

# $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 赝二元系和 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 赝三元系中新的锂离子导体

陈立泉 王连忠 车广灿 王 刚

(中国科学院物理研究所)

1982年8月16日收到

## 提 要

本文在室温到 300°C 的温度范围内研究了  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  和  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  体系中的离子导电性, 发现  $\gamma_{\text{II}}$  相固溶体  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  是好的锂离子导体. 所研究的成分中  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  的离子电导率最高, 室温下为  $1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 在 42—192°C 的电导激活能为 0.36eV, 电子电导率可以忽略, 因而这是迄今所发现的最好的锂离子导体之一. 粗略确定了  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  三元系中电导率高的范围, 发现在  $\text{Li}_{3.5}\text{V}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4$  中 Si 部分取代 Ge 可以使电导率进一步提高,  $\text{Li}_{3.5}\text{V}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$  的室温电导率可达  $1.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 电导激活能为 0.40eV.

## 一、引 言

离子导体的高温相通常具有更高的无序度, 因而离子电导率较高. 用适当的方法把某些材料的高温相稳定到室温, 就成为探索新的快离子导体材料的重要途径. 锗酸锌锂具有较高的锂离子电导率, 被称为 Lisicon (锂的快离子导体). 我们发现, 它是以  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  为基的端部固溶体<sup>[1,2]</sup>, 由于适量  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  的加入, 就以固溶体的形式把  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的高温相稳定到了室温. 这是锗酸锌锂具有较高的锂离子电导率的原因.

近年来陆续报道了一些固溶体锂离子导体, 例如 Kuwano 和 West 发现  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  是连续固溶体体系<sup>[3]</sup>, 由于  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的加入, 使  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  的高温  $\gamma_{\text{II}}$  相稳定到了室温, 电导率最高的成分  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$  在常温下的电导率为  $4 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

$\text{Li}_4\text{SiO}_4$  和  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的低温相结构很相似, 只是 ( $\text{SiO}_4$ ) 和 ( $\text{GeO}_4$ ) 四面体的取向略有差异. 在  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  低温相中, 锂离子作有序分布. 而对于  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的低温相, 情况却不同, 单胞中 8 个锂离子随机地分布在 18 个可得位置上<sup>[4]</sup>. 因此  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  中锂离子应更容易运动, 这业已由电导率测试结果所证实<sup>[5]</sup>. 如果用  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  去稳定  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  的高温  $\gamma_{\text{II}}$  相, 就有可能发现离子电导率更高的锂离子导体, 这就是我们研究  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  赝二元系的原因.

此二元系的相图研究表明, 在  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  中加入少量的  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ( $\leq 10\text{mol}\%$ ) 就可以使前者的高温  $\gamma_{\text{II}}$  相稳定到室温. 在大约 700°C 以上,  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  与  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  形成连续固溶体  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ . 随着温度的降低, 固溶区变窄, 但在室温下  $0.1 \leq x \leq 0.5$  的较宽区域都

是  $\gamma_{\text{II}}$  相固溶体。相图研究结果将另文报道,本文着重报道此赓二元系中离子导电性的研究结果,同时也简要叙及  $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$  赓三元中离子导电性的情况。

## 二、实 验

### 1. 样品制备

用光谱纯  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  或  $\text{GeO}_2$  作原料,用固态反应法先分别合成  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  和  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  或  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 。按理想配比称量、混匀和研磨后,在  $1000^\circ\text{C}$  恒温三天,然后冷却到室温进行 X 射线物相鉴定。结果表明已分别生成了  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  和  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  或  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  单相。

用合成好的  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  和  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  或  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  作原料,按不同的克分子百分数配制各种成分的样品。称量、混匀和研磨后,在室温下以  $500\text{--}550\text{kg}$  的压力压制成直径为  $12\text{mm}$ 、厚  $1\text{--}3\text{mm}$  的圆片。在  $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$  高温炉中烧结 7 天。冷却到室温后进行 X 射线物相鉴定,结果表明已形成了相应的固溶体。样品片呈白色,表面有微晶。经研磨抛光后,在  $10^{-5}\text{Torr}$  真空度下蒸镀金电极(用镍、铬打内衬),这样的样品片用作电导率测量。

