной температуре. Для идентификации соединений была использована база данных PDF-2 (Release 2008 RDB 2,0804). Рентгенограммы стеклообразных образцов представляли собой гало, на котором отсутствовали пики кристаллических включений.

### 2.2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для определения характеристических температур стеклования и кристаллизации аморфных составов был применён метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения были проведены на калориметре DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия) в интервале температур  $25\text{--}600^{\circ}\text{C}$  со скоростью нагрева  $5$  и  $10^{\circ}/\text{мин}$  для литиевых боросиликатных стёкол и литиевых борованадатных стёкол соответственно. Измерительную ячейку продували аргоном высокой чистоты со скоростью  $30 \text{ мл/мин}$ , измерения проводились в Pt тиглях. Величина погрешности измерений составила  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , полученные данные были обработаны с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus.

### 2.2.3 Газовая пикнометрия

Плотности полученных стеклообразных образцов были определены методом гелиевой пикнометрии. Измерения были проведены с помощью газовой пикнометрической системы AccuPyc II 1340 (Micromeritics, США) с объёмом кюветы  $1 \text{ см}^3$  при комнатной температуре. Кювета была заполнена порошком стекла на  $2/3$ . Для статистической значимости измерения для каждого образца были повторены  $10$  раз, погрешность измерения составляла  $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ . На

основании полученных данных был рассчитан молярный объём ( $V_{\text{мол}}$ ) стёкол по следующей формуле:

$$V_{\text{мол}} = \frac{M}{\rho}, \quad (2.1)$$

где  $\rho$  – плотность образца, г/см<sup>3</sup>,  $M$  – молярная масса стекла, г/моль. Ошибка определения молярного объёма ( $dV$ ) была рассчитана по следующей формуле:

$$dV = V_{\text{мол}} \frac{d\rho}{\rho}, \quad (2.2)$$

где  $d\rho$  – ошибка определения плотности.

#### **2.2.4 Растровая электронная микроскопия**

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) поверхности и сколов образцов проведена с использованием двух сканирующих микроскопов: JSM 5900LV (JEOL, Япония) и MIRA 3 LMU (Tescan, Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 350 с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-MAX 80. Измерения были проведены в режиме вторичных электронов с разрешающей способностью 5 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ.

### **2.3 Спектроскопические методы исследования**

#### **2.2.1 Эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой**

Определение элементного состава исследуемых материалов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США). Общая погрешность определения концентрации элементов не превышала 3 отн. %.

### 2.3.2 Инфракрасная спектроскопия

Исследование структурных особенностей полученных стёкол методом инфракрасной (ИК) спектроскопии было проведено при комнатной температуре в режиме пропускания с разрешением  $0,9 \text{ см}^{-1}$  при 32-х кратном сканировании на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Tensor 27 (Bruker Optic GmbH, Германия). Для проведения измерений были приготовлены таблетки из смеси порошка стекла и KBr в соотношении 1:500 по массе. Для обработки полученных спектров было использовано программное обеспечение Bruker.

### 2.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Строение стёкол было исследовано методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью микроскопа-спектрометра U 1000 (Renishaw, Англия) при комнатной температуре. Длина волны лазера и угол сканирования составляли 514 нм и  $90^\circ$  соответственно. Спектры были записаны на монолитных образцах стекла в диапазоне волновых чисел  $400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ .

### 2.3.4 Метод ядерного магнитного резонанса

Для установления координационных чисел элементов, а также подвижности ионов лития, были проведены исследования методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на спектрометре ЯМР широких линий DD2 NMR 400WB (Agilent Technologies, США) с величиной индукции магнитного поля 9,4 Т. Рабочая частота спектрометра для ядра лития  ${}^7\text{Li}$  составляла 34 МГц, для ядра  ${}^{11}\text{B}$  – 128,34 МГц, для ядра  ${}^{51}\text{V}$  – 22 МГц.

### 2.3.5 Электронный парамагнитный резонанс

Для определения концентрации ионов ванадия  $V^{4+}$  в стёклах системы  $Li_2O-B_2O_3-V_2O_5$  был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). ЭПР спектры были получены на спектрометре CMS 8400 (ADANI, Беларусь). Измерения были проведены при комнатной температуре в диапазоне значений магнитного поля 0,1–7 Т. Количество ионов  $V^{4+}$  было оценено по площади, закрываемой ЭПР спектром и полученной путём двойного интегрирования исходного спектра после вычитания базовой линии [127, 128]. Результирующая площадь спектра пропорциональна количеству ионов  $V^{4+}$ , поскольку в данном случае только этот тип ионов обладает ненулевым спином (1/2). Константа пропорциональности была определена с использованием  $CrCl_3$  в качестве эталонного образца. С использованием программного обеспечения EPR CMD 40, из полученных данных были определены величины  $g$ -фактора.

## 2.4 Электрохимические методы

### 2.4.1 Импедансная спектроскопия

Общее электрическое сопротивление образцов измеряли методом импедансной спектроскопии в двухэлектродной ячейке с серебряными токоотводами на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT302N. Измерения были проведены на переменном токе в диапазоне частот 1– $10^5$  Гц. Температурный диапазон измерения составил 25–300 °С для стёкол системы  $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$  и 25–190 °С для стёкол системы  $Li_2O-B_2O_3-V_2O_5$ , выбор температурного диапазона обусловлен величиной температуры стеклования образцов. Полученные результаты были обработаны с использованием программного обеспечения NOVA 8.1. Для обеспечения достоверности результатов, измерения были проведены в трёх параллелях для каждого состава. В качестве необратимых электродов на торцы образцов либо наносили подогретую до 80 °С (для обеспечения равномерного распределения по поверхности образца) галлий-

серебряную пасту, либо напыляли слой платины толщиной 50 нм методом электровакуумного напыления, используя напылитель Q150T ES (Quorum technologies, Великобритания).

Величины электрического сопротивления, определённые по результатам измерений, пересчитывали в величину удельной электропроводности ( $\sigma$ ) с учётом геометрических параметров образца:

$$\sigma = \frac{l}{SR}, \quad (2.3)$$

где  $l$  – толщина образца, см;  $S$  – площадь нанесённых на образец электродов, см<sup>2</sup>;  $R$  – электрическое сопротивление образца, Ом. Величина ошибки определения электропроводности была рассчитана по следующей формуле:

$$d\sigma = \frac{\sigma \cdot dR}{R}, \quad (2.4)$$

где  $dR$  – ошибка измерения электрического сопротивления образца, полученная в результате обработки годографов импеданса. Площадь электродов определяли путём анализа фотографий сканированных поверхностей. Образец сканировали на фоне миллиметровой бумаги, после чего в графическом редакторе Paint поверхность образца была окрашена в один цвет, а четыре клетки миллиметровой бумаги – в другой. Отношение числа пикселей этих двух цветов (с учетом количества закрасенных клеток) является площадью нанесенного электрода в мм<sup>2</sup>. Количество пикселей определенного цвета находили с помощью утилиты, написанной Расковаловым А. А.

Поскольку температурные зависимости электропроводности в координатах  $\ln(\sigma T)$  от обратной температуры ( $1000/T$ ) линейны, энергия активации электропроводности ( $E_a$ ) может быть рассчитана следующим образом:

$$E_a = -bR, \quad (2.6)$$

где  $b$  – угловой коэффициент линейной зависимости,  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж·Моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>). Величина углового коэффициента была

получена путём обработки зависимости электропроводности в соответствующих координатах методом наименьших квадратов.

#### 2.4.2 Импульсный гальваностатический метод

Импульсный гальваностатический метод был использован для определения электронного вклада в общую электропроводность стёкол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ . Данный метод основан на измерении падения напряжения после отключения тока, подаваемого на ячейку. Поскольку омические потери (IR) исчезают сразу после выключения тока, сопротивление может быть рассчитано как падение напряжения, отнесённого к величине тока, приложенного к образцу. Детальное описание методики представлено в ряде работ [129–131]. Измерения проводились по двухэлектродной схеме с использованием потенциостата-гальваностата-импедансометра Элинс Р-5Х (Россия) в интервале температур 25–190 °С. В качестве блокирующих электродов на торцевые стороны образцов был напылён слой платины. Точность измерения тока составляла 0,1 нА.

#### 2.4.3 Гальваностатическая хронопотенциометрия

Для исследования возможности интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в полученные электродные материалы системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  была проведена серия циклов заряд/разряд с использованием метода гальваностатической потенциометрии. Эксперимент был проведён на электрохимической ячейке  $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5|\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}|\text{GaAg}$ , подробное описание получения плотного контакта между стеклом и твёрдым электролитом приведено в [132]. Из-за различной способности катодного и анодного материалов к интеркаляции/деинтеркаляции лития, а так же возникновения перенапряжений, разряд и заряд электрохимической ячейки были проведены токами 1 и 50 мкА соответственно. С учётом площади электродов плотности тока составили 2,6 и  $120 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ , соответственно.

### 3 Стёкла системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$

#### 3.1 Аттестация и термические свойства

Стёкла системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  с  $x = 50-67,5$  мол. % были получены закаливанием расплава на воздухе. Выбор системы осуществлялся на основании данных работы [41], где было показано, что наилучшей проводимостью обладают составы, в которых мольное соотношение оксидов  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  составляет 3:1. Согласно Рисунку 3.1, материалы, полученные в вышеуказанном интервале концентраций  $\text{Li}_2\text{O}$ , являются аморфными. При достижении значения  $x = 70$  мол. % на рентгенограмме отчётливо видны пики, указывающие на частичную кристаллизацию стекла.

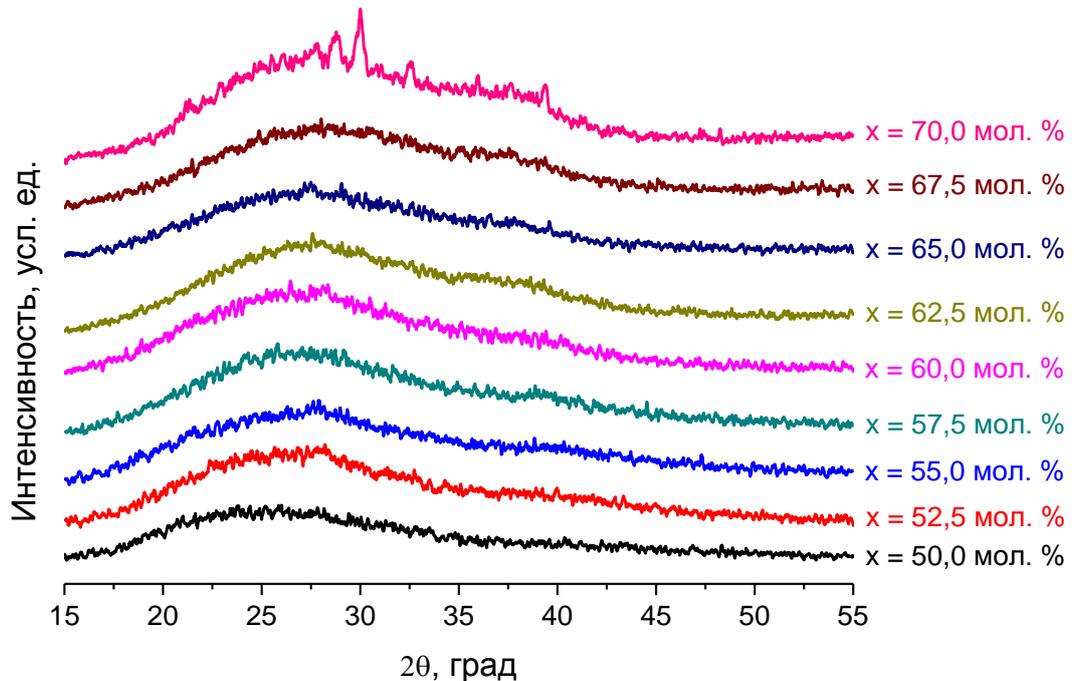


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ .

Для установления точного химического состава полученных стёкол был применён метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Согласно полученным результатам, номинальный и полученный в результате химического анализа составы хорошо совпадают (Таблица 3.1). Погрешность определения состава составляет 2–3 %.

Таблица 3.1 – Номинальные и определённые методом АЭС составы стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3\cdot 25\text{SiO}_2)$

$x$ , мол. %		$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
50	номинальный	50,0	37,5	12,5
	АЭС	50,0	38,4	11,6
55	номинальный	55,0	33,8	11,2
	АЭС	53,7	35,9	10,4
60	номинальный	60,0	30,0	10,0
	АЭС	61,3	30,3	8,4
65	номинальный	65,0	26,3	8,8
	АЭС	65,4	27,2	7,4
67,5	номинальный	67,5	24,4	8,1
	АЭС	66,9	26,0	7,1

На кривых ДСК, представленных на Рисунке 3.2, в области температур 284–403 °С наблюдается перегиб, соответствующий процессу стеклования, и один или два (в случае  $x = 67,5$ ) экзотермических пика, указывающих на протекание процесса кристаллизации в стекле. Увеличение концентрации оксида лития приводит к снижению температур стеклования и кристаллизации стекла (Таблица 3.2), что связано с ролью оксида лития в стекле.

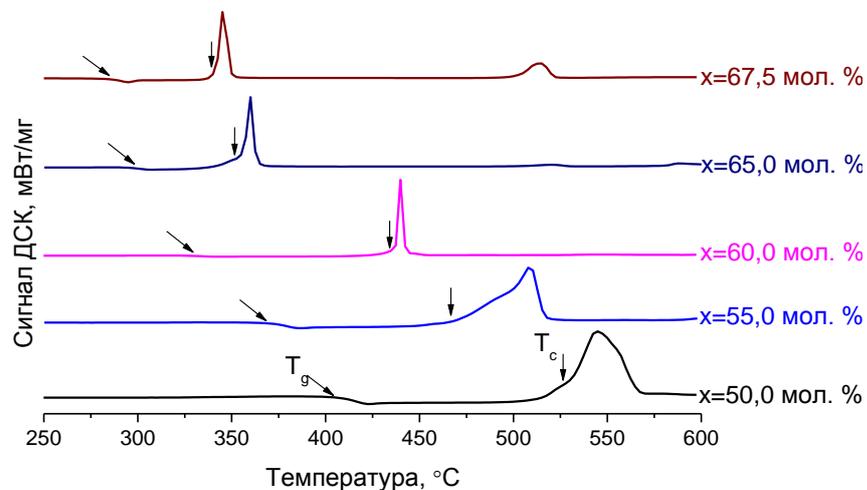


Рисунок 3.2 – ДСК кривые стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3\cdot 25\text{SiO}_2)$ , полученные со скоростью 10 К/мин.

Таблица 3.2 – Значения температур стеклования ( $T_g$ ) и кристаллизации ( $T_c$ ) и термической стабильности ( $T_c - T_g$ ) стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O} - (100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ . Погрешность определения  $T_g$  и  $T_c$  составляет  $\pm 1$  °С, погрешность определения ( $T_g - T_c$ ) составляет  $\pm 2$  °С.

$x$ , мол. %	$T_g$ , °С	$T_c$ , °С	$T_c - T_g$ , °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{\text{мол.}}$ , см <sup>3</sup> /моль
50,0	404	527	124	$2,326 \pm 0,007$	$20,90 \pm 0,06$
52,5	390	474	84	$2,310 \pm 0,004$	$20,69 \pm 0,04$
55,0	370	465	95	$2,300 \pm 0,003$	$20,33 \pm 0,04$
57,5	344	449	105	$2,260 \pm 0,002$	$20,41 \pm 0,02$
60,0	326	434	108	$2,227 \pm 0,002$	$20,13 \pm 0,02$
62,5	294	365	71	$2,178 \pm 0,001$	$19,92 \pm 0,01$
65,0	293	352	59	$2,194 \pm 0,004$	$19,61 \pm 0,04$
67,5	285	342 490	61	$2,173 \pm 0,010$	$19,36 \pm 0,09$

Известно, что оксид лития относится к модифицирующим оксидам и не принимает участия в формировании сетки стекла, а занимает позиции вблизи немостиковых поляризованных атомов кислорода, что приводит к уменьшению средней длины связанных фрагментов сетки. Такое разрыхление сетки приводит к увеличению подвижности молекул относительно друг друга, что, в свою очередь, приводит к снижению характеристических температур, т.к. необходимо затратить меньше энергии на перестройку молекул, необходимую для образования кристаллической фазы. Как видно из данных, представленных в Таблице 3.2, увеличение концентрации оксида лития в стёклах приводит к снижению его термической устойчивости (разницы между температурой стеклования и кристаллизации), что, по всей видимости, связано с высокой кристаллизующей способностью оксида лития. Следует отметить, что на концентрационной зависимости температур стеклования и кристаллизации полученных стёкол наблюдается разрыв в точке  $x = 62,5$  мол. % (Рисунок 3.3), что может быть связано с какими-либо структурными изменениями, происходящими в стеклах по мере увеличения концентрации оксида лития.

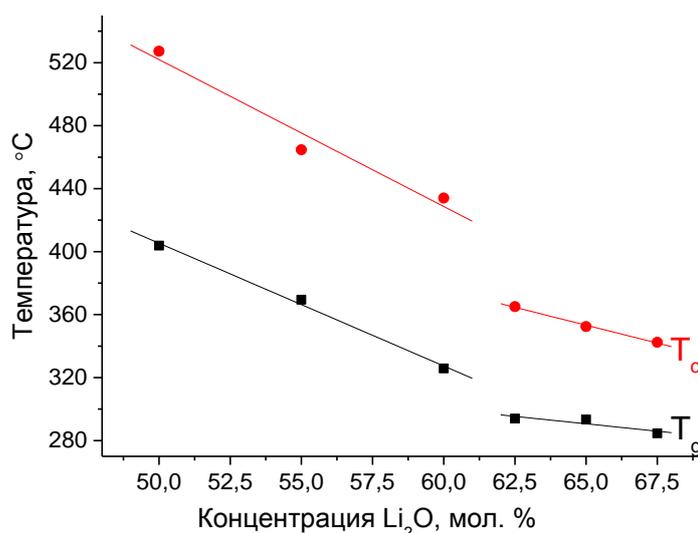


Рисунок 3.3 – Концентрационная зависимость температур стеклования и кристаллизации стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ .

Наличие двух пиков кристаллизации у стекла состава  $67,5\text{Li}_2\text{O} \cdot 24,4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8,1\text{SiO}_2$  (Рисунок 3.2), вероятно, связано с тем, что увеличение концентрации оксида лития в стекле создаёт возможность для образования нескольких фаз, обладающих различными температурами кристаллизации. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа (Рисунок 3.4), согласно которым в системе может происходить образование таких фаз, как  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$  и  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

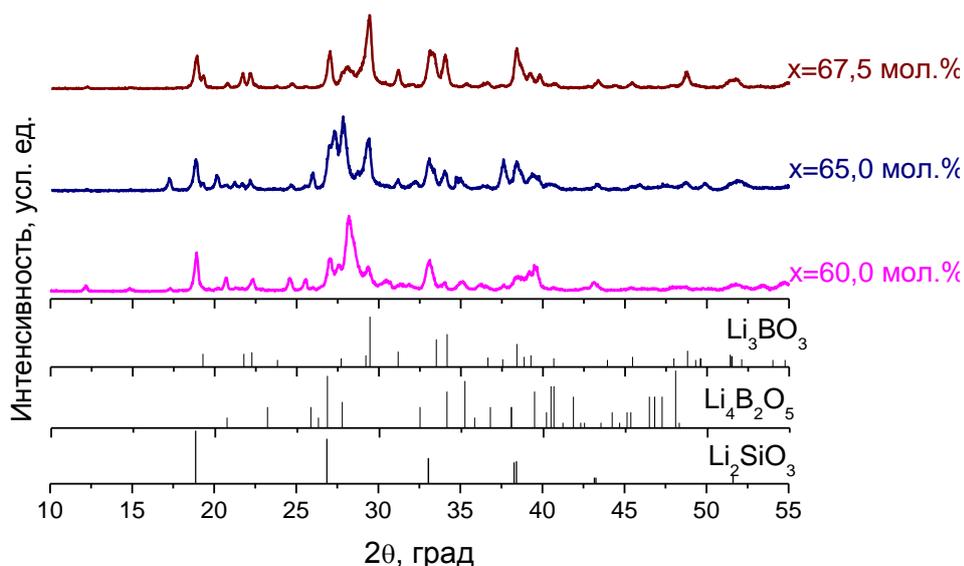


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  после кристаллизации при температуре  $T_c + 50$  °C.

### 3.2 Структурные особенности литиевых кремниевоборатных стёкол

На концентрационных зависимостях плотности и молярного объёма (Рисунок 3.5) видно, что изменение этих параметров носит нелинейный характер: при концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  равной 62,5 мол. %, т.е. в точке, где наблюдается разрыв на концентрационных зависимостях характеристических температур, на обеих зависимостях наблюдаются перегибы (Раздел 3.1). Такое поведение физико-химических свойств в данной точке может свидетельствовать о происходящих в стекле структурных изменениях. Так, например, уменьшение молярного объёма может быть связано с изменением расстояния между формирующими сетку стекла атомами, ввиду образования новых структурных единиц [18], например, при замещении структурных единиц  $[\text{BO}_3]$  группами  $[\text{BO}_4]$ .

