

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИДА ЛИТИЯ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{S}$

Зарецкая Г.Н.

Сахалинский Государственный университет  
Южно-Сахалинск, Россия

Одним из путей получения стекол с высокой ионной проводимостью является комбинация подвижного иона с противоионом с высокой поляризуемостью в стеклообразующем каркасе. Поэтому для получения твердых электролитов с высокой проводимостью нами были получены и исследованы стекла системы  $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{S}$ .

Стекла системы  $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{S}$  ранее не исследовались. Область стеклообразования данной системы, определенная опытным путем, достигает 25мол. %.

Увеличение содержания сульфида лития в стеклах данной системы приводит к росту электропроводности и снижению энергии активации (табл.1).

Таблица 1

Электрические свойства стекол системы  $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{S}$

Содержание по синтезу, мол%		$\lg\sigma_{25}$	$-\lg\sigma_{100}$	E $\sigma$ , эВ	$\alpha \times 10^{-4}$	$u$ , ( $\text{cm}^2/\text{сек}$ ) $\times \text{B}$
$\text{LiPO}_3$	$\text{Li}_2\text{S}$					
100	–	8,55	4,14	1,4	1,52	$1,78 \times 10^{-4}$
95	5	7,40	3,9	1,1	2,25	$2,1 \times 10^{-4}$
90	10	6,63	3,5	1,0	2,53	$4,54 \times 10^{-4}$
85	15	6,30	3,3	0,95	2,91	$6,1 \times 10^{-4}$
80	20	5,95	3,1	0,9	3,52	$7,8 \times 10^{-4}$
75	25	5,52	2,9	0,8	3,88	$1,1 \times 10^{-3}$

Увеличение электропроводности стекла с увеличением содержания сульфида лития можно объяснить структурными перестройками, происходящими в стекле. С увеличением соотношения  $C_{\text{Li}}/C_{\text{P}}$  происходит разрыв длинных полифосфатных цепей, вплоть до образования орто- и пирофосфатов, что подтверждается данными хроматографического анализа (табл.2).

Таблица 2

Данные хроматографического анализа стеклообразного метафосфата лития и стекла состава  $75\text{LiPO}_3\text{-}25\text{Li}_2\text{S}$

Состав стекла	Содержание фосфора ( $P_i / \Sigma P_i$ ) $\times 100\%$							P, общее содерж. весовые%	
	Пиро-	Три- мета	Три- поли-	Тетра- поли-	Цикл.	Тетра- мета	Орто-	По синтезу	По анализу
$\text{LiPO}_3$	-	-	9,2	11,1	79,5	-	-	36,05	37,75
$25\text{Li}_2\text{S} - 75\text{LiPO}_3$	7,1	-	19,1	13,4	58,3	-	2,3	30,59	30,60

Так как ион серы не намного больше по размеру иона кислорода ( $R_{\text{S}^{2-}}=1,84\text{\AA}$ ;  $R_{\text{O}^{2-}}=1,40\text{\AA}$ ), то можно ожидать, что сера легко заменяет кислород в структуре стекла. Следовательно, наряду со структурными группировками  $\text{Li}^+ \text{O}^- \text{P} \equiv$  могут образовываться структурные единицы типа  $\text{Li}^+ \text{S}^- \text{P} \equiv$ . Замена кислорода на более поляризуемый ион серы должна приводить к увеличению подвижности иона лития. Результаты расчета подвижно-

сти иона лития в стеклах системы  $\text{LiPO}_3 - \text{Li}_2\text{S}$  показали, что с увеличением содержания  $\text{Li}_2\text{S}$  подвижность ионов – носителей заряда увеличивается примерно на 2 порядка (таблица 1). Ион серы имеет более выраженную тенденцию образовывать ковалентные связи с фосфором. Это ведет к более слабому электростатическому взаимодействию с катионом щелочного металла. Следовательно, энергия диссоциации серосодержащих структурных единиц будет меньше энергии диссоциации кислородсодержащих структурных единиц, что приводит к увеличению числа носителей заряда.

Предложенная модель строения стекол системы  $\text{LiPO}_3$ -  $\text{Li}_2\text{S}$  подтверждается данными спектроскопических исследований и хроматографического анализа (таблица 2).

Введение сульфида лития в метафосфат сопровождается ослаблением интенсивности полосы  $1270 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями  $\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$  в метафосфатных цепях и свидетельствующей о наличии полифосфатных группировок. Одновременно с этим происходит усиление интенсивности полосы  $1145 - 1150 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на появление в структуре стекла группировок типа  $\text{P}_2\text{O}_7$ . Небольшое смещение полосы  $900 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{ POP}$ ) до  $920 \text{ см}^{-1}$  в стекле состава  $25\text{Li}_2\text{S}-75\text{LiPO}_3$  можно объяснить разрушением мостиковых кислородных связей при добавлении  $\text{Li}_2\text{S}$ , в результате чего длина метафосфатных цепей уменьшается. Полоса  $740 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая цепочки с P-O-P связями, не испытывает смещения, но при увеличении содержания сульфида лития интенсивность этой полосы уменьшается. Присутствие  $\text{Li}_2\text{S}$  в количестве 25 мол.% вызывает также появление групп  $\text{PO}_4$  вместо  $\text{P}_2\text{O}_7$ , на это указывает смещение полосы  $1150 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную, а полосы  $900 \text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область спектра. При увеличении содержания  $\text{Li}_2\text{S}$  в спектрах появляются новые полосы поглощения с частотами  $690 \text{ см}^{-1}$ ,  $630 \text{ см}^{-1}$ ,  $530 \text{ см}^{-1}$  и  $440-460 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых увеличивается с повышением содержания сульфида лития. Полосы  $630 \text{ см}^{-1}$  и  $530 \text{ см}^{-1}$ , вероятно обусловлены наличием связей S-S, а в области  $440-460 \text{ см}^{-1}$  связям P-S-P. Полоса поглощения в области  $3500 - 3450 \text{ см}^{-1}$  в спектрах стеклообразного метафосфата лития и стекол системы  $\text{LiPO}_3 - \text{Li}_2\text{S}$  очень слаба. Очевидно, количество структурно-связанной воды в литиевых стеклах незначительно и влиянием ее на физико-химические свойства можно пренебречь.