### 2. 电导率测试

样品与白金电极的接触是用弹簧压紧的。测试系统同文献 [6]。用带信号发生器和电平仪的国产 CD-6 电桥,在  $500\text{kHz}$  固定频率下测量从室温到  $300^\circ\text{C}$  不同温度下各种样品的总电导,考虑几何因子后即可计算出样品在该温度的总电导率。信号电压为  $77\text{mV}$ ,样品暴露于大气中。

在不同温度下测量了各种样品的电子电导率。所用样品的制备方法同交流测试。用 MP75 型恒电势器作恒定直流电源,用 Keithley 191 型数字多用表测量电流。由稳态电流和所加电压及样品几何尺寸就可以求出电子电导率。

## 三、结果和讨论

### 1. $\text{Li}_3\text{VO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 体系的离子导电性

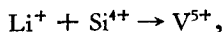
我们首先感兴趣的是电导率与成分的关系,由此可以挑选出电导率最佳成分以便进行更深入的研究。图 1 示出了四个温度下电导率随成分的变化曲线。为便于讨论,在图 1 的上部示出了  $0\text{--}300^\circ\text{C}$  赓二元系相区。

由于仪器的限制,我们的测量是在  $500\text{kHz}$  固定频率下进行的。通常电导率是频率的函数,但在中频区电导率出现平台,即与频率无关。我们对成分为  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  的固溶体样品在  $100\text{Hz}\text{--}1.6\text{MHz}$  的频率范围内测量了电导率与频率的关系,发现在  $100\text{Hz}\text{--}700\text{kHz}$  的频率范围内电导率基本恒定。我们以前的研究也表明  $500\text{kHz}$  的电导率与阻抗谱法获得的数值基本一致<sup>[7]</sup>。因而,本实验所获得的电导率数据接近于样品的真实电导率值。

由图 1 可以看出,等温电导率曲线可以分为三个区域(将  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的克分子百分比用

$x$  表示):

1) 对  $x < 10\text{mol}\%$ , 随着  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  含量的增加, 电导率急剧升高. 相图表明, 由室温到  $300^\circ\text{C}$ ,  $x \leq 0.1$  是以  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  低温相为基的局部固溶体区域.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的加入有助于形成间隙锂离子, 可能的机制是



即由于 Si 是正四价, V 是正五价, 当一个 Si 取代一个 V 时, 为了维持电中性, 则必须引入一个间隙锂离子, 这些锂离子成为附加的电荷载流子, 如果迁移率不受影响, 则运动离子浓度的增高必然导致电导率增加.

2) 对  $10 < x < 50\text{mol}\%$ , 开始时电导率随  $x$  的增加而增高, 到  $30 < x < 50\text{mol}\%$  时, 电导率基本上不随成分变化. 由图 1 可知, 此区间是  $\gamma_{\text{II}}$  相固溶体. 上述的间隙锂离子数目随  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  含量的增加而继续增大, 因而导致电导率增高. 但是间隙锂离子数增大到一定程度后, 可能会形成间隙锂离子对, 这两个锂离子的位置靠得很近, 不能同时被占据, 只有当一个锂离子离开或进入成对位置中的一个位置时, 另一个锂离子才可以进入或离开成对位置中的另一个位置. 也就是说这两个间隙锂离子不是各自“自由”运动的, 而是相互耦合进行

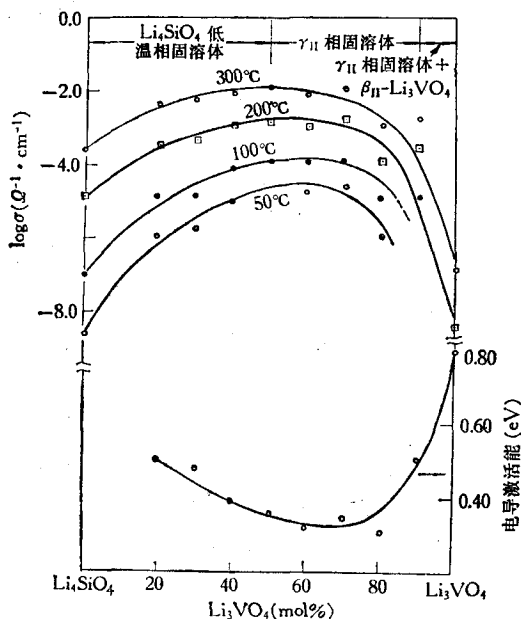


图 1  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  体系中电导率及电导激活能与成分的关系

合作运动. 因而电导率不再随间隙锂离子数的增大而继续增高.