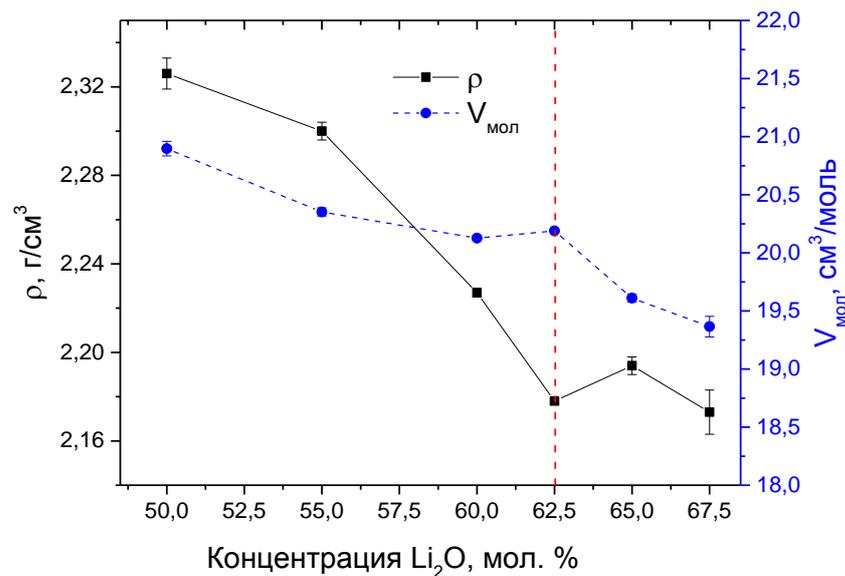
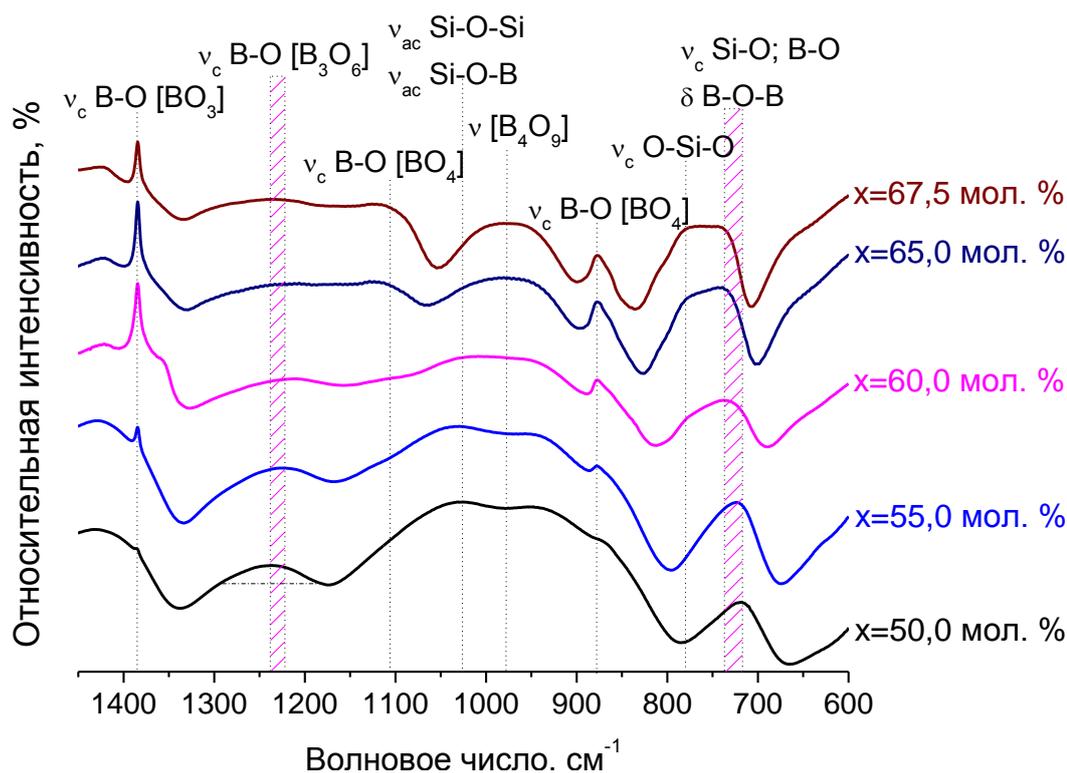


Рисунок 3.5 – Концентрационные зависимости плотности и молярного объёма стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2)$  при комнатной температуре.

Для более детального исследования процессов изменения структуры стёкол был привлечён метод инфракрасной спектроскопии, полученные данные представлены на Рисунке 3.6. В Таблице 3.3 приведена расшифровка полученных спектров, проведённая на основании имеющихся литературных данных. Из Рисунка 3.6 видно, что интенсивность пика при  $1385 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего

валентным колебаниям связи В–О в структурных единицах  $[\text{BO}_3]$ , называемых борными треугольниками, значительно зависит от состава стекла. Так, интенсивность данного пика возрастает вплоть до концентрации оксида лития равной 65 мол. %, при дальнейшем увеличении концентрации оксида лития происходит уменьшение интенсивности. Такое поведение, вероятнее всего, связано с проявлением борной аномалии, заключающейся в переходе бора из тройной координации в четверную и обратно при увеличении концентрации оксида щелочного металла [133]. В рассматриваемой системе интенсивность пика при  $1385\text{ см}^{-1}$  уменьшается при концентрации оксида лития равной 65 мол. %, в то время как интенсивность пиков при  $1106$  и  $878\text{ см}^{-1}$ , соответствующих симметричным валентным колебаниям связи В–О в структурных группах  $[\text{BO}_4]$ , и пика при  $946\text{ см}^{-1}$ , соответствующего колебаниям единиц  $[\text{BO}_4]$ , увеличивается.



$\nu_c$  и  $\nu_{ac}$  – симметричные и асимметричные валентные колебания,  $\delta$  – деформационные колебания.

Рисунок 3.6 – ИК спектры стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ .

В то же время появляется полоса в области 1238–1222 и пик при 978  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным симметричным колебаниям связи B–O[BO<sub>3</sub>] в борксолевых кольцах [B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>] и колебаниям диборатных групп [B<sub>4</sub>O<sub>9</sub>] соответственно, что связано с дальнейшим увеличением концентрации оксида щелочного металла в стекле и, как следствие, появлением большего количества атомов кислорода, принимающих участие в построении сетки стекла.

Таблица 3.3 – Основные частотные колебания стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  по данным метода ИК-спектроскопии.

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Тип колебания	Источник
1385	$\nu_c$ B–O в [BO <sub>3</sub> ]	[134, 135]
1238–1222	$\nu_c$ B–O[BO <sub>3</sub> ] в [B <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ]	[134, 136]
1106	$\nu_c$ B–O в [BO <sub>4</sub> ]	[135]
1026	$\nu_{ac}$ Si–O(Si) и Si–O(B)	[135, 137]
978	[B <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ]	[136]
878	$\nu_c$ B–O в [BO <sub>4</sub> ]	[139, 136]
780	$\nu_c$ O–Si–O	[138]
737–717	$\nu_c$ Si–O и B–O, $\delta$ B–O–B	[135, 138]

Ранее было отмечено, что характеристические температуры и плотность стёкол исследуемой системы изменяются нелинейно в зависимости от состава, что проявляется в виде наличия разрывов (изломов) на их концентрационных зависимостях. Было предположено, что такое поведение может быть связано с изменением структурных единиц, формирующих сетку стекла. Это предположение подтверждается данными ИК-спектроскопии, согласно которым структура стёкол претерпевает значительные изменения ввиду изменения координационного состояния атомов бора и, как следствие, смены типа формирующих стёкла структурных единиц.

### 3.3 Транспортные свойства

Значения электропроводности были рассчитаны по данным импедансной спектроскопии, формула (2.2). На Рисунке 3.7 представлены типичные годографы импеданса, полученные для стёкол разных составов при комнатной температуре (Рисунок 3.7 (а)) и для стекла, содержащего 60 мол. % оксида лития при различных температурах (Рисунок 3.7 (б)).

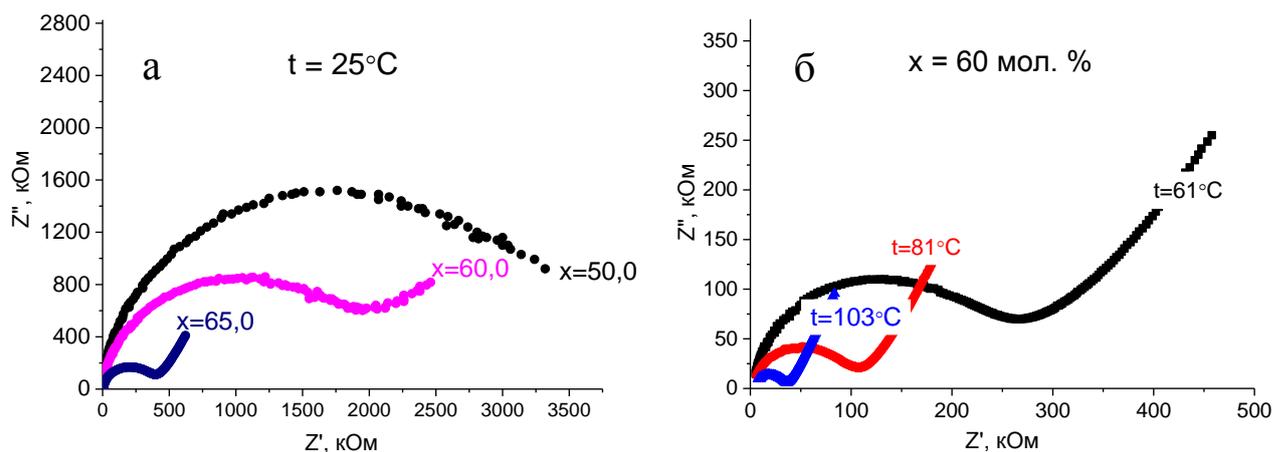


Рисунок 3.7 – Годографы импеданса стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  с различным содержанием оксида лития (а) при температуре  $25^\circ\text{C}$  и с  $x = 60$  мол. % при различных температурах (б).

Температурные зависимости электрической проводимости стёкол в координатах Аррениуса носят прямолинейный характер (Рисунок 3.8), что указывает на то, что ионная проводимость носит активационный характер [139]. Как видно из Рисунка 3.8, угол наклона данных прямых почти не изменяется, следовательно, величина энергии активации остаётся почти постоянной. Рассчитанные по уравнению (2.6) величины энергии активации близки для большинства составов и находятся в диапазоне 48–54 кДж/моль.

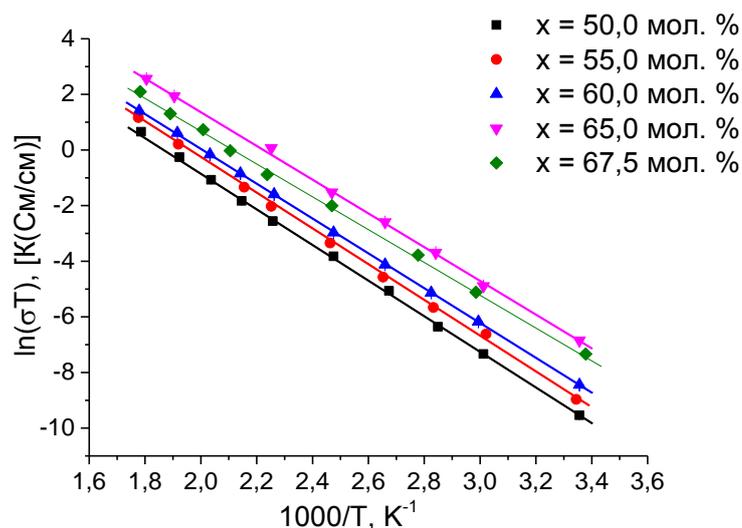


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости проводимости стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  в координатах Аррениуса.

На Рисунке 3.9 представлены концентрационные зависимости энергии активации и электропроводности стёкол при комнатной температуре. Значения энергии активации и проводимости при различных температурах для всех исследованных составов представлены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Величины электропроводности ( $\sigma$ ) стёкол системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  при различных температурах и энергия активации ( $E_{\text{акт}}$ ), рассчитанная в диапазоне температур 20–280°C.

$x$ , мол. %	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	$\sigma(25\text{ °C}) \cdot$ $10^7$ , См/см	$\sigma(100\text{ °C}) \cdot$ $10^5$ , См/см	$\sigma(200\text{ °C}) \cdot 10^3$ , См/см
50,0	$54,0 \pm 0,5$	$2,5 \pm 1,0$	$1,7 \pm 0,6$	$4,3 \pm 1,3$
52,5	$53,2 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,8$	$2,0 \pm 0,5$	$4,9 \pm 1,0$
55,0	$53,0 \pm 0,6$	$4,3 \pm 1,8$	$2,1 \pm 0,8$	$6,4 \pm 2,1$
57,5	$52,6 \pm 0,5$	$5,6 \pm 2,0$	$2,4 \pm 0,8$	$8,7 \pm 2,5$
60,0	$52,1 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,3$	$11,0 \pm 0,1$
62,5	$51,8 \pm 0,6$	$9,2 \pm 3,3$	$4,5 \pm 0,2$	$12,0 \pm 4,0$
<b>65,0</b>	<b><math>50,4 \pm 0,6</math></b>	<b><math>36,0 \pm 9,4</math></b>	<b><math>20,0 \pm 0,5</math></b>	<b><math>71,0 \pm 15,0</math></b>
67,5	$48,6 \pm 0,6$	$22,0 \pm 9,1$	$9,2 \pm 0,3$	$21,0 \pm 6,7$
70,0	$50,7 \pm 0,4$	$15,0 \pm 4,1$	$5,9 \pm 0,1$	$15,0 \pm 3,4$

Из Рисунка 3.9 видно, что энергия активации процесса переноса катионов  $\text{Li}^+$  уменьшается во всём исследованном концентрационном ряду. Стоит отметить нетипичное поведение энергии активации: обычно уменьшение энергии активации сопровождается ростом электропроводности и наоборот, однако, в данном случае энергия активации продолжает падать даже после прохождения максимума проводимости при 65 мол. % оксида лития. В данном случае уменьшение проводимости может быть результатом образования небольшого количества кристаллических фаз, блокирующих пути миграции катионов лития и не идентифицируемых методом РФА, при этом основной перенос идёт по стеклообразной фазе, поэтому сохраняется низкая энергия активации.

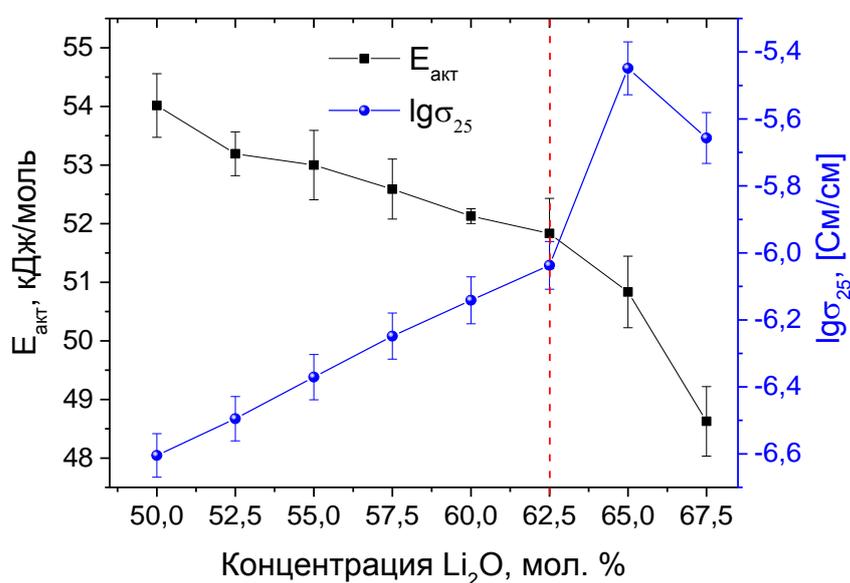


Рисунок 3.9 – Концентрационные зависимости энергии активации и проводимости при комнатной температуре стёкол  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$

После достижения концентрации оксида лития 62,5 мол. % (Рисунок 3.9) электропроводность резко увеличивается, и стекло, содержащее 65 мол. % оксида лития, обладает максимальной литий-ионной электропроводностью, величина которой составляет  $3,6 \cdot 10^{-6}$  См/см при комнатной температуре. Согласно данным ИК-спектроскопии, максимальная интенсивность пика, соответствующего симметричным валентным колебаниям связей В–О в треугольниках  $[\text{BO}_3]$ , наблюдается для состава с  $x = 65$  мол. %. Известно, что появление структурных

групп  $[\text{BO}_3]$  приводит к увеличению числа немостиковых атомов кислорода, что, в свою очередь, способствует увеличению электропроводности, поскольку перескок катионов осуществляется между немостиковыми атомами кислорода [140]. При дальнейшем увеличении концентрации оксида лития до 67,5 мол. % наблюдается некоторое уменьшение проводимости, что может быть связано с такими факторами, как затруднённость перескока катионов  $\text{Li}^+$  ввиду их высокой концентрации и, как следствие, полной занятостью позиций для перескока, либо с образованием следовых количеств кристаллической фазы, блокирующей проводимость. Кроме того, согласно данным ИК-спектроскопии (Рисунок 3.6), увеличение концентрации оксида лития приводит к образованию сложных структурных групп таких, как  $[\text{B}_3\text{O}_6]$  и  $[\text{B}_4\text{O}_9]$ . Количество борных треугольников снижается и, следовательно, число немостиковых атомов кислорода уменьшается. Стоит отметить, что образование сложных структурных групп может привести к увеличению расстояния между немостиковыми атомами кислорода и снижению проводимости.

### Заключение по главе 3

Стёкла системы  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  были получены в диапазоне  $x$  от 50 до 67,5 мол. % традиционным методом закаливания расплава. Было установлено, что физико-химические свойства системы претерпевают резкое изменение при концентрации оксида лития равной 62,5 мол. %, что связано со структурными изменениями, происходящими в изученных стёклах. Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что изменения структуры вызваны явлением борной аномалии, заключающемся, в данном случае, переходом бора из тройной координации в четверную. Электропроводность данной системы проходит через максимум и достигает значения  $3,6 \cdot 10^{-6}$  См/см при комнатной температуре при концентрации оксида лития 65,0 мол. %.

Результаты исследований представлены в статье в рецензируемом научном журнале из списка рекомендованных ВАК (Saetova N. S. The influence of lithium

oxide concentration on the transport properties of glasses in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system / N. S. Saetova, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, N. I. Kadyrova // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2016. – V. 443. – P. 75–81), а также четырёх тезисах докладов.

#### 4 Композитные материалы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - 65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$

Как было отмечено ранее, цирконат лантана-лития ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , LLZ) существует в двух модификациях: кубической и тетрагональной. Кубическая модификация LLZ обладает большими значениями проводимости при низких (25–200 °С) температурах, однако в области средних температур (200–300 °С) проводимость обеих модификаций сопоставима. Одним из путей улучшения электропроводности керамических материалов является введение небольших добавок стекла, что снижает зернограничное сопротивление материала. Основное внимание исследователей направлено на улучшение свойств кубической модификации керамики LLZ [46–48, 141], крайне ограниченное число работ посвящено оптимизации режима синтеза и транспортных свойств LLZ тетрагональной модификации путём создания композита стекло–LLZ. Ряд работ в данном направлении был проведён коллективом ИВТЭ УрО РАН [142–144]. В качестве спекающей добавки использовались стекла состава  $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  [142],  $40,2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5,7\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 54,1\text{SiO}_2$  [143] и  $\text{LiPO}_3$  [144]. Показано, что введение стекла позволяет увеличить относительную плотность керамики по сравнению с LLZ тетрагональной модификации, полученным без спекающей добавки, а также увеличить электропроводность образцов. Например, для композита LLZ–стекло  $40,2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5,7\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 54,1\text{SiO}_2$  проводимость возросла с  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  См/см при 25 °С для исходного LLZ и композита, содержащего 5 мас. % стекла, соответственно.

В данной главе представлено исследование влияния стекла состава  $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  на свойства композитных материалов на основе цирконата лантана-лития тетрагональной модификации. Данный состав был выбран на основании результатов исследования системы  $x\text{Li}_2\text{O} - (100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$  (см. Главу 3) как имеющий наиболее высокую электропроводность.

#### 4.1 Влияние температуры спекания на свойства композитных материалов

На первом этапе работы было необходимо подобрать подходящую температуру спекания, при которой достигается максимальная плотность получаемого материала. Поэтому композиты состава LLZ – 1 мас. %  $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$  (далее LBS) были получены при различных температурах спекания в интервале 900–1150 °С. На Рисунке 4.1 представлены дифрактограммы полученных материалов после их отжига при различных температурах. Из рисунка видно, что рефлексы всех дифрактограмм соответствуют однофазному  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  тетрагональной модификации.

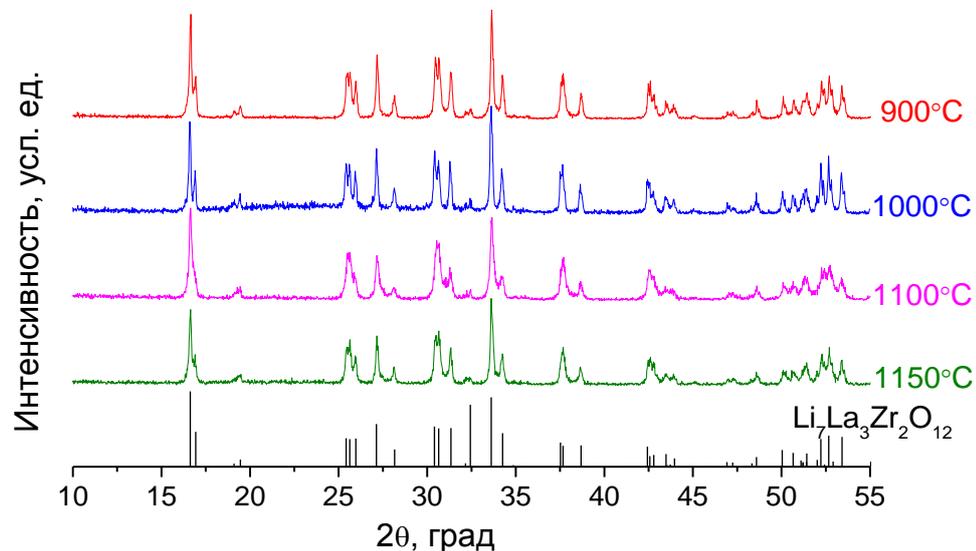


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы композитов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  – 1 мас.% ( $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ ), полученных при различных температурах спекания.

Штрих-рентгенограмма построена по данным [105].

Повышение температуры спекания образцов оказывает существенное влияние на их плотность: она увеличивается с 54 до 68 % от теоретической при увеличении температуры с 900 до 1150 °С.

Для определения сопротивления полученных при разных температурах композитных материалов был использован метод импедансной спектроскопии. На Рисунке 4.2 изображены температурные зависимости общей проводимости в

координатах Аррениуса, которые представляют собой прямые во всём исследованном интервале температур. Энергия активация электропроводности композитов, рассчитанная по наклону Аррениусовских температурных зависимостей, изменяется незначительно в пределах погрешности и равна  $61 \pm 1$  кДж/моль. Основываясь на данных по величинам электропроводности композитов с добавкой стекла 1 мас. %, а также на значениях плотностей изученных образцов, для получения композитов с различным содержанием LBS была выбрана температура 1150 °С.

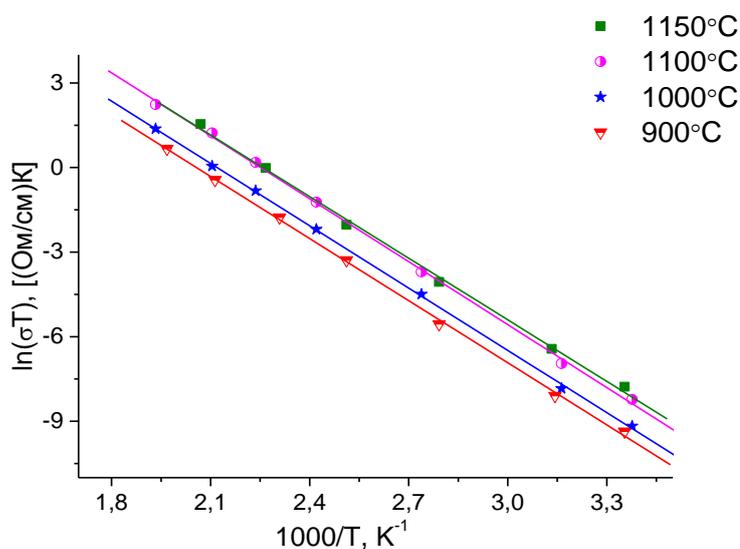


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса для композитов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - 1 \text{ мас.}\%$  ( $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ), спечённых при различных температурах

#### 4.2 Аттестация композитных материалов $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$

На Рисунке 4.3 представлены дифрактограммы композитов LLZ – xLBS ( $x = 1-10 \text{ мас.}\%$ ) после их обжига при температуре 1150 °С. Из рисунка видно, что на дифрактограммах отсутствуют какие-либо пики, соответствующие фазам, отличным от  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  тетрагональной модификации.