3) 对  $50 < x \leq 100\text{mol}\%$ , 电导率随  $x$  的增加而降低. 在所研究的温度范围内, 此区间是以  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的低温相为基的固溶体(图 1), 而纯  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的电导率是相当低的, 因而随着  $x$  的增加, 电导率就趋近于纯  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的数值.

图 1 的下部还画出了电导激活能与成分的关系, 除变化方向与电导率相反外, 总的趋势与电导率随成分的变化相一致.

图 2 是室温下  $^7\text{Li}$  核磁共振谱线宽度与成分的关系.

由上述研究可以明显地得出结论: 在  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  二元系中,  $\gamma_{\text{II}}$  相固溶体  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  的离子导电性最好. 我们选择其中的一种成分  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  作进一步的研究.

图 3 给出了  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  多晶样品的电导率与温度的关系. 为了比较, 还示出了用相同方法测得的 Lisicon 和  $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$  多晶样品的数据以及取自文献 [8] 的  $\text{LiI}(50\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3)$  和  $\text{Li} \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的数据. 在所研究的温度范围内,  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  与  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ - $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  二元系中最佳成分  $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$  的电导率十分接近. 但未作致密度校

正,也未扣除晶界电阻的影响. 文献[3]用阻抗谱法在  $18^\circ\text{C}$  测得  $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$  的体电导率为  $4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 我们测得  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  的室温电导率比  $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$  的略高,因而前者在室温下的体电导率应接近于  $4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 它比 Lisicon 的室温电导率大约高一个数量级,也高于用作固体电池的电解质  $\text{LiI}(50\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3)$  的电导率.

$\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  的电导率对数与温度倒数的曲线在  $42^\circ\text{C}$  和  $192^\circ\text{C}$  附近各有一个拐点. 在前一个温度附近  $^7\text{Li}$  核磁共振谱出现四极分裂,究竟是微量吸附水的影响还是锂离子近邻环境的变化,尚不十分清楚. 在  $192^\circ\text{C}$  附近, DTA 并未发现对应的热峰,  $\gamma_{\text{II}}$  相的结构也不大可能有变化. 对  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  的其它成分以及  $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$  样品,在这个温度附近都观察到了电导率的类似变化. 这很可能是锂离子跃迁机制的变化. 在  $42\text{--}192^\circ\text{C}$  的温度范围内,  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  的电导激活能为  $0.36\text{eV}$ , 而  $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$  在相应温度范围内的激活能为  $0.37\text{eV}$ , 二者也很接近.

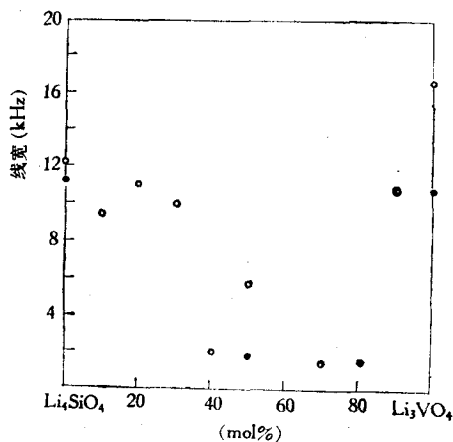


图2  $^7\text{Li}$  核磁共振谱线宽度与成分的关系  
( $T = 297\text{K}$ ,  $f = 35.02\text{MHz}$ ),  
○和●为两次制备的样品