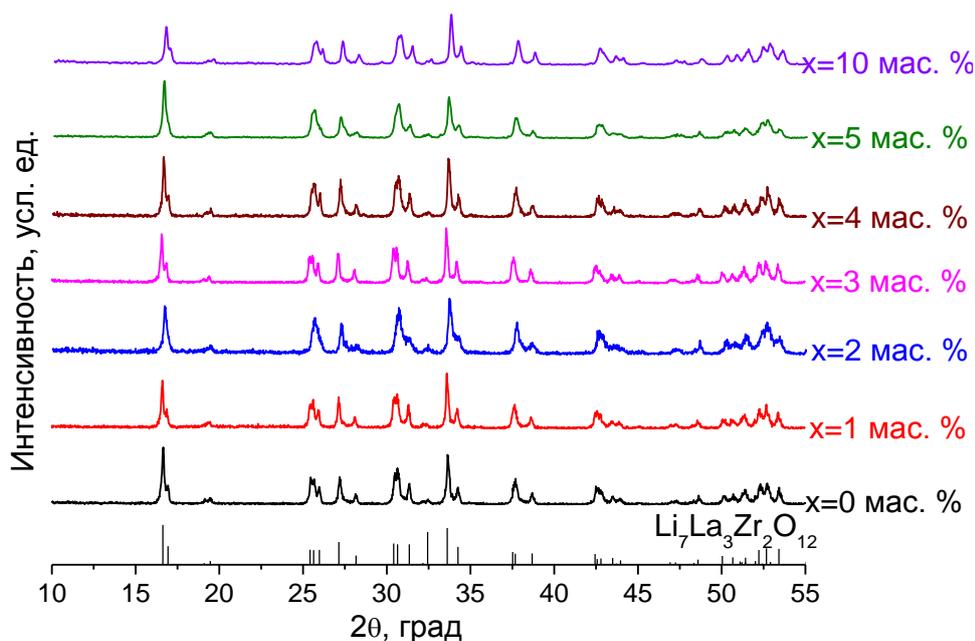


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы композитов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$ , отожженных при  $1150^\circ\text{C}$ . Штрих-рентгенограмма LLZ построена по данным [105].

Как было отмечено в Главе 3, стекло состава  $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  при кристаллизации образует следующие фазы:  $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Рефлексы данных соединений перекрываются с рефлексами тетрагонального LLZ, поэтому на основании данных рентгенофазового анализа нельзя сделать заключение о наличии продуктов взаимодействия в образцах, особенно в случаях, когда их концентрации малы.

С целью определения наличия незакристаллизовавшегося стекла в составе полученных композитов, для ряда образцов была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия. На Рисунке 4.4 представлены ДСК кривые, снятые для образцов с содержанием стекла 3, 5 и 10 мас. %. На кривой композита с 3 мас. % стекла, можно увидеть характерный перегиб, соответствующий процессу стеклования и экзотермические пики, указывающие на прохождение процессов кристаллизации. Это говорит о том, что стекло, входящее в состав композита, не закристаллизовалось, либо закристаллизовалось не полностью. На ДСК кривых для образцов с  $x = 5$  и  $10$  не наблюдается каких-либо эффектов, соответствующих

характерным для стекла процессам и, следовательно, можно сделать вывод о полной кристаллизации стекла в композитах данных составов.

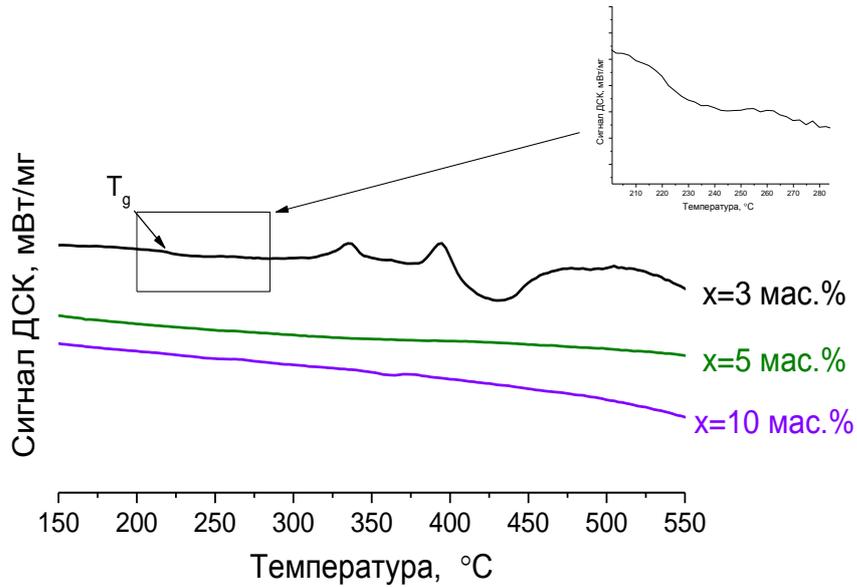


Рисунок 4.4 – ДСК кривые композитов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$

Поскольку спекание композитов проводится при температурах, превышающих температуру плавления стекла, возможно протекание взаимодействия между расплавом стекла и зёрнами LLZ. Для проверки этого предположения был применён метод рамановской спектроскопии, так как известно, что он весьма чувствителен к окружению атомов, и на спектрах можно заметить изменения структуры, выражающееся в сдвигах частот колебаний тех или иных связей.

На спектре стекла состава  $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  (Рисунок 4.5) наблюдаются полосы при 95, 768, 839 и 928  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса при 768  $\text{cm}^{-1}$  соответствует колебаниям борных треугольников и тетраэдров [145], что говорит о присутствии бора в стекле как в тройной, так и четверной координациях [8, 146]. Полосы при 928 и 839  $\text{cm}^{-1}$  связаны с колебаниями боратных групп  $[\text{BO}_3]$  и диборатных  $[\text{B}_2\text{O}_5]$  структурных единиц, что хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии, представленными в Главе 3.

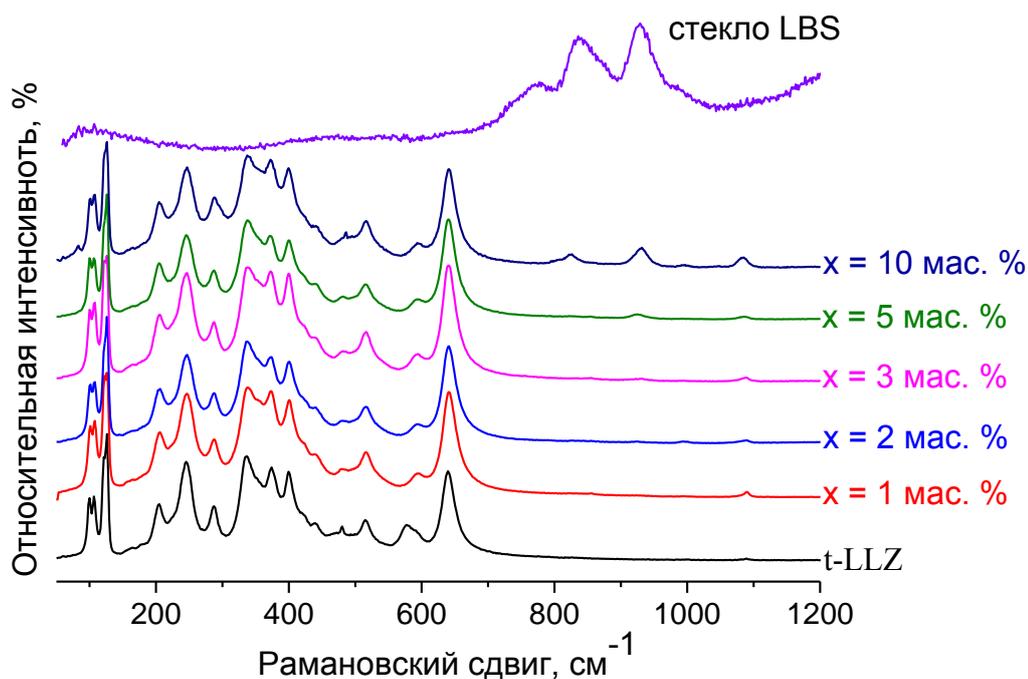


Рисунок 4.5 – Спектры комбинационного рассеяния композитов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$

Согласно полученным данным, на спектрах комбинационного рассеяния не наблюдается никаких сдвигов или перераспределения интенсивности колебаний, что указывает на отсутствие изменений в структуре тетрагонального  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  [149]. Видно, что на спектрах как чистого LLZ, так и композитов, наблюдается пик при  $1090 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующий на спектре стекла. Согласно литературным данным, этот пик связан с валентными колебаниями карбоксильных групп в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , который является примесью при получении цирконата лантана-лития [147, 148]. Однако на спектрах можно наблюдать эволюцию этого пика по мере увеличения добавки стекла: пик уширяется и его интенсивность возрастает. По-видимому, происходит перекрытие колебаний карбоксильной группы керамики и диборатных групп стекла [150]; отсутствие этого пика на спектре чистого стекла может быть обусловлено перегруппировкой атомов во время высокотемпературного обжига при получении композитов. Появляющиеся при  $x > 3$  полосы при  $840$  и  $930 \text{ см}^{-1}$ , соответствуют колебаниям боратных групп в стекле, и их интенсивность возрастает по мере увеличения концентрации стекла в композите.

Для оценки влияния концентрации спекающей добавки на плотность полученных композитов теоретическая плотность ( $\rho$ ) полученных образцов была рассчитана как плотность двухфазной системы:

$$\rho = \varphi_1 \rho_1 + (1 - \varphi_1) \rho_2, \quad (4.1)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности стекла (2,19 г/см<sup>3</sup>, Глава 3) и LLZ (5,11 г см<sup>-3</sup> [45]), соответственно, а  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – их объёмные доли. Объёмные доли ( $\varphi$ ) были рассчитаны из заданных массовых долей ( $\omega$ ) по уравнению (4.2):

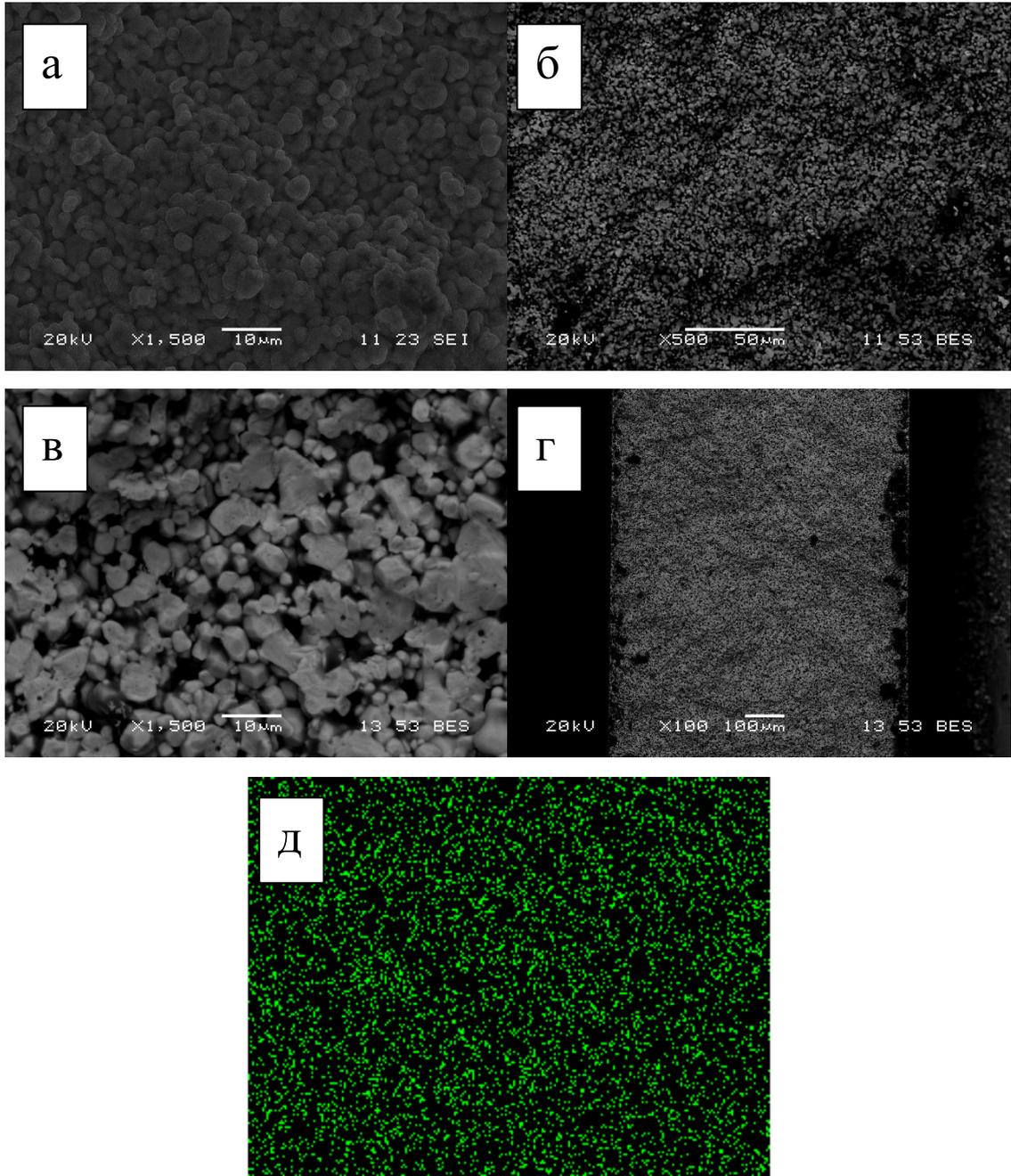
$$\varphi_1 = \frac{\omega_1 \cdot \rho_2}{\rho_1 + \omega_1 \cdot \rho_2 - \omega_1 \cdot \rho_1}, \quad (4.2)$$

Значения рассчитанной по формуле (4.2) теоретической плотности и отношения экспериментально измеренной плотности к теоретической (относительная плотность) приведены в Таблице 4.1. Видно, что увеличение концентрации стеклообразной добавки приводит к монотонному увеличению относительной плотности композитных образцов.

Таблица 4.1 – Плотность композитов системы  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$

Концентрация добавки, мас. %	Теоретическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, %
0	5,11	54,0
1	5,03	68,0
2	4,97	69,2
3	4,91	70,5
4	4,84	71,2
5	4,78	71,7
7,5	4,62	73,5
10	4,50	77,1

Согласно полученным с помощью растровой электронной микроскопии данным, представленным на Рисунке 4.6, добавка стекла равномерно распределена по объёму полученных композитов.



Рисунке 4.6 – Микрофотографии скола композитов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$  с  $x = 1$  (а, б) и 5 (в, г) и распределение атомов Si в объёме композита (д).

### 4.3 Транспортные свойства композитов системы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$

Электропроводность композиционных электролитов рассчитана из данных, полученных с помощью импедансной спектроскопии. На Рисунке 4.7 представлены годографы импеданса для ряда составов, полученных в системе LLZ – LBS, при температурах 25 и 100 °С.

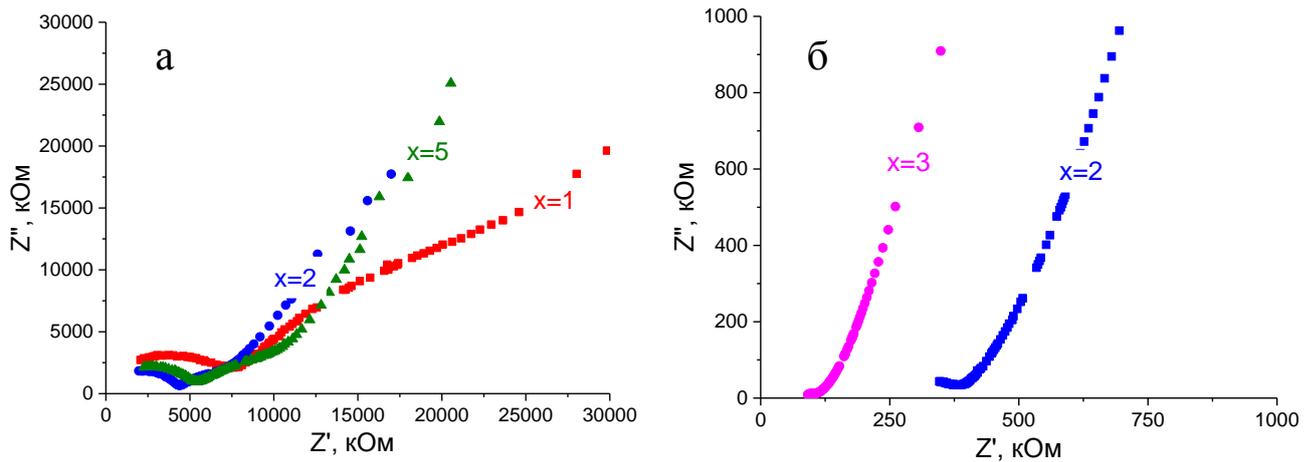


Рисунок 4.7 – Годографы импеданса для композитов системы  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$  при температуре 25 °С (а) и 100 °С (б)

На Рисунке 4.8 изображены температурные зависимости общей проводимости в координатах Аррениуса. В исследованном температурном интервале электропроводность изменяется линейно с изменением температуры. Стоит отметить, что наблюдается изменение угла наклона, что свидетельствует об изменении (в данном случае уменьшении) энергии активации проводимости по мере увеличения количества добавки стекла. Это может быть связано с тем, что стекло, создавая плотный контакт между зёрнами керамики LLZ, способствует облегчению процесса переноса заряда и, как следствие, энергия активации снижается. Кроме того, собственная энергия активации процесса проводимости для вводимого стекла составляет 50,4 кДж/моль (Раздел 3.3), что меньше значения энергии активации LLZ (62,5 кДж/моль).

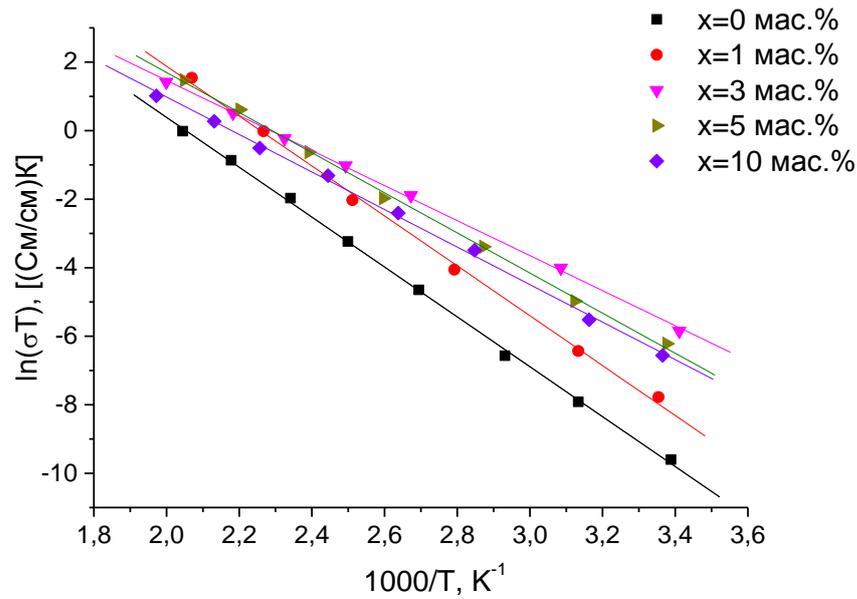


Рисунок 4.8 – Температурные зависимости электропроводности композитов системы  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$  в координатах Аррениуса

На Рисунке 4.9 (а) представлены концентрационные зависимости энергии активации проводимости и логарифма электропроводности при комнатной температуре композитов системы LLZ – xLBS. Стоит отметить, что энергия активации не меняется при введении 1 мас.% стекла, затем уменьшается до значения  $42,5 \pm 0,5$  кДж/моль для состава  $x = 3$ , имеющего наибольшую величину проводимости при комнатной температуре. Для образцов с бóльшим содержанием стекла ( $x > 5$ ) энергия активации и электропроводность изменяются незначительно. Электропроводность композитов проходит через максимум при  $x = 3$  мас. %, после чего монотонно и незначительно снижается с ростом концентрации стекла в композите. Такое поведение электропроводности, по-видимому, связано с тем, что распределение добавки стекла по границам зерён керамики LLZ облегчает процесс переноса заряда. При дальнейшем увеличении концентрации добавки происходит кристаллизация стекла (см. Рисунок 4.4), что снижает величину электропроводности. С ростом температуры происходит сглаживание максимума на концентрационных зависимостях электропроводности, Рисунок 4.9 (б).

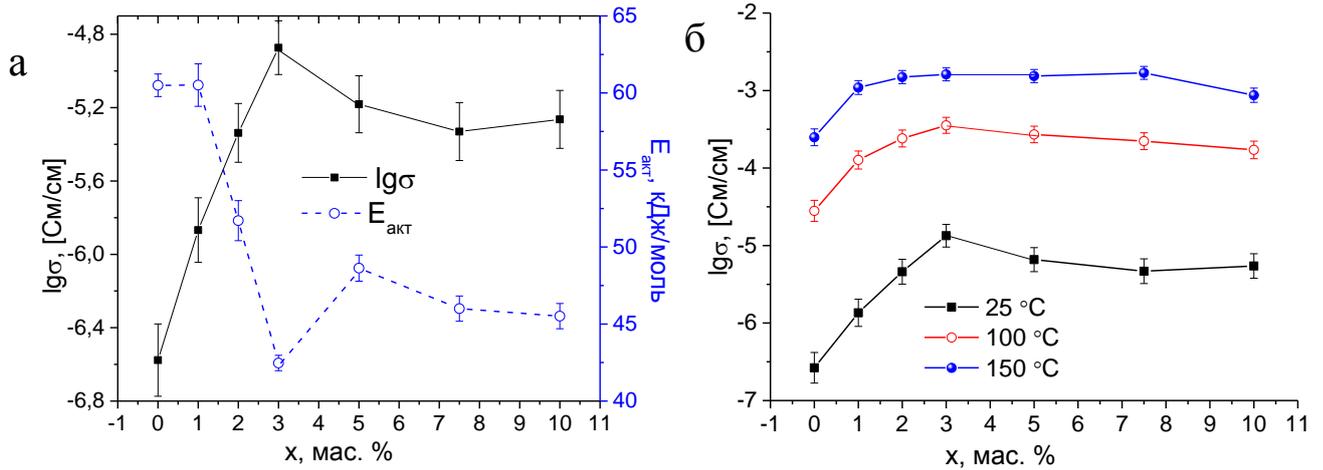


Рисунок 4.9 – Концентрационные зависимости энергии активации и проводимости при комнатной температуре (а) и концентрационные зависимости электропроводности при разных температурах (б) композитов системы  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$ .

В Таблице 4.2 приведены данные по электропроводности, полученных для композитов на основе тетрагональной модификации  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  с добавками стекла различных составов. Как видно из представленных данных, полученные в этой работе композитные материалы обладают величиной электропроводности сопоставимой с лучшей среди подобных композитных материалов.

Таблица 4.2 – Сравнение электропроводности композитных материалов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (тетрагональная модификация) – стекло. Электропроводность тетрагональной модификации LLZ составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  См/см при комнатной температуре.

Композит	$\sigma_{25}$ , См/см	$\rho_s$ , г/см <sup>3</sup>	$E_a$ , кДж/моль	Источник
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + 5$ мас. % $\text{LiPO}_3$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	3,4	$48,9 \pm 0,8$	[144]
<b><math>\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + 3</math> мас. % <math>65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2</math></b>	<b><math>1,5 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b>3,5</b>	<b><math>42,5 \pm 0,5</math></b>	<b>Эта работа</b>
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + 5$ мас. % $40,2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5,7\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 54,1\text{SiO}_2$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,2	$37,5 \pm 0,5$	[143]

### Заключение по главе 4

В ходе работы получены композитные электролиты в системе тетрагональный  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  – стекло  $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$  ( $1 \leq x \leq 10$ , мас. %). Оптимальный режим получения образцов был подобран путём спекания при различных температурах композита, содержащего 1 мас. % LBS. Согласно данным по плотности и электропроводности, оптимальной температурой спекания композитов данной системы является  $1150^\circ\text{C}$ . С помощью введения стекла  $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$  удалось увеличить плотность керамики  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  на 22%, не прибегая к горячему прессованию. Введение стекла сопровождается увеличением проводимости композита LLZ –  $x\text{LBS}$  относительно керамики LLZ, максимум достигается для состава с  $x = 3$ , после чего следует уменьшение электропроводности, а для составов с  $x > 5$  мол. % изменение проводимости находится в пределах погрешности. Увеличение электропроводности может быть связано с тем, что добавленное стекло, по данным ДСК, не было закристаллизовано в ходе спекания образцов (для составов с  $x \leq 3$  мас.%). При большем введении стекла происходит его частичная или полная кристаллизация в образце, что приводит к некоторому снижению общей проводимости. Введение стекла LBS в количестве 3 мас. % позволяет на два порядка увеличить электропроводность тетрагонального  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  с  $5\cdot 10^{-7}$  до  $1,5\cdot 10^{-5}$  См/см при  $25^\circ\text{C}$ .

Результаты исследований представлены в статье в рецензируемом журнале, входящем в список рекомендованных ВАК (Ирина Е. А. Composite electrolytes  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ –glassy  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  / Е. А. Ирина, А. А. Raskovalov, N. S. Saetova, B. D. Antonov, O. G. Reznitskikh // Solid State Ionics. – 2016. – V. 296. – P. 26–30), и тезисах докладов.

## 5 Стёкла системы $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$

### 5.1 Аттестация и термические свойства

Стёкла системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  с  $x = 30-47,5$  мол. % были получены методом закаливания расплава между стальными пластинами. На Рисунке 5.1 представлены рентгенограммы, согласно которым, все составы в указанном диапазоне концентраций находятся в аморфном состоянии, а спонтанная кристаллизация при закалке начинается при  $x > 47,5$  мол. %.

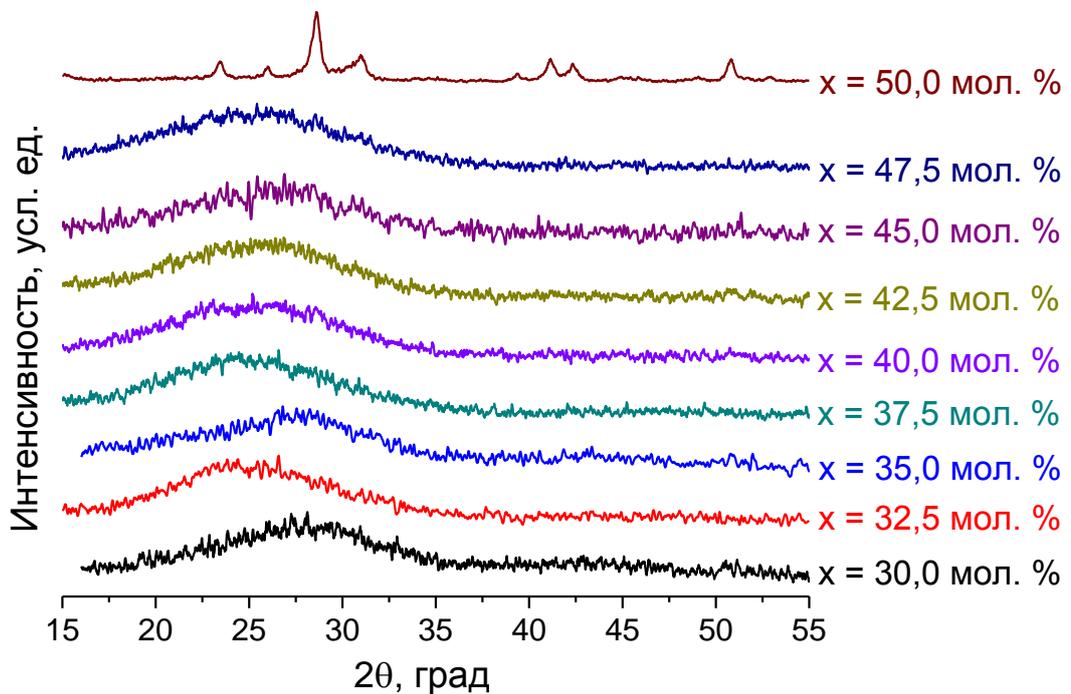


Рисунок 5.1 – Дифрактограммы стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$

Для проверки соответствия реального состава полученных стёкол заданному, был проведён химический анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии (Таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Номинальные и определённые методом АЭС составы стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$

$x$ , мол. %		$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$
30,0	номинальный	30,0	40,0	30,0
	АЭС	31,2	40,6	28,2
35,0	номинальный	30,0	35,0	35,0
	АЭС	30,7	34,5	34,8
40,0	номинальный	30,0	30,0	40,0
	АЭС	31,5	30,9	37,6
45,0	номинальный	30,0	25,0	45,0
	АЭС	30,2	24,5	45,3
47,5	номинальный	30,0	22,5	47,5
	АЭС	32,1	20,4	47,5

На кривых ДСК, представленных на Рисунке 5.2, в интервале температур 184–210 °С наблюдается перегиб, соответствующий процессу стеклования, и экзотермические пики, соответствующие процессу кристаллизации.

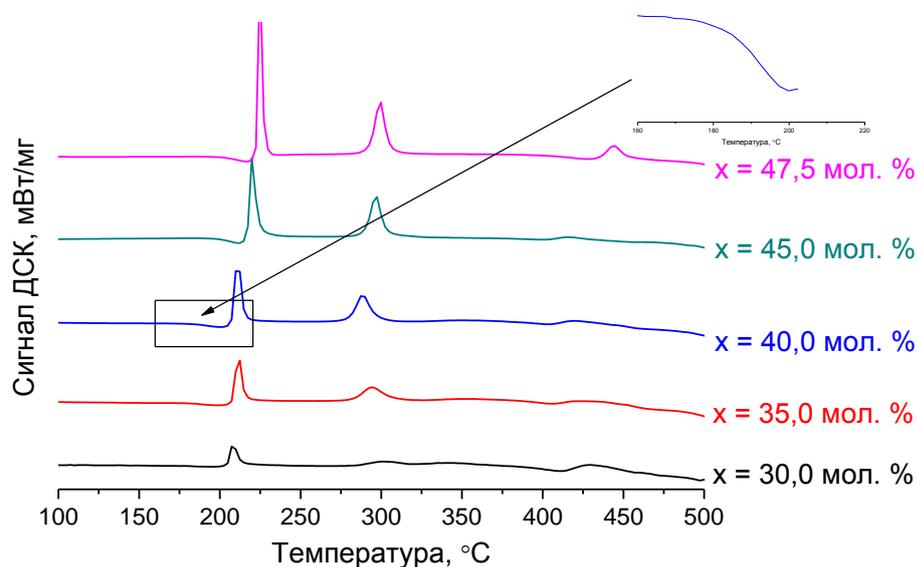


Рисунок 5.2 – ДСК кривые некоторых образцов стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ , полученные при скорости нагрева 10 К/мин.

В Таблице 5.2 представлены данные о температурах стеклования и кристаллизации, а так же термической стабильности полученных стёкол. Как

видно из представленных в таблице данных, характеристические температуры стеклования имеют тенденцию к увеличению по мере роста концентрации оксида ванадия, в то время как температура кристаллизации ( $T_{cl}$ ) изменяется незначительно.

Таблица 5.2 Температуры стеклования ( $T_g$ ) и кристаллизации ( $T_{cl}$  и  $T_{c2}$ ), а также термическая стабильность полученных стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ . Погрешность определения  $T_g$ ,  $T_{cl}$  и  $T_{c2}$  составляет  $\pm 1$  °С, погрешность определения ( $T_{cl}-T_g$ ) –  $\pm 2$  °С.

$x$ , мол. %	$T_g$ , °С	$T_{cl}$ , °С	$T_{c2}$ , °С	$T_{cl}-T_g$ , °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{\text{моль}}$ , см <sup>3</sup> /моль
30,0	184	215	–	31	$2,552 \pm 0,004$	$35,80 \pm 0,06$
32,5	189	215	–	26	$2,58 \pm 0,05^*$	$36,4 \pm 0,1^*$
35,0	188	211	294	23	$2,620 \pm 0,004$	$37,01 \pm 0,06$
37,5	193	214	300	21	$2,64 \pm 0,05^*$	$37,7 \pm 0,1^*$
40,0	194	213	291	19	$2,663 \pm 0,006$	$38,53 \pm 0,08$
42,5	199	216	290	17	$2,70 \pm 0,05^*$	$38,9 \pm 0,1^*$
45,0	202	217	296	15	$2,747 \pm 0,007$	$39,4 \pm 0,1$
47,5	210	223	299	14	$2,751 \pm 0,008$	$40,36 \pm 0,11$

\*Значения плотности и мольного объёма, полученные путём экстраполяции линейной зависимости в координатах  $\rho$  от  $C_{V2O5}$ .

В ряде работ [23, 150] температуры стеклования снижаются по мере увеличения концентрации оксида ванадия. Это связано с замещением прочных О–В–О связей слабыми О–V–О связями, что ведёт к снижению величины активационного барьера для перестройки структуры [23]. Известно также, что концентрация оксида щелочного металла оказывает влияние на характеристические температуры: увеличение концентрации оксида щелочного металла приводит, как правило, к смещению температуры стеклования в низкотемпературную область, что связано с разрывами в сетке стекла, вызванными щелочными ионами (см. Главу 3). В данном случае концентрация оксида лития остаётся постоянной, поэтому её влияние на изменение характеристических температур можно исключить. При высоких концентрациях

$V_2O_5$  является стеклообразующим оксидом и участвует в формировании сетки стекла, образуя единицы  $[VO_4]$ , являющиеся структурными аналогами фосфатных тетраэдрических группировок, и/или  $[VO_6]$  группы [151]. В последнем случае может происходить уплотнение сетки стекла за счёт увеличения её связанности и, как следствие, наблюдается смещение температур стеклования и кристаллизации в высокотемпературную область. Помимо увеличения характеристических температур исследованных стёкол, следует обратить внимание на уменьшение термической стабильности стёкол. Как известно, термическая стабильность стёкол характеризует их способность оставаться в стеклообразном состоянии при температурах выше температуры стеклования: чем меньше полученная разница температур, тем более склонно к девитрификации стекло, и тем большие скорости охлаждения нужны для его получения [152].

Как было отмечено выше, оксид ванадия проявляет как стеклообразующие, так и модифицирующие свойства в зависимости от его концентрации. Было показано, что оксид ванадия ведёт себя как стеклообразователь при высоких его концентрациях [27]. В работе [153] было предположено, что ионы ванадия могут формировать бор-кислород-ванадиевые структуры внутри сетки стекла, причём оксид ванадия выступает в качестве модификатора. Поэтому можно предположить, что в данном случае оксид ванадия выступает одновременно как стеклообразователь, так и модификатор и его поведение подобно описанному в работе [74] и поведению оксида алюминия в [9].

## **5.2 Структурные особенности стёкол системы $30Li_2O-(70-x)V_2O_3-xV_2O_5$**

В Таблице 5.2 представлены значения плотности и молярного объема стёкол системы  $30Li_2O-(70-x)V_2O_3-xV_2O_5$ . Из Рисунка 5.3 видно, что эти параметры линейно увеличиваются с ростом концентрации оксида ванадия. Несмотря на обратную связь между плотностью и молярным объёмом (см. уравнение (2.1)), имеет место симбатное их изменение. Это говорит о том, что увеличение молярной массы влияет на значение плотности больше, чем изменение

межатомного расстояния и увеличение молярного объема. Линейный вид концентрационных зависимостей плотности и молярного объема может быть результатом постепенного изменения концентрации структурных единиц стекла. Полученные концентрационные зависимости молярного объема и плотности были обработаны линейной регрессией  $y = A + Bx$  (где  $x$  – молярная доля  $V_2O_5$ ) с корреляционным коэффициентом 0,9969 и 0,9929 соответственно (Рисунок 5.3). Полученные для плотности регрессионные коэффициенты  $A$  и  $B$  равны  $2,20 \pm 0,01$  и  $1,17 \pm 0,04$  г см<sup>-3</sup>, соответственно. Значения  $A$  и  $B$  для молярного объема составляют  $28,1 \pm 0,2$  и  $25,5 \pm 0,6$  см<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> соответственно.

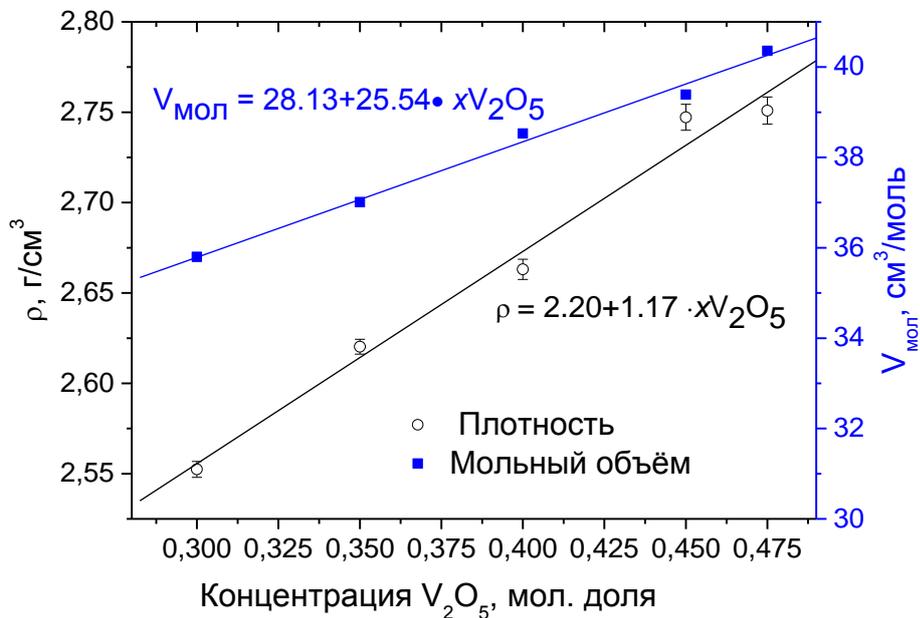


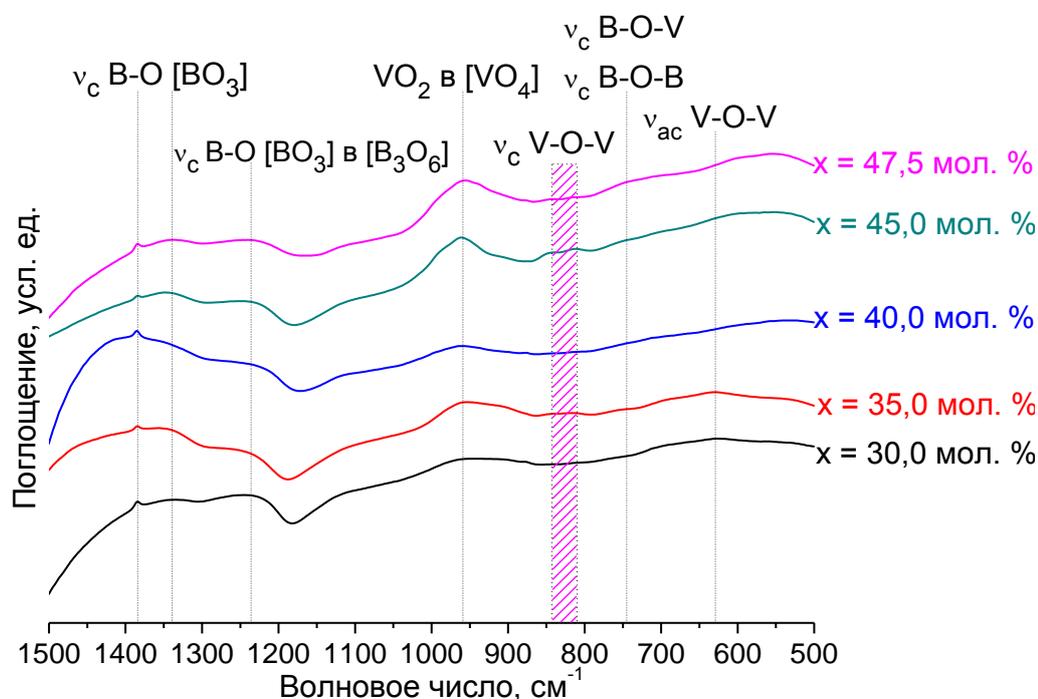
Рисунок 5.3 – Концентрационные зависимости плотности и молярного объема стёкол системы  $30Li_2O-(70-x)V_2O_3-xV_2O_5$  при комнатной температуре.

Инфракрасные спектры полученных стекол представлены на Рисунке 5.4. В Таблице 5.3 перечислены колебания обнаруженных структурных групп и связей со ссылками на использованные для расшифровки спектров литературные источники.

Таблица 5.3 – Валентные колебания в стёклах системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  согласно данным ИК-спектроскопии.

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Тип колебания	Источник
1384, 1339	$\nu_c$ B–O в $[\text{BO}_3]$	[27, 134, 135]
1236	$\nu_c$ B–O $[\text{BO}_3]$ в $[\text{B}_3\text{O}_6]$	[136]
959	$\text{VO}_2$ в $[\text{VO}_4]$	[25, 26, 62, 74]
846, 811	$\nu_c$ V–O–V	[27, 155, 156]
629	$\nu_{ac}$ V–O–V	[153, 155]

Как видно из Рисунка 5.4 интенсивность пиков при 1384, 1339 и 1236  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих симметричным колебаниям связей B–O [27, 134, 135] в структурных единицах  $[\text{BO}_3]$ , изменяется незначительно.



$\nu_c$  и  $\nu_{ac}$  – симметричные и ассиметричные валентные колебания.

Рисунок 5.4 – ИК спектры стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ .

Интересно отметить, что, несмотря на распространённость явления борной аномалии в литий-боратных стеклах, в исследуемых стеклах её не наблюдалось. Помимо данных ИК-спектроскопии, представленных выше, это также подтверждается отсутствием изломов на концентрационной зависимости плотности стёкол, которые обычно указывают на изменение типа формирующих

сетку стекла группировок [8, 154]. Интенсивность пика при  $959\text{ см}^{-1}$ , соответствующего валентным колебаниям  $\text{VO}_2$  в группах  $[\text{VO}_4]$ , резко увеличивается при концентрации оксида ванадия более 45,0 мол. %. Два небольших пика при  $846$  и  $811\text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям связей  $\text{V-O-V}$ , появляются в стёклах с концентрацией оксида ванадия больше 45 мол. %. Широкий пик при  $629\text{--}506\text{ см}^{-1}$  соответствует ассиметричным валентным колебаниям связи  $\text{V-O-V}$  и появляется на спектрах составов с содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$  45,0 и 47,5 мол. %. Эти изменения в ИК спектрах, вероятно, являются результатом встраивания тетраэдров  $\text{VO}_4$  в матрицу стекла, в результате чего происходит постепенная замена плоских структурных единиц  $[\text{BO}_3]$  трехмерными тетраэдрами  $[\text{VO}_4]$ . С этим связано и постепенное увеличение температур стеклования и кристаллизации и плотности, что было отмечено ранее. Поскольку замена борных структур на ванадатные происходит равномерно при изменении состава, на концентрационных зависимостях вышеотмеченных свойств не наблюдается каких-либо перегибов и изломов.

Методом изучения строения стеклообразных материалов, комплиментарным методу инфракрасной спектроскопии, является спектроскопия комбинационного рассеяния. На Рисунке 5.5 представлены КР спектры некоторых стёкол, полученных в системе  $30\text{Li}_2\text{O}\text{--}(70\text{-}x)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}x\text{V}_2\text{O}_5$ , которые хорошо согласуются с результатами, полученными методом ИК-спектроскопии. Расшифровка КР-спектров с указанием использованных литературных источников представлена в Таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Основные частотные колебания стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}\text{--}(70\text{-}x)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}x\text{V}_2\text{O}_5$  согласно данным КР-спектроскопии.

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Тип колебания	Источник
985	$[\text{BO}_3]$ и $[\text{B}_2\text{O}_5]$	[157, 158]
768	$[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ группы	[159]
692	$[\text{VO}_5]$	[160]
504–532	$[\text{B}_4\text{O}_9]$	[158, 160]
260–270	$\text{O-V-O}$	[160, 157]
212	$\text{V=O}$	[27, 152]
60-190	$[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ группы	[161, 162]

В данном случае наблюдается уменьшение интенсивности пика при  $985\text{ см}^{-1}$  и полосы при  $60\text{--}190\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям боратных групп  $[\text{BO}_3]$ . В то же время наблюдается увеличение интенсивности пиков при  $263$  и  $692\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям связей  $\text{O-V-O}$  и  $[\text{VO}_5]$  групп соответственно.