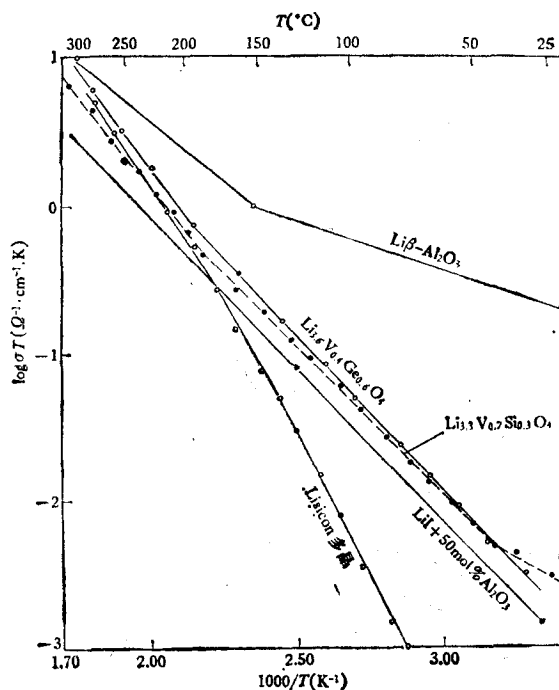


图3  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  及某些重要的锂离子导体的电导率与温度  $T$  的关系

在不同温度下,用直流极化实验测量了电子电导率. 为了获得稳态电流数值,每改变一次电压,实验至少要持续 24 小时,这说明少数载流子(电子或空穴)的扩散系数很小. 这

样测出的电子电导率只是上限值。在所有测量温度下,电子电导率都至少比总电导率低五个数量级,因而  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  中的主要电荷载流子是锂离子。另外,根据  $^7\text{Li}$  核磁共振谱线的运动变窄效应也证明了这一点。

为了进一步证实  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  中锂离子是主要电荷载流子,且电子电导率可以被忽略,我们还用固体电化学方法测量了锂离子迁移数。所用的原理性电池是  $\text{Li}/\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4/\text{PbI}_2, \text{Pb}$ 。此电池在  $25^\circ\text{C}$  时的理论电动势为  $1.896\text{V}$ 。如果  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  的电子电导率高,将导致电池自放电,从而使电动势降低。实际测量的稳态电动势为  $1.9\text{--}2.0\text{V}$ ,与理论值符合得较好。这表明锂离子迁移数(理论电动势与实测电动势之比值)为 1,这再次说明了  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  中锂离子是运动离子,而且电子电导率很小。

为了检验  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  的稳定性,我们将样品在  $300^\circ\text{C}$  保温 15.5 小时后并未观察到电导率有降低的现象。因而与  $\text{LiSiO}_3$  不同,  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  在高温下是稳定的,并不发生相分解。同时这种材料还具有不易吸潮和不受环境气氛(如  $\text{CO}_2$ )的影响以及容易制备等优点。还应指出,与  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$  相比,二者所用的原料中  $\text{SiO}_2$  比  $\text{GeO}_2$  便宜得多,而且大量可得。综上所述,  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  和相近成分的固溶体有可能在高能量密度的固体电池中获得应用。

## 2. $\text{Li}_3\text{VO}_4\text{--Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{VO}_4$ 赓三元系中的离子导电性

如前所述,  $\text{Li}_3\text{VO}_4\text{--Li}_4\text{SiO}_4$  和  $\text{Li}_3\text{VO}_4\text{--Li}_4\text{GeO}_4$  两个赓二元系在较高温度下都是  $\gamma_{\text{II}}$  相连续固溶体,且在室温下此固溶区也很宽。而且  $\gamma_{\text{II}}$  相固溶体的锂离子电导率相当高。这样,人们自然希望了解  $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{VO}_4$  赓三元系的离子导电性,以便知道在此赓三元系中是否存在离子电导率更高的材料。为此,我们分别固定  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  为 30mol% 和 50mol%, 而改变  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  和  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的相对比例,即研究  $0.3\text{Li}_3\text{VO}_4\text{--}x\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--}(0.7-x)\text{Li}_4\text{GeO}_4$  和  $0.5\text{Li}_3\text{VO}_4\text{--}x\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--}(0.5-x)\text{Li}_4\text{GeO}_4$  两个体系的电导率与  $x$  值的关系。样品制备和测试方法都和前面的二元系一样。