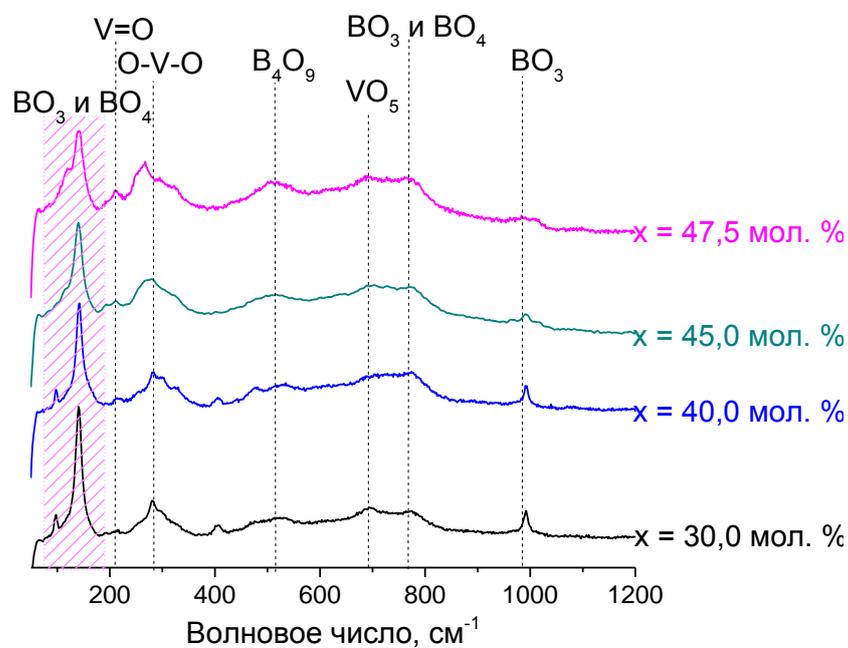


Рисунок 5.5 – Спектры комбинационного рассеяния некоторых стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ .

Поскольку известно, что координационное окружение сеткообразующих атомов значительно влияет на свойства стеклообразных материалов, были проведены исследования методом ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^7\text{Li}$  и  $^{11}\text{B}$ . На Рисунке 5.6 представлены спектры, полученные на изотопе лития  $^7\text{Li}$ .

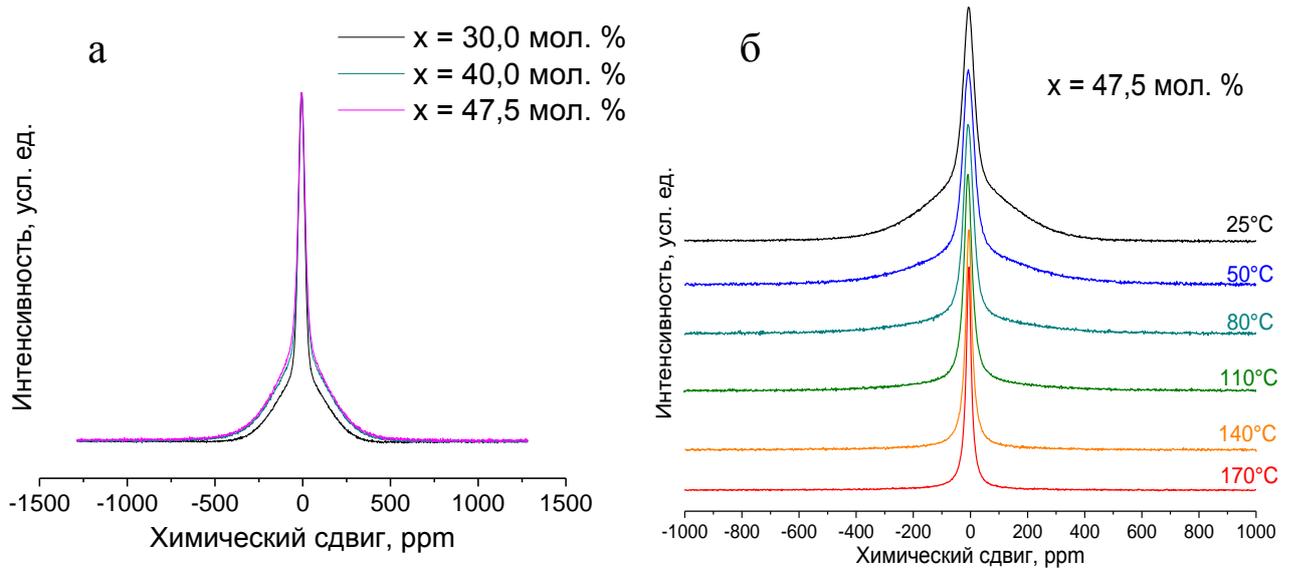


Рисунок 5.6 – ЯМР спектры полученные на ядре  ${}^7\text{Li}$  для различных составов при температуре  $25^\circ\text{C}$  (а) и для состава с  $x = 47,5$  мол. % при различных температурах (б).

Как видно из Рисунка 5.6 (а), при увеличении концентрации оксида ванадия в стёклах наблюдается уширение линий спектра. Это говорит об уменьшении подвижности ионов лития, что может быть обусловлено увеличением концентрации борных тетраэдров  $[\text{BO}_4]$ . Заряд немостиковых атомов кислорода в борных тетраэдрах выше, чем в треугольниках, поэтому их электростатическое взаимодействие с катионами  $\text{Li}^+$  сильнее, что и приводит к уменьшению подвижности [163]. На Рисунке 5.6 (б) видно, что при увеличении температуры ширина линий ЯМР спектров уменьшается, что говорит об увеличении подвижности ионов лития с ростом температуры.

Метод ЯМР-спектроскопии является полезным для определения координационных чисел элементов. Спектры на ядре  ${}^{11}\text{B}$ , записанные при комнатной температуре, представлены на Рисунке 5.7 (а). Поскольку известно, что в стеклах бор находится в тройной и четверной координациях [8, 145], полученные спектры были разложены с использованием имеющихся моделей, Рисунок 5.7 (б).

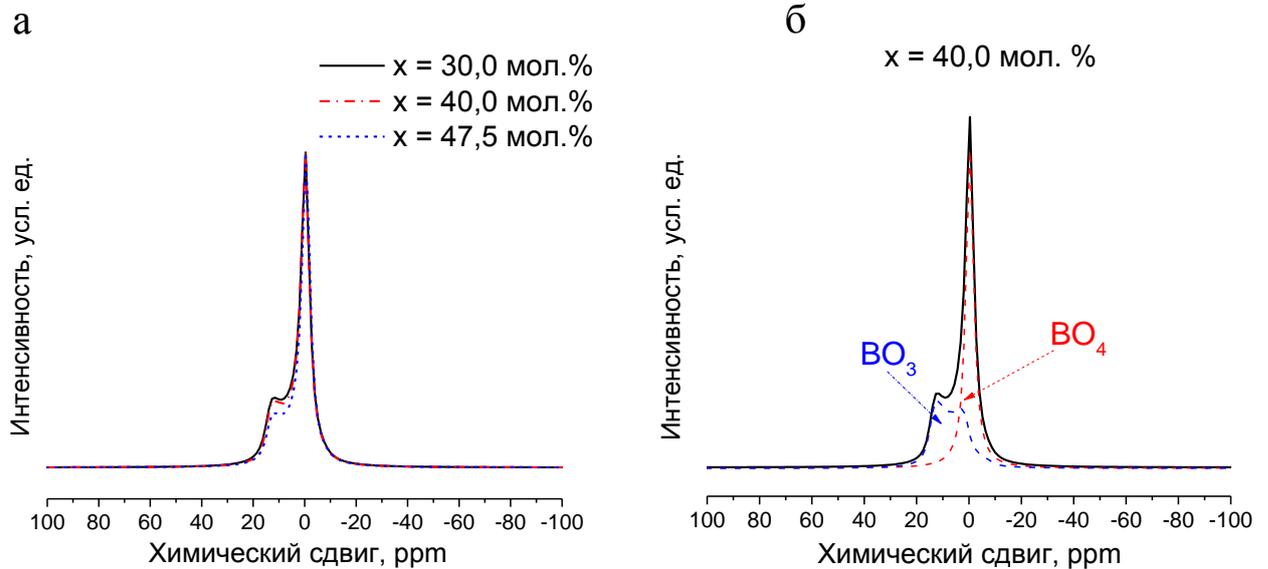


Рисунок 5.7 – ЯМР спектры, записанные на ядре  $^{11}\text{B}$

Как можно заметить, количество борных треугольников закономерно уменьшается с ростом концентрации оксида ванадия (площадь под пиком, соответствующим группам  $[\text{BO}_4]$ , составляет 63,2, 68,7 и 69,7 % для  $x = 30, 40$  и 47,5 мол. %, соответственно). По-видимому, это связано с тем, что при одновременном наличии в стекле оксида ванадия и ионов щелочного металла бор склонен к формированию групп, подобных ванадатным структурным единицам, т.е. тетраэдров [23].

Известно, что в оксидных стёклах, полученных в воздушной атмосфере, ионы ванадия могут существовать в различных степенях окисления ( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ ), поэтому для количественной оценки концентрации катионов  $\text{V}^{4+}$  был применён метод электронного парамагнитного резонанса. Определение концентрации ионов ванадия, находящихся в степени окисления 4+, является важной задачей, решение которой необходимо для правильной интерпретации данных, касающихся электропроводности исследованных стёкол. Данный метод является эффективным, поскольку основан на резонансном поглощении электромагнитного излучения неспаренными электронами, которыми в данном случае обладают только ионы  $\text{V}^{4+}$  (электронная конфигурация  $3p^6 3d^1$ ). ЭПР спектры стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 30,0, 40,0$  и 47,5 мол. %), записанные при комнатной температуре, представлены на Рисунке 5.8. На ЭПР

спектре образца с концентрацией оксида ванадия равной 30 мол. % отражена хорошо разрешенная сверхтонкая структура, которая размывается при увеличении концентрации оксида ванадия. Исчезновение сверхтонкой структуры может быть обусловлено взаимодействием  $V^{4+}-O-V^{5+}$  посредством так называемого «суперобменного механизма» [77], который является частным случаем обменного спин-спинового взаимодействия. Его появление характерно для стёкол с высокой концентрацией оксида ванадия и связано с увеличением числа ионов  $V^{4+}$  и уменьшением расстояния между ними [77, 164].

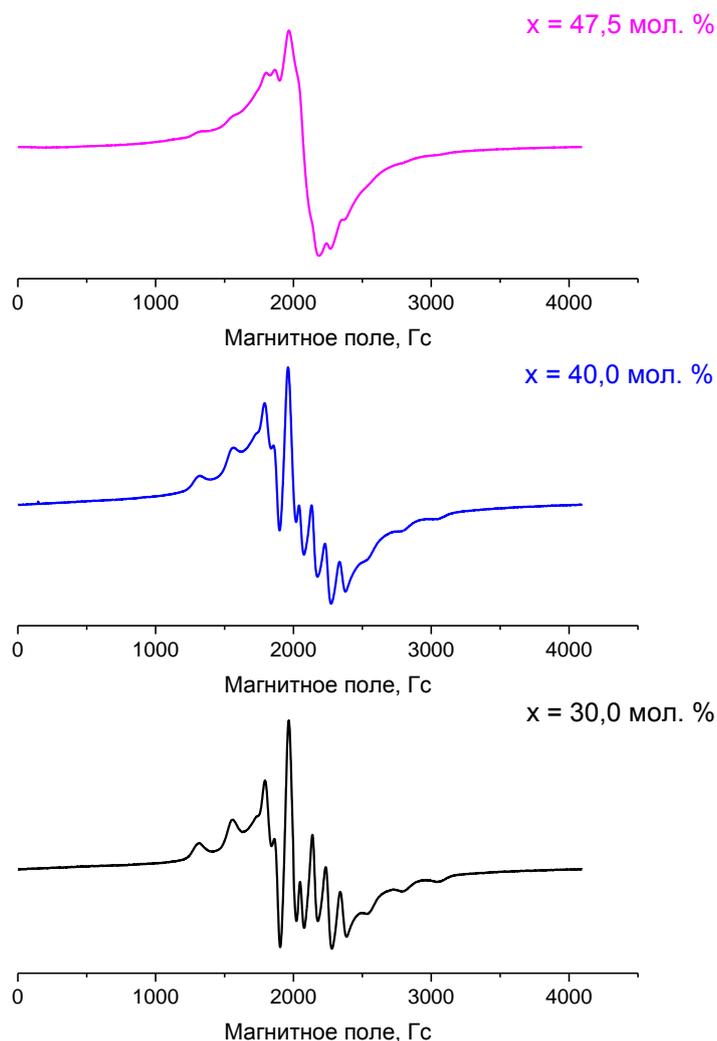


Рисунок 5.8 – ЭПР спектры некоторых стёкол системы  $30Li_2O-(70-x)V_2O_5-xV_2O_5$ , записанные при комнатной температуре

Из полученных ЭПР спектров были определены значения  $g$ -фактора (множителя, связывающего гироманнитное отношение частицы с классическим

значением гироманнитного отношения), среднее значение  $g$ -фактора составило 1,98, что характерно для ионов  $V^{4+}$  [165, 166].

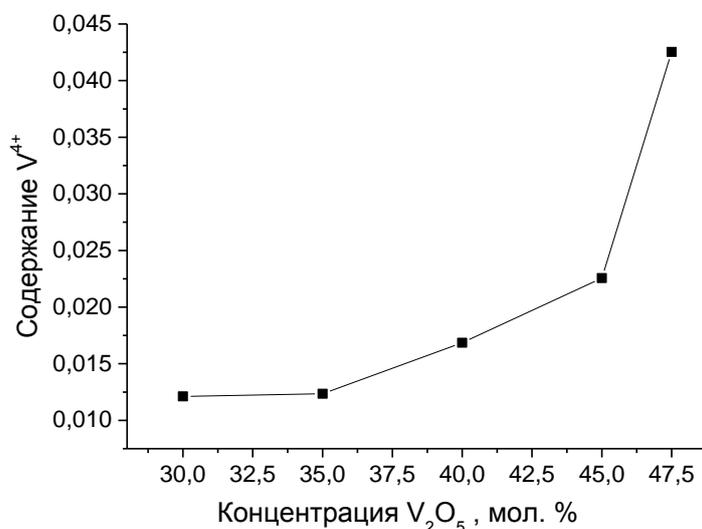


Рисунок 5.9 – Зависимость содержания катионов  $V^{4+}$  в стеклах системы  $30Li_2O-(70-x)V_2O_3-xV_2O_5$  от общей концентрации оксида ванадия

Концентрация четырехвалентного ванадия в стеклах определена через двойное интегрирование ЭПР спектров (раздел 2.3.4). На Рисунке 5.9 представлена зависимость содержания  $V^{4+}$  (в виде отношения количества  $V^{4+}$  к общему количеству  $V$ ) от концентрации оксида ванадия. Концентрация  $V^{4+}$  нелинейно увеличивается с ростом концентрации  $V_2O_5$  и достигает величин порядка 0,045 при  $x = 47,5$  мол. %. Резкий рост доли четырехвалентного ванадия, наблюдаемый на Рисунке 5.9, можно объяснить тем, что по мере уменьшения содержания оксида бора, расплав по своему составу все больше приближается к литий-ванадиевым бронзам, в которых заметная доля ванадия обладает степенью окисления +4.

### 5.3 Транспортные свойства

Общая электропроводность стекол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  была рассчитана по данным импедансной спектроскопии. Годографы импеданса, характерные для исследованных стёкол и полученные при температуре  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , представлены на Рисунке 5.10 вместе с годографами импеданса для стекла с концентрацией оксида ванадия 40 мол %, полученные при различных температурах.

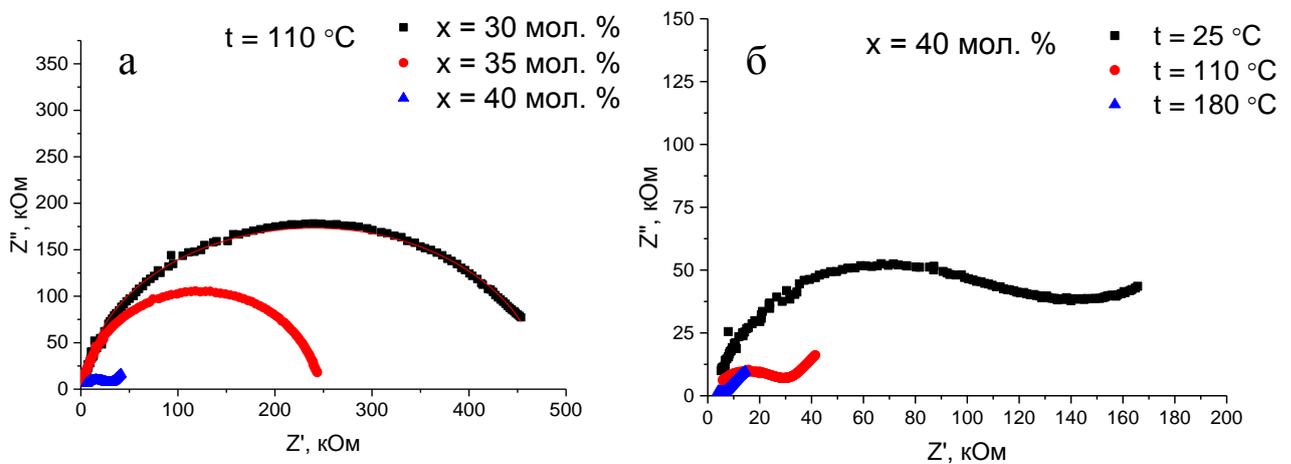


Рисунок 5.10 – Типичные годографы импеданса, полученные для разных составов стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  при температуре  $110\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и для состава с  $x = 40$  мол. % при разных температурах (б).

Поскольку такие системы могут обладать смешанной (ионно-электронной) проводимостью [167, 58, 168], для разделения вкладов каждого типа проводимости в общую её величину были проведены измерения импульсным гальваностатическим методом с блокирующими электродами. На Рисунке 5.11 (а) представлены температурные зависимости общей проводимости в координатах Аррениуса. Сравнение электронной и общей проводимости некоторых составов представлено на Рисунке 5.11 (б). Все зависимости, представленные на Рисунке 5.11, линейные, что указывает на то, что механизм проводимости одинаков во всём исследованном температурном интервале. Видно, что при концентрации оксида ванадия в стекле  $\geq 45$  мол.% изменяется угол наклона прямой, что

свидетельствует об изменении энергии активации. В данном случае энергия активации снижается, что может являться следствием облегчения процесса переноса заряда в стекле.

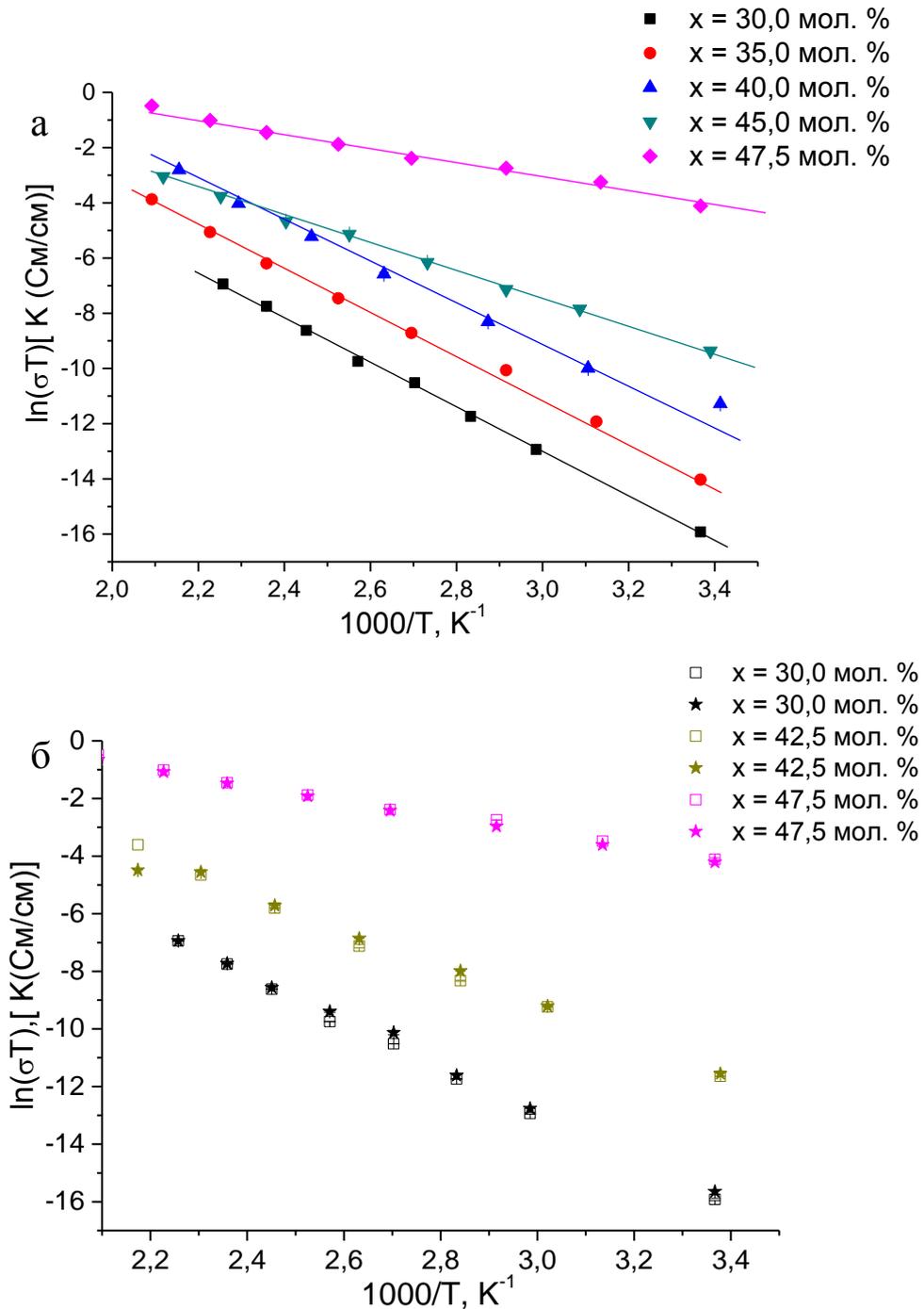


Рисунок 5.11 – Температурные зависимости общей (а) и сравнение общей (□) и электронной (звёздочки) (б) электропроводности стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  в координатах Аррениуса.

Можно заметить, что температурные зависимости электронной и общей электропроводности хорошо коррелируют между собой, а значения электропроводности, полученные различными методами близки. В Таблице 5.5 для сравнения приведены значения электропроводности, полученные как импедансной спектроскопией, так и методом прерывания тока. Согласно представленным данным, электронная составляющая вносит основной вклад в значения общей проводимости во всех изученных составах, поэтому дальнейшее обсуждение относится к электронной составляющей проводимости исследуемых стекол.

Таблица 5.5 – Электропроводность ( $\sigma$ ) при температуре 170 °С, измеренная методом импедансной спектроскопии (ИС) и импульсным методом (ИМ), а также энергия активации проводимости ( $E_{акт}$ ) стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ .

$x$ , мол. %	$E_{акт}$ , кДж/моль	$\sigma$ ИС (170 °С), См/см	$\sigma$ ИМ (170 °С), См/см
30,0	$68,2 \pm 1,4$	$(2 \pm 0,004) 10^{-6}$	$(2 \pm 0,04) 10^{-6}$
32,5	$65,5 \pm 1,1$	$(4 \pm 0,02) 10^{-6}$	$(5 \pm 0,04) 10^{-6}$
35,0	$64,4 \pm 1,2$	$(1 \pm 0,007) 10^{-5}$	$(8 \pm 0,06) 10^{-6}$
37,5	$58,4 \pm 0,1$	$(1 \pm 0,004) 10^{-5}$	$(9 \pm 0,001) 10^{-6}$
40,0	$55,4 \pm 2,8$	$(6 \pm 0,02) 10^{-5}$	$(3 \pm 0,003) 10^{-5}$
42,5	$54,0 \pm 1,5$	$(4 \pm 0,02) 10^{-5}$	$(3 \pm 0,002) 10^{-5}$
45,0	$41,0 \pm 0,7$	$(4 \pm 0,003) 10^{-5}$	$(3 \pm 0,004) 10^{-5}$
47,5	$22,0 \pm 0,9$	$(8 \pm 0,03) 10^{-5}$	$(5 \pm 0,05) 10^{-5}$

Энергия активации процесса проводимости, рассчитанная из наклона температурных зависимостей (Рисунок 5.11 (а)), монотонно снижается в диапазоне концентраций  $\text{V}_2\text{O}_5$  30–40,0 мол. %. Однако при концентрации оксида ванадия равной 42,5 мол. % происходит резкое уменьшение энергии активации, которое сопровождается значительным увеличением электропроводности (Рисунок 5.12). Поскольку проводимость обеспечивается преимущественно электронным переносом, возможным объяснением этого факта может быть снижение энергетического барьера перескока электрона за счет уменьшения межатомных расстояний между центрами локализации электронов – ионами ванадия. Другим возможным объяснением этого явления может быть образование

структурных единиц  $[\text{VO}_6]$ , что облегчает электропроводность благодаря соединению через цепи или пласты в зависимости от концентрации  $\text{V}_2\text{O}_5$  [153], т.к. такое соединение позволяет уменьшить расстояние между ионами и тем самым облегчить перескок электронов.

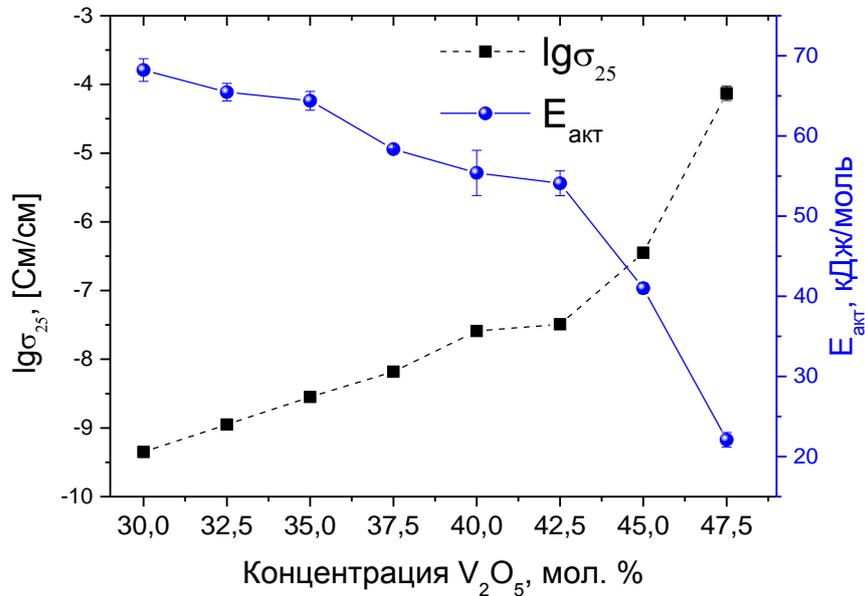


Рисунок 5.12 – Концентрационные зависимости энергии активации и логарифма проводимости при комнатной температуре для стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ .

Согласно литературным данным, электронная проводимость соединений, содержащих ионы переходных металлов в различных степенях окисления, обеспечивается за счёт перескока электронов [77, 169–171]. В системах, где электропроводность обусловлена электронным переносом между ионами донорами и акцепторами электронов (в нашем случае это ионы  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{5+}$ , соответственно) электропроводность будет тем выше, чем больше вероятность встретить ион акцептор рядом с ионом донором. Вероятность такого события пропорциональна произведению концентраций. В случае, когда концентрация одного из участников электронного переноса намного ниже другой, проводимость лимитируется минимальной из концентраций, которая может быть рассмотрена

как концентрация носителей заряда. Тогда, электропроводность исследуемых стекол может быть описана следующим феноменологическим уравнением:

$$\sigma_e = |e|c_e\mu_e, \quad (5.1)$$

где  $\sigma_e$  – электронная проводимость,  $e$  – заряд электрона,  $c_e$  – концентрация носителей заряда (электронов) и  $\mu_e$  – подвижность носителей заряда. Согласно результатам ЭПР (раздел 5.2), концентрация катионов  $V^{4+}$  значительно ниже, чем  $V^{5+}$ , в этом случае за концентрацию носителей заряда в формуле (5.1) можно принять именно концентрацию четырехвалентного ванадия. Однако, как показали измерения, электропроводность стекол системы  $30Li_2O-(70-x)V_2O_5-xV_2O_5$  не является линейной функцией ни концентрации катионов  $V^{4+}$ , ни  $V^{5+}$ , ни их произведения  $[V^{4+}][V^{5+}]$ .

В работе [172] авторами были рассмотрены перколяционные модели перескока электронов, связывающие экспоненциальное падение вероятности перехода с межатомным расстоянием. Полученная формула для концентрационной зависимости проводимости может быть записана следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_0} N^{-1/3}\right), \quad (5.2)$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $a_0$  – борковский радиус данного акцептора,  $N$  – концентрация атомов и  $\alpha$  – скорость спада волновой функции. Поскольку стекло изотропно,  $N^{1/3}$  может быть рассмотрено как среднее межатомное расстояние,  $r$ . Такой подход к определению межатомного расстояния приводится в ряде работ [52, 55]. Уравнение (5.2) можно преобразовать в линейную форму:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\alpha}{a_0} r. \quad (5.3)$$

Согласно Рисунку 5.13, экспериментальные данные являются линейными в координатах уравнения (5.3) за исключением точки с наибольшей проводимостью и содержанием четырехвалентного ванадия.

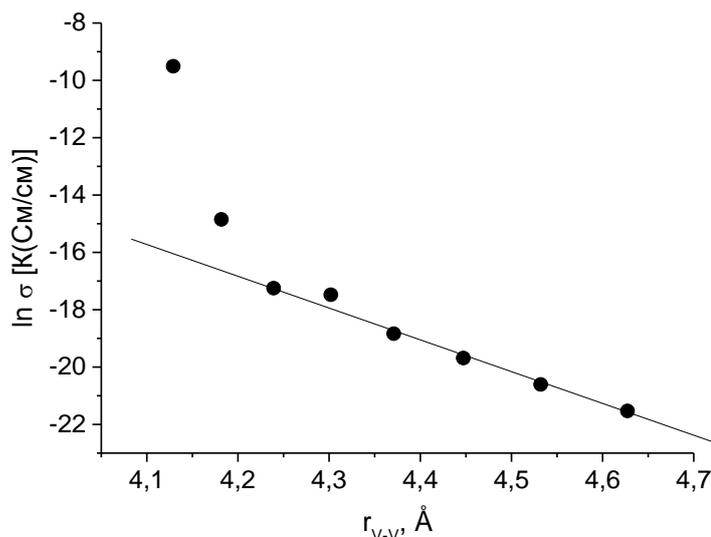


Рисунок 5.13 – Зависимость логарифма проводимости от среднего межатомного расстояния между ионами ванадия в стёклах системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ .

Установленные значения  $\ln \sigma_0$  и  $\alpha/a_0$  составляют  $41,9 \pm 6,6$  и  $(13,8 \pm 1,5) \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Значение  $\alpha/a_0$  равно  $0,07 \text{ \AA}$ . Принимая во внимание, что значение параметра  $\alpha$  имеет порядок в несколько единиц [169, 172], полученное значение  $a_0$  имеет порядок десятых долей ангстрема, т.е. соответствует порядку боровского радиуса атома водорода ( $0,53 \text{ \AA}$ ). В обсуждении уравнений (5.2 и 5.3) было предположено, что все ионы ванадия эквивалентны для перескоков электрона, однако  $\text{V}^{+5}$  не может быть донором электронов, а перескок возможен только между катионами  $\text{V}^{+4}$  и  $\text{V}^{+5}$  [77]. Основываясь на этом, можно предположить, что отклонение от линейности графика, представленного на Рисунке 5.13, связано с непостоянным соотношением между концентрациями  $\text{V}^{+4}$  и  $\text{V}^{+5}$ . Это подтверждается тем, что состав, обладающий наибольшей проводимостью, содержит максимальное количество  $\text{V}^{+4}$  (Рисунок 5.8).

#### 5.4 Электрохимические испытания

Как было отмечено в литературном обзоре (Глава 1), одним из главных преимуществ стёкол в качестве электродных материалов является их способность

находиться в вязкотекучем состоянии, что позволяет обеспечить плотный контакт на границе твёрдый электролит/электрод в случае создания полностью твердофазного химического источника тока. В литературе информация о попытках создания твердофазных полуэлементов, в которых в качестве материала электрода используется стекло, довольно немногочисленна [132, 173, 174]. В рамках работы нами был проведён ряд экспериментов, направленных на создание подобных макетов. Подробное описание используемых методик и полученных результатов можно найти в работах [132, 173, 174].

В первую очередь были подобраны оптимальные условия нанесения стекла состава  $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5$  (LBV) на подложку твёрдого электролита. Такими условиями оказалась выдержка при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 с [132]. Дифрактограмма образца, полученного при этом режиме нанесения стекла, представлена на Рисунке 5.14. Как видно из полученных данных, процесс нанесения в данном случае приводит к образованию кристаллических фаз  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  и  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ , которые также известны как ванадиевые бронзы и могут быть использованы в качестве катодных материалов в литий-ионных источниках тока [175, 176].

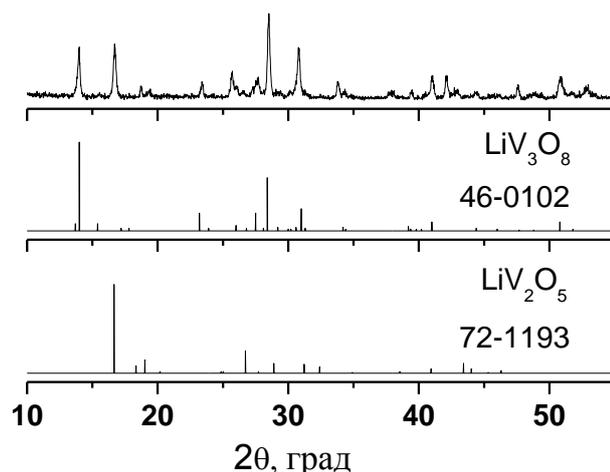


Рисунок 5.14 – Дифрактограмма стекла состава  $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5$ , закристаллизованного на подложке  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  при  $750^\circ\text{C}$  в течение 30 с.

Детальное исследование процесса нанесения стекла на подложку твёрдого электролита представлено в [132]. Отметим, что при приведённом выше режиме нанесения реализуется плотный контакт между стеклом и поверхностью подложки твёрдого электролита (Рисунок 5.15) и, в то же время, не наблюдается химического взаимодействия между материалами. Универсальность данных условий нанесения стекла на подложку твёрдого электролита была проверена на материале  $\text{Li}_{3,65}\text{Al}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{P}_{0,2}\text{O}_4$  [132]. Таким образом, была показана возможность создания плотного интерфейса между электродным материалом и твёрдым электролитом, с использованием стекла состава  $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5$ .

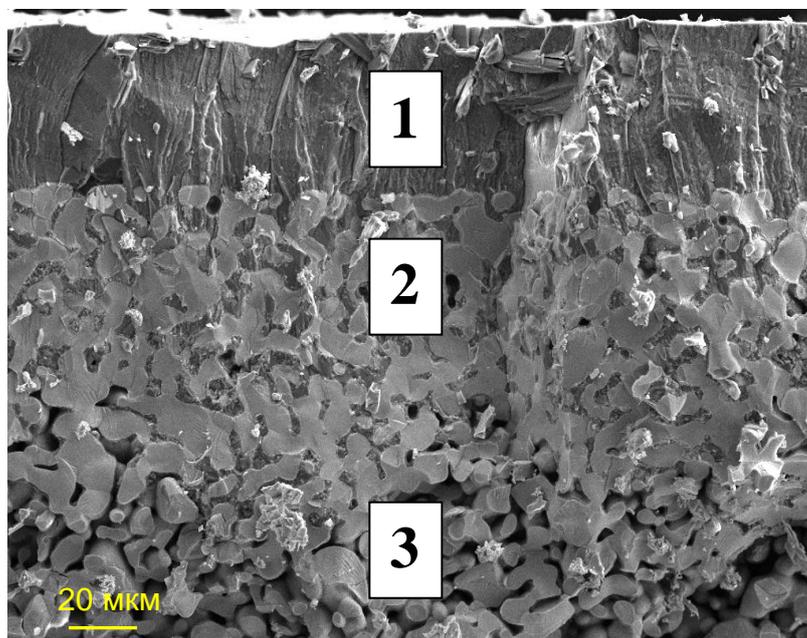


Рисунок 5.15 – Микрофотографии стекла состава  $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5$  на подложке LLZ. 1 – слой стекла на поверхности LLZ, 2 – затёкшее с поры LLZ стекло, 3 –  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

Известно, что стекло может быть использовано в качестве самостоятельного электродного материала и выступать в качестве донора лития в химических источниках тока, что было продемонстрировано на примере ячейки  $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5|\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}|\text{GaAg}$ . Зарядно-разрядные кривые для

ячейки LBV|LLZ|GaAg представлены на Рисунках 5.16 и 5.17. Эксперимент был проведён при температуре 320°C.

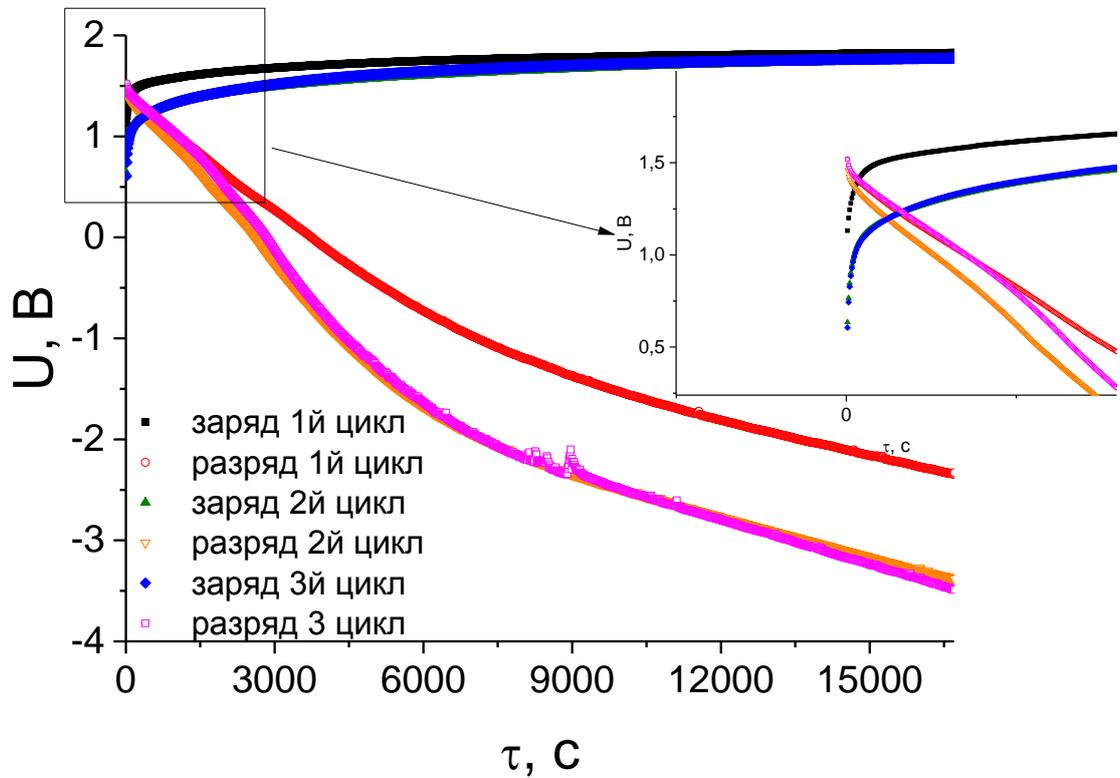


Рисунок 5.16 – Зарядно-разрядные кривые ячейки LBV|LLZ|GaAg со стеклом LBV закристаллизованным на подложке LLZ при 750 °С в течение 0,5 мин. Стекло LBV выступало в качестве рабочего электрода (+); токи составляли 1 мкА (плотность тока 2,6 мкА см<sup>-2</sup>).

Начальный потенциал собранной ячейки составлял порядка ~ 0,5 В. Заряд был проведён до значения напряжения 1,5 В; величина перенапряжения при разряде составила 0,5 В. Значения перенапряжений значительно различались для процессов заряда и разряда: при токе 1 мкА (плотность тока 2,6 мкА см<sup>-2</sup>) перенапряжение составляло 0,25 и 4 В при заряде и разряде, соответственно, Рисунок 5.16. Это может указывать на то, что деинтеркаляция ионов лития из Ga-Ag электрода затруднена. Между процессами заряда и разряда ячейку оставляли в бестоковом режиме в течение 1 ч для установления равновесия. На вставке в Рисунок 5.16 (а) видно, что начальной точкой каждого заряда и разряда являются

равновесные величины. Заряд был проведён током 50 мкА ( $130 \text{ мкА см}^{-2}$ ), величина перенапряжения составила  $\sim 1,5 \text{ В}$ , Рисунок 5.17.

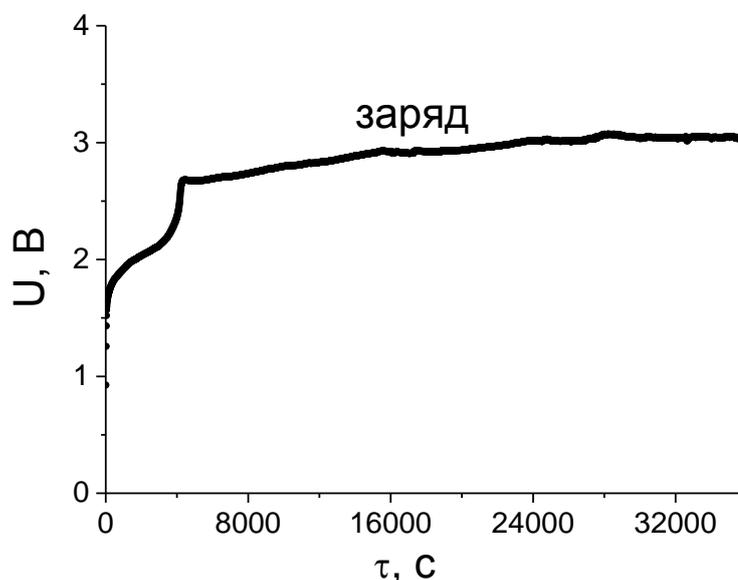


Рисунок 5.16 – Зарядная кривая ячейки LBV|LLZ|GaAg со стеклом LBV закристаллизованным на подложке LLZ при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 0,5 мин. Ток составлял 50 мкА ( $130 \text{ мкА см}^{-2}$ ).

Исследования, проведённые по трёхэлектродной схеме [132] показали, что величина поляризационных напряжений на аноде гораздо выше, чем на катоде, а стекло может быть использовано как для создания плотного контакта на твердофазной границе, так и в качестве донора лития в литий-ионных батареях.

### Заключение по главе 5

Стёкла системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  были получены в интервале значений  $x$  от 30 до 47,5 мол. % традиционным методом закаливания расплава. Установлено, что увеличение концентрации оксида ванадия приводит к росту температуры стеклования и практически не оказывает влияния на температуру кристаллизации, что приводит к уменьшению термической стабильности стёкол данной системы. Исходя из этого, можно предположить, что оксид ванадия играет двойственную роль в формировании сетки стёкол данной системы, выступая

одновременно и в качестве модифицирующего, и в качестве стеклообразующего оксида. Интересно, что плотность и молярный объём стекол монотонно линейно возрастают по мере увеличения концентрации  $V_2O_5$ , поэтому можно предположить, что увеличение молярной массы оказывает большее влияние на изменение плотности, чем изменение межатомного расстояния и увеличение молярного объема. Кроме того, такое поведение может свидетельствовать о постепенном изменении состава элементарных структурных единиц, образующих сетку стекла. Согласно данным ИК-спектроскопии, в стёклах данной системы отсутствует явление борной аномалии, но, в то же время, для составов с содержанием  $V_2O_5$  выше 45 мол. % наблюдается увеличение интенсивности колебаний, соответствующих структурным единицам  $[VO_4]$ . Исследования методом ядерного магнитного резонанса показали, что во всём изученном интервале концентраций доминирующей сеткообразующей борной единицей являются тетраэдры  $[BO_4]$ . Рассматривая концентрационную зависимость электропроводности, можно сделать вывод о том, что поведение стёкол данной системы аналогично полупроводниковому: электропроводность экспоненциально растёт с температурой. Нелинейный рост электропроводности с увеличением концентрации оксида ванадия, может быть следствием формирования перколяционных путей, облегчающих перенос заряда. Такое поведение электропроводности согласуется с данными, полученными в результате обработки ЭПР спектров: концентрация ионов  $V^{4+}$  возрастает нелинейно с увеличением концентрации оксида ванадия. Максимальное значение проводимости, равное  $7,6 \cdot 10^{-5}$  См/см при комнатной температуре, было достигнуто для стекла с  $x = 47,5$  мол. %.

Стекло состава  $30,0Li_2O \cdot 22,5B_2O_3 \cdot 47,5V_2O_5$  было использовано для демонстрации возможности использования стеклообразных электродных материалов для создания полностью твердотельных аккумуляторов.

Полученные в ходе работы результаты были опубликованы в двух статьях в научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

Saetova N. S. Conductivity and spectroscopic studies of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses / N. S. Saetova, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, E. V. Zabolotskaya, N. I. Kadyrova, A. A. Telyatnikova // *Ionics*. – 2018. – V. 24. – P. 1929–1938;

Il'ina E. A. Interface features between  $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 47.5\text{V}_2\text{O}_5\cdot 22.5\text{B}_2\text{O}_3$  glassy cathode and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte / E. A. Il'ina, A. A., K. V. Druzhinin, N. S. Saetova, B. D. Antonov, V. I. Pryakhina // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 285. – P. 326–335

и шести тезисах докладов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были исследованы стеклообразующие системы на основе оксида бора с двумя принципиально различными типами проводимости: ионной и электронной. Известно, что ионная проводимость обусловлена введением в состав стекла оксида-модификатора, приносящего подвижные ионы. С этой точки зрения, рабочей гипотезой было введение в состав стекла как можно большего количества модифицирующего оксида  $\text{Li}_2\text{O}$ . Данный эксперимент был проведён на системе  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ , где удалось ввести до 67,5 мол. % оксида лития. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  не позволило получить стекло без кристаллических включений из-за уменьшения доли стеклообразующих оксидов в составе. Интересно, что в полученном диапазоне составов на концентрационных зависимостях всех свойств наблюдается аномалия в точке  $x = 62,5$  мол. %. Причиной этого явления служит переход от трёх к четырём координированным ионам бора. Вследствие столь значительных изменений структуры изменился ход концентрационных зависимостей всех физико-химических свойств. Так, после точки с содержанием оксида лития 62,5 мол. % более резко с увеличением концентрации лития стал уменьшаться мольный объём, что не могло не сказаться на расстояниях между ионами лития и величине электропроводности. К сожалению, стремительный рост проводимости после данной концентрации был ограничен кристаллизацией стекла.

Поскольку известно, что стекло может быть использовано не только как самостоятельный материал, но и как добавка для улучшения свойств керамических материалов, были получены композитные материалы на основе керамического электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  со стеклом состава  $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ . Введение стекла в пористый (относительная плотность  $\sim 54\%$ ) керамический твёрдый электролит позволило увеличить его плотность на 22%. Кроме того, введение стекла способствует снижению зернограничного сопротивления, увеличивая площадь контакта между зёрнами, что, в свою очередь, приводит к увеличению электропроводности материала на 2 порядка величины. Интересно,

что при достижении определённой концентрации добавки стекла (в данном случае 3 мас.%) наблюдается максимум электропроводности, после чего она изменяется в пределах погрешности и не зависит от количества добавки. На примере данной системы было показано, что композитные материалы, полученные с использованием стеклообразных добавок, обладают меньшей пористостью, более высокими значениями электропроводности, а температуры их спекания ниже, чем для керамических материалов.

Система, содержащая в своём составе оксид ванадия интересна тем, что в данном случае стеклообразующий оксид ( $V_2O_3$ ) был заменён на «промежуточный» оксид ( $V_2O_5$ ), который может выступать в роли как стеклообразователя, так и модификатора в зависимости от его концентрации. Как показали проведённые исследования, в случае, когда стеклообразователи могут находиться в различных координациях, преобладающей будет являться общая для обоих (в данном случае четверная). По этой причине в данной системе не наблюдалось явления борной аномалии, а изменение свойств системы в зависимости от состава носит, в большинстве случаев, линейный характер. Среди исследованных нами свойств данных стёкол только изменение электропроводности происходило нелинейно. Следует отметить, что в данном случае величина электропроводности обусловлена не только расстоянием между немостиковыми атомами кислорода, как в случае униполярной ионной проводимости, но и наличием доноров электронов. Было обнаружено, что резкий рост электронной составляющей электропроводности в системе обусловлен экспоненциальным ростом концентрации четырёхвалентного ванадия и, как следствие, уменьшением расстояния между разновалентными ионами ванадия, между которыми возможен перескок электрона.

В случае введения как  $Li_2O$ , так и  $V_2O_5$ , в системах наблюдается нелинейный рост величины электропроводности с увеличением концентрации вводимого оксида. Однако если в случае литиевых боросиликатных стёкол резкое увеличение электропроводности было связано с радикальными структурными перестройками, то в случае литиевых борованадатных стёкол резкий рост

проводимости был вызван увеличением концентрации доноров электронов. Из-за проявления борной аномалии в литиевых боросиликатных стёклах изменение всех зависящих от структуры свойств носит нелинейный характер. В случае же литиевых борованадатных систем сетка стекла образована родственными тетраэдрическими борными и ванадиевыми группами, а состав составляющих её структурных единиц слабо зависит от концентрации оксида ванадия.

Таким образом, в результате исследований установлена взаимосвязь между изменением структуры и физико-химических свойств стёкол. Поскольку выводы базируются на общих положениях структуры стекла, данные закономерности можно обобщить на широкий круг стеклообразных боратных систем. Так, при увеличении в боратном стекле концентрации оксида-модификатора на концентрационных зависимостях физико-химических свойств системы будет наблюдаться излом, а при замещении стеклообразующего оксида промежуточным, элементы будет стремиться находиться в общей для них координации, а физико-химические свойства системы будут изменяться плавно и, в большинстве случаев, линейно.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые получены стеклообразные материалы в системе  $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3\cdot 25\text{SiO}_2)$  с  $x > 50$  мол. %. и обнаружена борная аномалия при концентрации оксида лития 62,5 мол. %, проявляющаяся в виде скачков или изломов на зависимостях физико-химических свойств системы от концентрации оксида лития. Максимальное значение электропроводности достигается для состава с  $x = 65,0$  мол. % и составляет  $3,6 \cdot 10^{-6}$  См/см при комнатной температуре.

2. Впервые получены композитные материалы в системе  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  тетрагональной модификации – стекло  $x65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$  ( $x = 0-10$  мас. %). Увеличение содержания стекла приводит к увеличению относительной плотности композитов (от 54 до 76 % от теоретической) во всём исследованном диапазоне концентраций. При этом улучшается контакт между зёрнами керамики и увеличивается электропроводность композитных материалов; её максимальное значение составляет  $1,5 \cdot 10^{-5}$  См/см при 25 °С для композита, содержащего 3 мас. % стекла.

3. Установлена область стеклообразования в системе  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  с  $x > 30$  мол. %. Выявлено, что основными стеклообразующими единицами являются борные тетраэдры, концентрация которых возрастает по мере увеличения концентрации  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Электропроводность системы резко увеличивается при  $x = 47,5$  мол. %, и достигает величины  $7,6 \cdot 10^{-5}$  См/см при 25 °С, что связано с повышением концентрации ионов  $\text{V}^{4+}$  и уменьшением расстояния между ионами  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ .

4. Предположено, что и в других боратных стеклах при увеличении концентрации оксида-модификатора на концентрационных зависимостях физико-химических свойств системы будет наблюдаться излом, обусловленный радикальными структурными перестройками. При замещении стеклообразующего оксида промежуточными элементами будут стремиться к общей для них координации, что приведет к плавному и, в большинстве случаев, линейному изменению физико-химических свойств.

5. Продемонстрирована возможность организации плотного контакта между электродным стеклообразным материалом и твёрдым электролитом на примере твердофазной ячейки  $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5|\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}|\text{GaAg}$ , что в дальнейшем может быть использовано для создания полностью твердотельных химических источников тока.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ataalla M. Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, gas sensors, and related applications: A review / M. Ataalla, A. S. Afify, M. Hassan, M. Abdallah, M. Milanova, H. Y. Aboul-Enein, A. Mohamed // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2018. – V. 491. – P. 43–54.
2. Ramanujam J. Inorganic photovoltaics – Planar and nanostructured devices / J. Ramanujam, A. Verma, B. González-Díaz, R. Guerrero-Lemus, et al // *Progr. Mater. Sci.* – 2016. – V. 82. – P. 294–404.
3. Zheng F. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries / F. Zheng, M. Kotobuki, S. Songa, M. O. Lai, L. Lu // *J. Power Sources.* – 2018. – V. 389. – P. 198–213.
4. Дерябин, В. А. Физическая химия стекла / В.А Дерябин. – Екатеринбург: Издательство УРФУ, 2011. – 231 с.
5. Kurkjian, Ch. Perspectives on the history of glass composition / Ch. R. Kurkjian, W. R. Prindle // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81. – P. 795–813.
6. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла: Пер. с англ. Е. Ф. Медведева / Под ред. проф. А.И. Христофорова. – М.: Мир, 2006. – 288 с.
7. Warren, B. E. Fourier analysis of X-ray patterns of soda-silica glass / B. E. Warren, J. Bischoe // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1938. – V. 21. – P. 259–265.
8. Saetova, N. S. The influence of lithium oxide concentration on the transport properties of glasses in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system / N. S. Saetova, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, N. I. Kadyrova // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2016. – V. 443. – P. 75–81.
9. Pershina, S. V. Extreme behavior of Li-ion conductivity in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  glass system / S. V. Pershina, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, Ya. V. Baklanova, E. D. Pletneva // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2015. – V. 430. – P. 64–72.
10. Vogel, W. Glass chemistry / W. Vogel. – 3<sup>rd</sup> edition. – Springer, 1992. 478 p.

11. Varshneya, A. K. Fundamentals of inorganic glasses / A. K. Varshneya. – Academic press limited, 1994. 570 p.
12. Роусон, Г. Неорганические стеклообразующие системы. Под ред. И. В. Танаева. – М.: Мир, 1970. – 312 с.
13. Тропин, Т. В. Современные аспекты кинетической теории стеклования / Т. В. Тропин, Ю. В. П. Шмельцер, В. Л. Аксёнов // Успехи физических наук. – 2016. – Т. 186. – С. 47–73.
14. Гулюян Ю. А. Физико-химические основы технологии стекла / Ю.А. Гулюян. Владимир: Транзит-Икс, 2008. – 736 с.
15. Krogh-Moe, J. The structure of vitreous and liquid boron oxide / J. Krogh-Moe // J. Non-Cryst. Solids. – 1969. – V. 1. – P. 269–284.
16. Gouberau J. Raman-spectren und struktur von boroxol-verbindungen / Von J. Gouberau, H. Keller // Z. Anorg. chem. – 1953. – V. 272. – P. 303–312.
17. Konijnendijk, W. L. The structure of borosilicate glasses. / W. L. Konijnendijk. – Netherlands : Philips Research Laboratories, 1975. – 243 p.
18. Pye, L. D. Proceedings of a conference on boron in glass and glass ceramics, held at Alfred University, Alfred, New York, June 5-8, 1977 / L.D. Pye, V. D. Frechette, N.J. Kreidl. – Plenum press, 1978. – V. 12. – 630 p.
19. Levasseur A. Borate based lithium conducting glasses / A. Levasseur, M. Menetrier // Mat. Chem. and Phys. – 1989. – V. 23. – P. 1–12.
20. Warren, B. E. The basic principles involved in the glassy state / B. E. Warren // J. Appl. Phys. – 1942. – V. 13. – P. 602–610.
21. Tuller, H. L. Solid state batteries: materials design and characterization / H. L. Tuller. – Springer, 1994. – 577 p.
22. Rao, K. J. Structural Chemistry of Glasses / K.J. Rao. – Elsevier science, 2002. – 584 p.
23. Muthupari, S. Chemical basis of the structural modification in sodium borovanadate glasses. Thermal and spectroscopic studies / S. Muthupari, S. Prabakar, K. J. Rao / J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98. – P. 2646–2652.

24.Muthupari, S. Cluster model of glass transition. The variation of  $T_g$  with cage vibrational frequency of  $\text{Na}^+$  ions in sodium borovanadate glasses. S. Muthupari, K. J. Rao / Chem. Phys. Let. – 1994. – V. 223. – P. 133–138.

25.Dimitriev, Y. IR-spectral study of vanadate vitreous systems / Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov, D. Topalov // J. Non-Cryst. Solids. – 1983. – V. 57. – P. 147–156.

26.Mandal, S. Structure and physical properties of glassy lead vanadates / S. Mandal, A. Ghosh // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 9388–9393.

27.Laorodphan, N. Boron and pentavalent vanadium local environments in binary vanadium borate glasses / N. Laorodphan, P. Pooddee, P. Kidkhunthod, P.Kunthadee, W. Tapala, R. Puntharod // J. Non-Cryst. Solids. – 2016. – V.453. – P. 118–124.

28.Anderson, O. L. Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods / O. L. Anderson, D. A. Stuart // J. Am. Ceram. Soc. – 1954. – V. 37. – P. 573–580.

29.Martin, S. W. Dc and ac conductivity in wide composition range  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  glasses / S. W. Martin, C. A. Angell // J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – V. 83. – P. 185–207.

30.Ravaine, D. A Thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. Part 1: correlation of the ionic conductivity with the chemical potential of alkali oxide in oxide glasses / D. Ravaine, J.L. Souquet // Phys. Chem. Glasses. – 1977. – V. 18. – P. 21–31.

31.Ravaine, D. A Thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. Part 2: A statistical model for the variations of the chemical potential of constituents / D. Ravaine, J.L. Souquet // Phys. Chem. Glasses. – 1978. – V. 19. – P. 115–120.

32.Kawamura, J. Ionic conductivity and glass transition in superionic conducting glasses  $(\text{AgI})_{1-x}(\text{Ag}_2\text{MoO}_4)_x$  ( $x = 0.25, 0.3, 0.35$ ): II. Structural relaxation and excess-free-volume theory / J. Kawamura, M. Shimoji // J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – V. 88. – P. 295–310.

33.Kauzmann, W. The Nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures / W. Kauzmann // Chem. Rev. – 1948. V. 43. – P. 219-256.

34. Tsuchiya, T. Anomalous behavior of physical and electrical properties in borophosphate glasses containing  $R_2O$  and  $V_2O_5$  / T. Tsuchiya, T. Moriya // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1980. – V. 38–39. – P. 323–328.

35. Souquet, J. L. Thermodynamics applied to ionic transport in glasses / J. L. Souquet, W. G. Perera // *Solid State Ionics.* – 1990. – V. 40–41. – P. 595–604.

36. Martin, S. W. Ionic conduction in phosphate glasses / S. W. Martin // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – V. 78. – P. 1767–1784.

37. Tatsumisago, M. Secondary batteries – lithium rechargeable systems electrolytes: Glass / M. Tatsumisago, A. Hayashi. Elsevier, 2009. 7 p.

38. Xu, X. Preparation and characterization of lithium ion-conducting glass ceramic in the  $Li_{1+x}Cr_xGe_{2-x}(PO_4)_3$  system / X. Xu, Z. Wen, Z. Gu, X. Xu, Z. Lin // *Electrochem. Comm.* – 2004. – V. 6. – P. 1233–1237.

39. Money, B. K. Glass formation and electrical conductivity studies of melt quenched and mechanically milled  $50Li_2O:(50-x)P_2O_5:xB_2O_3$  / B. K. Money, K. Hariharan // *Solid State Ionics.* – 2008. – V. 179. – P. 1273–1277.

40. Okada, T. Synthesis and  $Li^+$  ion conductivity of  $Li_2O-Nb_2O_5-P_2O_5$  glasses and glass-ceramics / T. Okada, T. Honma, T. Komatsu // *Mat. Res. Bull.* – 2010. – V. 45. – P. 1443–1448.

41. Kim, C. E. Fabrication of a high lithium ion conducting lithium borosilicate glasses / C. E. Kim, H. C. Hwang, M. Y. Yoon, B. H. Choi, H. J. Hwang // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – V. 357. – P. 2863–2867.

42. Tatsumisago, M. Preparation of  $Li_3BO_3-Li_2SO_4$  glass-ceramic electrolytes for all-oxide lithium batteries / M. Tatsumisago, R. Takano, K. Tadanaga, A. Hayashi // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 270. – P. 603–607.

43. Mogulis-Milankovic, A. Influence of germanium oxide addition on the electrical properties of  $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$  glasses / A. Mogulis-Milankovic, K. Sklepica, H. Blazanovic, P. Mosner, M. Vorokhta, L. Koudelka // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 242. – P. 91–98.

44. Першина, С. В. Структура и свойства стеклообразующих систем  $(1-x)LiPO_3-xSiO_2$  и  $50Li_2O-(50-x)P_2O_5-xSiO_2$  / С. В. Першина, А. А. Расковалов, Б. Д.

АНТОНОВ, О. Г. Резницких, Э. Г. Вовкотруб, Н. Н. Баталов, Н. И. Кадырова // Ж. Физ. Хим. – 2016. – Т. 90. – С. 1675–1683.

45. Murugan, R. Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  / R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 7778–7781.

46. Janani, N. Influence of sintering additives on densification and  $\text{Li}^+$  conductivity of Al doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  lithium garnet / N. Janani, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, R. Murugan // *RSC Adv.* – 2014. – V. 5. – P. 51228–51238.

47. Tadanaga, K. Low temperature synthesis of highly ion conductive  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – $\text{Li}_3\text{BO}_3$  composites // K. Tadanaga, R. Takano, T. Ichinose, S. Mori, A. Hayashi, M. Tatsumisago // *Electrochem. Comm.* – 2013. – V. 33. – P. 51–54.

48. Takano, R. Low temperature synthesis of Al-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte by a sol–gel process / R. Takano, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago // *Solid State Ionics.* – 2014. – V. 255. – P. 104–107.

49. Цидильковский, И. М. Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика / И. М. Цидильковский. – Мир, 1972. 640 с.

50. Вихров С.П. Физические процессы в барьерных структурах на основе неупорядоченных полупроводников: учебное пособие / С.П. Вихров. Саратов: Вузовское образование, 2005. 75 с.

51. Cohen, M. H. Simple band model for amorphous semiconducting alloys / M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – V. 22. – P. 1065–1068.

52. Davis, E. A. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors / E. A. Davis, N. F. Mott // *Phyl. Mag. Struct. Prop, Cond. Mater.* – 1970. – V. 22. – P. 0903–0922.

53. Marshall, J. M. Drift mobility studies in vitreous arsenic triselenide / J. M. Marshall, A. E. Owen // *Phyl. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.* – 1971. – V. 24. – P. 1281–1305.

54. Zallen, R. The physics of amorphous solids / R. Zallen. WILEY- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. 304 p.

55.Mott, N. F. Electronic processes in non-crystalline materials / N. F. Mott, E. A. Davis. Oxford: Clarendon press, 2012. 604 p.

56.Tammann, G. Die Zunahme der dichte von gläsern nach erstarrung unter erhöhtem druck und die wiederkehr der natürlichen dichte durch temperatursteigerung / G. Tammann, E. Jenckel // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1929. – V. 184. – P. 416–420.

57.Stanworth, J. E. Tellurite glasses / J. E. Stanworth // J. Soc. Glass Techn. – 1952. – V. 36. – P. 217–241.

58.Barczyński, R. J. Ac and dc conductivities in  $V_2O_5$ – $P_2O_5$  glasses containing alkaline ions / R. J. Barczyński, P. Król, L. Murawski // J. Non-Cryst. Solids. – 2010. – V. 356. – P. 1965–1967.

59.Souri, D. Small polaron hopping conduction in tellurium based glasses containing vanadium and antimony / D. Souri // J. Non-Cryst. Solids. – 2010. – V. 356. – P. 2181–2184.

60.Shapaan, M. Effect of heat treatment on the hyperfine structure and the dielectric properties of  $40P_2O_5$ – $40V_2O_5$ – $20Fe_2O_3$  oxide glass / M. Shapaan // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – V. 356. – P. 314–320.

61.Devidas, G. B. Polaron transport studies in  $La_2O$ – $V_2O_5$ – $P_2O_5$  glasses / G. B. Devidas, T. Sankarappa, T. Sujatha, M. P. Kumar, P. J. Sadashivaiah, P. S. Naik // Solid State Sci. – 2011. – V. 13. – P. 1385–1390.

62.Khattak, G. D. Compositional dependence of DC electrical conductivity of SrO-vanadate glasses / G. D. Khattak, A. Mekki, M. N. Siddiqui // Solid State Ionics. – 2012. – V. 211. – P. 5–11.

63.Mirzayi, M. Study of electrical conductivity and memory switching in the zinc-vanadium-phosphate glasses / M. Mirzayi, M. H. Hekmatshoar // Phys. B. – 2013. – V. 420. – P. 70–73.

64.Szreder, N. A. Microstructure and dielectric properties of barium-vanadate glasses / N. A. Szreder, P. Kosiorek, J. Karczewski, M. Gazda, R. J. Barczyński // Procedia Engin. – 2014. – V. 98. – P. 62–70.

65.Aoyagi, T. Electrochemical properties and in-situ XAFS observation of  $Li_2O$ – $V_2O_5$ – $P_2O_5$ – $Fe_2O_3$  quaternary-glass and crystallized-glass cathodes / T. Aoyagi, T.

Fujieda, T. Toyama, K. Kono, D. Takamatsu, T. Hirano, T. Naito, Y. Hayashi, H. Takizawa // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2016. – V. 453. – P. 28–35.

66.Salehizadeh, S. A. Structural and electrical properties of  $\text{TeO}_2\text{--V}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O}$  glassy systems / S. A. Salehizadeh, B. M. G. Melo, F. N. A. Freire, M. A. Valente, M. P. F. Graça // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2016. – V. 443. – P. 65–74.

67.Mori, H. Effect of annealing in an  $\text{H}_2$  gas atmosphere on the physical properties for  $70\text{V}_2\text{O}_5\text{--}30\text{TeO}_2$  (mol%) glasses / H. Mori // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2016. – V. 463. – P. 163–168.

68.Krins, N. Structural and electrical properties of tellurovanadate glasses containing  $\text{Li}_2\text{O}$  / N. Krins, A. Rulmont, J. Grandjean, B. Gilbert, L. Lepot, R. Cloots, B. Vertruyen // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – P. 3147–3150.

69.Dixit, V. G. Electrical conductivity of transition metal oxide glasses in the system  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$  at high temperatures / V. G. Dixit, K. Singh // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1983. – V. 44. – P. 859–864.

70.Sharma, B. K. Preparation and characterization of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$  glasses / B. K. Sharma, D. C. Dube // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1984. – V. 65. – P. 39–51.

71.Culea, E. Electrical properties of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$  glasses / E. Culea, Al. Nicula // *Solid State Commun.* – 1986. – V. 58. – P. 545–549.

72.Wasiucioneck, M. Electrical properties of glasses of  $\text{Na}_2\text{O--V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$  systems / M. Wasiucioneck, J. Garbarczyk, P. Kurek, W. Jakubowski // *Solid State Ionics.* – 1994. – V. 70-71. – P. 346–349.

73.Ichinose, N. Electrical conductivity of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--SrO--B}_2\text{O}_3$  glasses / N. Ichinose, Y. Nakai // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – V. 203. – P. 353–358.

74.Sindhu, S. The role of  $\text{V}_2\text{O}_5$  in the modification of structural, optical and electrical properties of vanadium barium borate glasses / S. Sindhu, S.Sanghi, A.Agarwal, S. V. P. Seth, N. Kishore // *Phys. B. Cond. Mater.* – 2005. – V. 365. – P. 65–75.

75.Afyon, S. New high capacity cathode materials for rechargeable Li-ion batteries: vanadate-borate glasses / S. Afyon, F. Krumeich, C. Mensing, A. Borgschulte, R. Nesper // *Sci. Reports.* – 2014. – V. 4. – P. 7113–7117.

76. Choi, S. Effects of crystallization on the structural, electrical, and catalytic properties of  $75\text{V}_2\text{O}_5\text{--}15\text{B}_2\text{O}_3\text{--}10\text{P}_2\text{O}_5$  glass / S. Choi, B. Ryu // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2016. – V. 431. – P. 112–117.

77. Sujatha, B. Electronic and ionic conductivity studies on microwave synthesized glasses containing transition metal ions / B. Sujatha, R. Viswanatha, H. Nagabushana, C. N. Reddy // *J. Mat. Res. Tec.* – 2017. – V. 6. – P. 7–12.

78. Rajashekara, G. Anomalous DC electrical conductivity in mixed transition metal ions doped borate glasses / G. Rajashekara, J. Sangamesh, B. Arunkumar, N. Nagaraja, M. P. Kumar // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2017. – V. 481. – P. 289–294.

79. Garbarczyk, J. E. Enhancement of electrical conductivity in lithium vanadate glasses by nanocrystallization / J.E. Garbarczyk, P. Jozwiak, M. Wasiucioneck, J.L. Nowinski // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 175. – P. 691–694.

80. Garbarczyk, J. E. Nanocrystallization as a method of improvement of electrical properties and thermal stability of  $\text{V}_2\text{O}_5$ -rich glasses / J.E. Garbarczyk, P. Jozwiak, M. Wasiucioneck, J.L. Nowinski // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 173. – P. 743–747.

81. Pietrzak, T. K. Synthesis of nanostructured  $\text{Li}_3\text{Me}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  glass-ceramics (Me = V, Fe, Ti) / T. K. Pietrzak, P. P. Michalski, M. Wasiucioneck, J. E. Garbarczyk // *Solid State Ionics.* – 2016. – V. 288. – P. 193–198.

82. Sun, C. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries / C. Sun, Jin Liu, Yudong Gong, D. P. Wilkinson, J. Zhang // *Nano Energy.* – 2017. – V. 33. – P. 363–386.

83. Kato, Y. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors / Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno // *Nature Energy.* – 2016. – V. 1. – P. 1–7.

84. Mizuno, F. New, highly ion-conductive crystals precipitated from  $\text{Li}_2\text{S}\text{--}\text{P}_2\text{S}_5$  glasses / F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago // *Adv. Mater.* – 2005. – T. 17. – P. 918–921.

85.Kamaya, N. A lithium superionic conductor / N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui // *Nature Mater.* – 2011. – V. 10. – P. 682–686.

86.Seino, Y. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries / Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7. – P. 627–631.

87.Deiseroth, H. J.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility / H. J. Deiseroth, S. T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiss, M. Schlosser // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2008. – V. 47. – P. 755–758.

88.Thangadurai, V. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review / V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 4714–4727.

89.Aono, H. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate / H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Y. Adachi // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137. – P. 1023–1027.

90.Yu, C. Accessing the bottleneck in all-solid state batteries, lithium-ion transport over the solid-electrolyte-electrode interface / C. Yu, S. Ganapathy, E. R. H. van Eck, H. Wang, S. Basak, Z. Li, M. Wagemaker // *Nature Comm.* – 2017. – V. 8. – P. 1–7.

91.Bates, J. B. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films / J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson // *Solid State Ionics.* – 1992. – V. 53–56. – P. 647–654.

92.Bates, J. B. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries / J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson // *J. Power Sources.* – 1993. – V. 43. – P. 103–110.

93.Bates, J. B. Thin-film rechargeable lithium batteries / J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu, R. A. Zuhr // *J. Power Sources.* – 1995. – V. 54. – P. 58–61.

94. Bates, J. B. Thin-film lithium and lithium-ion batteries / J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 135. – P. 33–45.

95. Schwobel, A. Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission / A. Schwobel, R. Hausbrand, W. Jaegermann // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 273. – P. 51–54.

96. US Patent US20110287296A1, 24.11.2011. Thin film solid state lithium ion secondary battery and method of manufacturing the same // United States patent no. 20110287296. 2011 / Sabi Y., Furuya T., Takahara K., Morioka H.

97. Kanno, R. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system / R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 130. – P. 97–104.

98. Kim, J. G. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries / J. G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M. J. Choi, H. Y. Chung, S. Park // *J. Power Sources*. – 2015. – V. 282. – P. 299–322.

99. Schichtel, P. On the impedance and phase transition of thin film all-solid-state batteries based on the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  system / P. Schichtel, M. Geiß, T. Leichtweiß, J. Sann, D. A. Weber, J. Janek // *J. Power Sources*. – 2017. – V. 360. – P. 593–604.

100. Lin, J. All-solid-state microscale lithium-ion battery fabricated by a simple process with graphene as anode / J. Lin, Y. Wu, R. Bi, H. Guo // *Sensor Actuat A Phys*. – 2017. – V. 253. – P. 218–222.

101. Li, J. Solid Electrolyte: the Key for High- Voltage Lithium Batteries / J. Li, Ch. Ma, M. Chi, C. Liang, N. J. Dudney // *Adv. Energy. Mater.* – 2014. – V. 5. – P. 1401–1408.

102. Woo, S. P. Characterization of  $\text{LiCoO}_2$ /multiwall carbon nanotubes with garnet-type electrolyte fabricated by spark plasma sintering for bulk-type all-solid-state batteries / S. P. Woo, S. H. Lee, Y. S. Yoon // *Composites B*. – 2017. – V. 124. – P. 242–249.

103. Wachter-Welzl, A. The origin of conductivity variations in Al-stabilized  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ceramics / A. Wachter-Welzl, J. Kirowitz, R. Wagner, S. Smetaczek, G. C.

Brunauer, M. Bonta, D. Rettenwander, S. Taibl, A. Limbeck, G. Amthauer, J. Fleig // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 319. – P. 203–208.

104. Kotobuki, M. Study on stabilization of cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  by Ge substitution in various atmospheres / M. Kotobuki, B. Yan, L. Lu, E. Hanc, J. Molenda // *Functional Materials Letters*. – 2016. – V. 9. Article: 1642005.

105. Awaka, J. Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with garnet-related type structure / J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa // *Journal of solid state chemistry*. – 2009. – V. 182. – P. 2046–2052.

106. Sharafi, A. Characterizing the  $\text{Li-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  interface stability and kinetics as a function of temperature and current density / A. Sharafi, H. M. Meyer, J. Nanda, J. Wolfenstine, J. Sakamoto // *J. Power. Sources*. – 2016. – V. 302. – P. 135–139.

107. Tsai, C. L.  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Interface modification for Li dendrite prevention / C. L. Tsai, V. Roddatis, C. V. Chandran, Q. Ma, S. Uhlenbruck, M. Bram, P. Heitjans, O. Guillon // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – V. 8. – P. 10617–10626.

108. Ren, Y. Y. Direct observation of lithium dendrites inside garnet-type lithium-ion solid electrolyte / Y. Y. Ren, Y. Shen, Y. H. Lin, C. W. Nan // *Electrochem. Commun.* – 2015. – V. 57. – P. 27–30.

109. Cheng, E. J. Intergranular Li metal propagation through polycrystalline  $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ceramic electrolyte / E. J. Cheng, A. Sharafi, J. Sakamoto // *Electrochim. Acta*. – 2017. – V. 223. – P. 85–91.

110. Zhou, W. Plating a dendrite-free lithium anode with a polymer/ceramic/polymer sandwich electrolyte / W. Zhou, S. Wang, Y. Li, S. Xin, A. Manthiram, J. B. Goodenough // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 9385–9388.

111. Wolfenstine, J. High conductivity of dense tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  / J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J. L. Allen, J. Sakamoto // *J. Power Sources*. – 2012. – V. 208. – P. 193–196.

112. Park, K. Electrochemical nature of the cathode interface for a solid-state lithium-ion battery: interface between  $\text{LiCoO}_2$  and garnet  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  / K. Park, B. C.

Yu, J. W. Jung, Y. T. Li, W. D. Zhou, H. C. Gao, S. Son, J. B. Goodenough // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28. – P. 8051–8059.

113. Il'ina E. A. Thermodynamic properties of solid electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  / E. A. Il'ina, A.A. Raskovalov, O.G. Reznitskikh // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2019. –V. 128. –P. 68–73

114. Першина, С. В. Катодный полуэлемент полностью твердофазного источника тока, модифицированный стеклом  $\text{LiPO}_3$  / К. В. Дружинин, С. В. Першина, А. А.Расковалов, П. Ю. Шевелин // *Журнал прикладной химии.* – 2016. – Т. 89. – P. 744–748.

115. Ohta, S. Electrochemical performance of an allsolid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte / S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki, T. Asaoka // *J. Power Sources.* – 2012. – V. 202. – P. 332–335.

116. Kotobuki, M. Compatibility of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte to all-solidstate battery using Li metal anode / M. Kotobuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, T. Yoshida // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157. – P. A1076–A1079.

117. Ohta, S. All-solid state lithium ion battery using garnet-type oxide and  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  solid electrolytes fabricated by screen-printing / S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, T. Asaoka // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 238. – P. 53–56.

118. Ohta, S. Co-sinterable lithium garnet-type oxide electrolyte with cathode for all-solid-state lithium ion battery / S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani, T. Asaoka // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 265. – P. 40–44.

119. Liu, T. Achieving high capacity in bulk-type solid-state lithium ion battery based on  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$  electrolyte: interfacial resistance / T. Liu, Y. Y. Ren, Y. Shen, S. X. Zhao, Y. H. Lin, C. W. Nan // *J. Power Sources.* – 2016. – V. 324. – P. 349–357.

120. Shoji, M. Fabrication of all-solid-state lithium-ion cells using three-dimensionally structured solid electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  pellets / M. Shoji, H. Munakata, K. Kanamura // *Front. Energy Res.* – 2016. – V. 4. – Article: 32.

121. Han, F. Interphase engineering enabled all-ceramic lithium battery / F. Han, J. Yue, C. Chen, N. Zhao, X. Fan, Z. Ma, T. Gao, F. Wang, X. Guo, C. Wang // *Joule*. – 2018. – V. 2. – P. 597–508.
122. Okumura, T. All-solid-state lithium-ion battery using  $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$  electrolyte / T. Okumura, T. Takeuchi, H. Kobayashi // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 288. – P. 248–252.
123. Yan, X. Li/Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>/LiFePO<sub>4</sub> all-solid-state battery with ultrathin nanoscale solid electrolyte / X. Yan, Z. Li, Z. Wen, W. Han // *J. Phys. Chem.* – 2017. – V. 121. – P. 1431–1435.
124. Delaizir, G. Electrochemical performances of vitreous materials in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  as electrode for lithium batteries / G. Delaizir, V. Seznec, P. Rozier, C. Surcin, P. Salles, M. Dollé // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 237. – P. 22–27.
125. Aoyagi, T.  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$  glass-ceramics as high-capacity cathode for lithium-ion batteries / *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2014. – V. 1643. – P. 246–250.
126. Togashi, T. Electrochemical performance as cathode of lithium iron silicate, borate and phosphate glasses with different  $\text{Fe}^{2+}$  fractions / T. Togashi, T. Honma, K. Shinozaki, T. Komatsu // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2016. – V. 436. – P. 51–57.
127. Svistunenko, D. A. A new method for quantitation of spin concentration by EPR spectroscopy: application to methemoglobin and metmyoglobin / D. A. Svistunenko, M. A. Sharpe, P. Nicholls, M. T. Wilson, C. E. Cooper // *J. Magn. Resonan.* – 2000. – V. 142. – P. 226–275.
128. Eaton, G. R. Quantitative EPR / G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, R. T. Weber // Wien: SpringerWienNewYork, 2010. 185 p.
129. Cooper, K. R. Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement / K. R. Cooper, M. Smith // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 160. – P. 1088–1095.
130. Hayes, M. Techniques for the determination of ohmic drop in half-cells and full cells: a review / M. Hayes, A. T. Kuhn, W. Patefield // *J. Power Sources*. – 1977. – V. 2. – P. 121–136.

131. Experimental diagnostic and diagnosis. // Fuel cell engines / M. M. Mench. – New Jersey:Wiley. – Ch. 9. P. 453–485.
132. П'ина, Е. А. Interface features between  $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 47.5\text{V}_2\text{O}_5\cdot 22.5\text{B}_2\text{O}_3$  glassy cathode and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte / Е. А. П'ина, К. В. Друзhinin, N. S. Saetova, В. D. Antonov, V. I. Pryakhina // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 285. – P. 326–335.
133. Бокин П. Я. Механические свойства силикатных стекол / П. Я. Бокин // Наука. Ленинград. 1970. 180 с.
134. Gu, Sh. Influences of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on the structure and properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  low-melting glasses / Sh. Gu, Zh. Wang, Sh. Jiang, H. Lin // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – P. 7643–7645.
135. Oo, K. S. Infrared spectroscopy and Raman scattering studies on the structure of lithium borate glass / K. S. Oo, M. Lwin, P. Kaung, S. Htoon // *J. Myan. Acad. Arts & Science*. – 2006. – V. 4. – P. 277–281.
136. Erdogan, C. Chemical durability and structural analysis of  $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$  glasses and testing for simulated radioactive wastes / C. Erdogan, M. Bengisu, S. Erenturk // *J. Nucl. Mater.* – 2014. – V. 445. – P. 154–164.
137. El-Egili, K. Infrared studies of  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  glasses / K. El-Egili // *Phys. B*. – 2003. – V. 325. – P. 340–348.
138. Abo-Naf, S. M. Characterization of some glasses in the system  $\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{RO}$  by infrared spectroscopy / S. M. Abo-Naf, F. H. El Batal, M. A. Azooz // *Materials Chemistry and Physics*. – 2002. – V. 77. – P. 846–852.
139. Souquet, J. L. Ionic transport mechanisms in oxide based glasses in the supercooled and glassy state / J. L. Souquet, M. Duclot, M. Levy // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 105. – P. 237–242.
140. Cho, K. I. Relationship between glass network structure and conductivity of  $\text{Li}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$  solid electrolyte / K. I. Cho, S. H. Lee, D. W. Shin, Y. K. Sun // *Electrochim. Acta*. – 2006. – V.52. – P. 1576–158.
141. Rosero-Navarro, N.C. Preparation of  $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x= 0\text{--}1.5$ ) and  $\text{Li}_3\text{BO}_3/\text{LiBO}_2$  composites at low temperatures using a sol–gel process / N.C. Rosero-

Navarro, T. Yamashita, A. Miura, M. Higuchi, K. Tadanaga // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 285. – P. 6–12.

142. Il'ina, E. A. Composite electrolytes  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -glassy  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  / E. A. Il'ina, A. A. Raskovalov, N. S. Saetova, B. D. Antonov, O. G. Reznitskikh // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 296. – P. 26–30.

143. Il'ina, E. A. Composite electrolytes ceramic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ /glassy  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  / E. A. Il'ina, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, O. G. Reznitskikh // *Mat. Res. Bull.* – 2017. – V. 93. – P. 157–161.

144. Pershina, S. V. Phase composition, density, and ionic conductivity of the  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -based composites with  $\text{LiPO}_3$  glass addition / S. V. Pershina, E. A. Il'ina, O. G. Reznitskikh // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – P. 9880–9891.

145. Brethous, J.-C. Etudes par spectroscopie Raman et par RMN des verres du système  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}$  / J.-C. Brethous, A. Levasseur, G. Villeneuve, P. Echegut, E. P. Hagenmuller // *J. Solid State Chem.* – 1981. – V. 39. – P. 199–208.

146. Yadav, A. K. A review of the studies of oxide glasses by Raman spectroscopy / A. K. Yadav, P. Singh // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 67583–67609.

147. Koura, Alkali carbonates: Raman spectroscopy, ab initio calculations, and structure / N. Koura, S. Kohara, K. Takeuchi, S. Takahashi, L. A. Curtiss, M. Grimsditch, M.-L. Saboungi // *J. Molecular Structure*. – 1996. – V. 382. – P. 163–169.

148. Frezzotti, M. L. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis / M. L. Frezzotti, F. Tecce, A. J. Casagiet // *Geochem. Explor.* – 2012. – V. 112. – P. 1–20.

149. Thompson, T. Tetragonal vs. cubic phase stability in Al-free Ta doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) / T. Thompson, J. Wolfenstine, J. L. Allen, M. Johannes, A. Huq, I. N. David, J. Sakamoto // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – V. 2. – P. 13431–13436.

150. Hübert, T. Structural Elements in Borovanadate Glasses / T. Hübert, G. Mosel, K. Witke // *Glass Phys. Chem.* – 2001. – V. 27. – P. 114–120.

151. Doweidar, H. Mixed ionic electronic conduction in sodium borate glasses with low  $\text{V}_2\text{O}_5$  content / H. Doweidar, A. Megahed, I. A. Gohar // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 1986. – V. 19. – P. 1939–1946.

152. Кертман, А. В. Термическая стабильность стекол в системах  $\text{NaF-MeF}_2\text{-CdSO}_4$  (Me – Ca, Ba) / Кертман А. В., Игнатъева Л. В. // Вестник ТюмГУ. – 2011. – V. 5. – P. 195–199.
153. Reddy, C. N. Spectroscopic and structural studies on calcium borate glasses containing  $\text{V}_2\text{O}_5$  / C. N. Reddy, R. Damle, R. V. Anavekar // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. – 2006. – V.47. – P. 34–40.
154. Sokolov, I. A. Structure and Electrical Conductivity of  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  Glasses / I. A. Sokolov, I. V. Murin, V. E. Kriit, A. A. Pronkin // Glass Phys. and Chem. – 2013. – V. 39. – P. 19–37.
155. Iordanova, R. Structure of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  glasses / R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov, D. Klissurski // J. Non-Cryst. Solids. – 1994. – V. 167. – P. 74–80.
156. Mandal, S. Structural studies of binary iron vanadate glass / S. Mandal, S. Hazra, D. Das, A. Ghosh // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – V. 183. – P. 315–319.
157. Rajiv, A. Modulated DSC, IR, Raman, MAS NMR studies on TMO doped glasses synthesized by microwave method / A. Rajiv, M. S. Reddy, R. Viswanatha, J. Uchil, C. N. Reddy // IJASTR. – 2014. – V. 3. – P. 789–804.
158. Jiao, Q. Relationship between  $\text{Eu}^{3+}$  reduction and glass polymeric structure in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -modified borate glasses under air atmosphere / Q. Jiao, X. Yu, X. Xu, D. Zhou, J. Qiu // J. Solid State Chem. – 2013. – V. 202. – P. 65–69.
159. Edukondala, A. Vibrational spectra and structure of  $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses / A. Edukondalu, Abdul Hameed, B. Kavitha, R. Vijaya Kumar, K. S. Kumar // Mater.Today: Proceed. – 2015. – V. 2. – P. 913–917.
160. Li, H. IR and Raman investigation on the structure of  $(100-x)[0.33\text{B}_2\text{O}_3\text{-}0.67\text{ZnO}]\text{-xV}_2\text{O}_5$  glasses / H. Li, H. Lin, W. Chen, L. Luo // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – V. 352. – P. 3069–3073.
161. Lakshminarayana, G. Structural, thermal and optical investigations of Dy $^{3+}$ -doped  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  glasses for warm white light emitting applications / G. Lakshminarayana, S.O. Baki, A. Lira, I.V. Kityk, U. Caldiño, Kawa M. Kaky, M.A. Mahdi // J. Luminescence. – 2017. – V. 186. – P. 283–300.

162. Hivrekar, M. M. Different property studies with network improvement of CdO doped alkali borate glass / M. M. Hivrekar, D.B. Sable, M.B. Solunke, K.M. Jadhav // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2018. – V. 491. – P. 14–23.
163. Michaelis, V. K. Probing alkali coordination environments in alkali by multinuclear magnetic resonance / V. K. Michaelis, P. M. Aguiar, S. Kroeker // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2007. – V. 353. – P. 2582–2590.
164. Horvath, L. I. The role of spin-spin interaction in the electrical conductivity of vanadium phosphate glasses / L. I. Horvath, I. Geresdi, T. Szorenyl // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1985. – V. 70. – P. 429–438.
165. Lakshmikantha, R. Characterization and structural studies of vanadium doped lithium–barium–phosphate glasses / R. Lakshmikantha, R. Rajaramakrishna, R. V. Anavekar, N. H. Ayachit // *Can. J. Phys.* – 2012. – V. 75. – P. 168–173.
166. Lakshmikantha, R. Optical, physical and structural studies of vanadium doped  $P_2O_5$ –BaO–Li<sub>2</sub>O glasses / R. Lakshmikantha, N. H. Ayachit, R. V. Anavekar // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2014. – V. 90. – P. 235–239.
167. Takahashi H. Electrical conduction in the vitreous and crystallized Li<sub>2</sub>O–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system / H. Takahashi, T. Karasawa, T. Sakuma, J. E. Garbarczyk // *Solid State Ionics.* – 2010. – V. 181. – P. 27–32.
168. Jozwiak, P. Mixed electronic–ionic conductivity in the glasses of the Li<sub>2</sub>O–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system / P. Jozwiak, J. E. Garbarczyk // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. – P. 2163–2166.
169. Austin, I. G. Polarons in crystalline and noncrystalline materials / I. G. Austin, N. F. Mott // *Adv. Phys.* – 1969. – V. 71. – P. 41–102.
170. Aziz, H. S. Evaluation of electrical, dielectric and magnetic characteristics of Al–La doped nickel spinel ferrites / H. S. Aziz, S. Rasheed, R. A. Khan, A. Rahim, J. Nisar, S. M. Shah, F. Iqbal, A. R. Khan // *RSC Adv.* – 2016. – V. 8. – P. 6589–6597.
171. Taskin, A. A. Electron-hole asymmetry in GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub>: evidence for spin blockade of electron transport in a correlated electron system / A. A. Taskin, Y. Ando // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. Article: 176603.

172. Shklovskii, B. I. Percolation theory and conductivity of strongly inhomogeneous media / B. I. Shklovskii, A. L. Efros // *Sov. Phys. Usp.* – 1975. – V. 18. – P. 845–862.

173. Ильина, Е. А. Полностью твердофазный перезаряжаемый источник тока Li–Ag–Ga | Li<sub>7</sub>La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>+Li<sub>2</sub>O–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> | Li<sub>2</sub>O–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Е. А. Ильина, Н. С. Сафонова, А. А. Расковалов // *Журнал прикладной химии.* – 2016. – Т. 89. – С. 1142–1147.

174. Raskovalov, A. A. The all-solid-state battery with vanadate glass-ceramic cathode / A. A. Raskovalov, E. A. Il'ina, N. S. Saetova, S. V. Pershina // *Ionics.* – 2018. – V. 24. – P. 3299–3304.

175. Whittingham, M. S. Lithium batteries / M. S. Whittingham // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 4271–4301.

176. McNulty, D. Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide materials and structures as Li-ion battery positive electrodes / D. McNulty, D. N. Buckley, C. O'Dwyer // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 267. – P. 831–873.