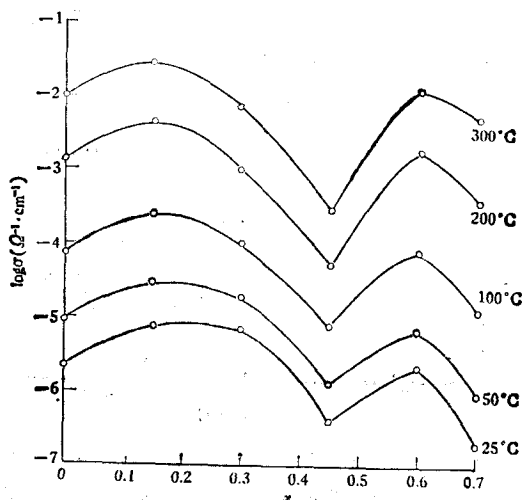


图4  $0.3\text{Li}_3\text{VO}_4\text{--}x\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--}(0.7-x)\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的等温电导率与  $x$  的关系

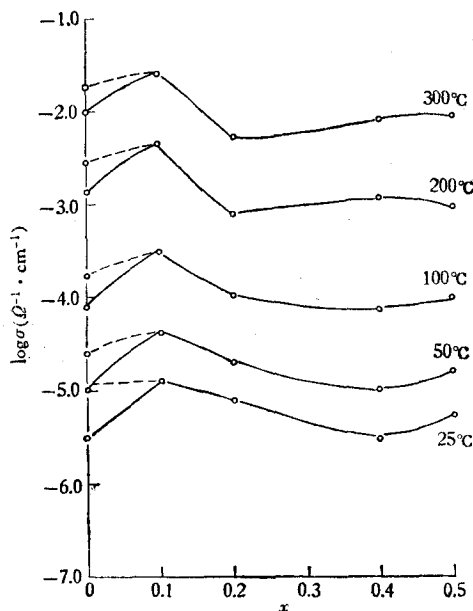


图 5  $0.5\text{Li}_3\text{VO}_4-x\text{Li}_4\text{SiO}_4-(0.5-x)\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的等温电导率与  $x$  的关系

图 4 和图 5 分别给出了这两个体系的等温电导率随  $x$  值的变化。

在  $0.3\text{Li}_3\text{VO}_4-x\text{Li}_4\text{SiO}_4-(0.7-x)\text{Li}_4\text{GeO}_4$  体系中,电导率与  $x$  的关系可以分成两段来考虑。当  $x < 0.45$  时,用 Si 部分取代  $\text{Li}_{3.7}\text{V}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{O}_4$  中的 Ge 后,在开始阶段电导率显著增加,  $x \approx 0.15$  时电导率极大,然后  $x$  再增加电导率下降,到  $x \approx 0.45$  电导率达到极小。从  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  一侧出发,随着  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  的加入,电导率显著增加,到  $x \approx 0.6$  时达到极大,然后随着  $x$  的减少而降低,到  $x \approx 0.45$  电导率达到极小。图 5 左边的情况与图 4 相似,而右边的情况却不一样,即在  $\text{Li}_{3.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4$  中用 Ge 取代 Si 后,其电导率基本不受影响。

赝三元系相图(图 6)可以定性解释上述的电导率与  $x$  的关系。相图中在  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  恒等于 30mol% 的线上,当  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的含量小于 50mol% 时是  $\gamma_{\text{II}}$  相固溶体区域,但当大于 50mol% 时是  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的低温相固溶体,因此  $x \approx 0.5$  正好是两个不同结构固溶体区域的边界,这基本上与图 4 中电导率的极小值相对应。而对于  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  恒等于 50mol% 的线全部处于  $\gamma_{\text{II}}$  相固溶体区域,这就是图 5 与图 4 的右边有重大差异的原因。

由图 4 和图 5 还可以看出,在  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$   $\gamma_{\text{II}}$  相固溶体中,用少量的 Si 取代 Ge 可使离子电导率增高, Si 的含量再增加时,电导率又与纯  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$  的相近。而用 Ge 去取代  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$   $\gamma_{\text{II}}$  相固溶体中的 Si,电导率略微降低或基本不变。这可能表明,由  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  和  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$  所稳定的  $\gamma_{\text{II}}$  相固溶体中 ( $\text{SiO}_4$ ) 和 ( $\text{GeO}_4$ ) 四面体在取向上有微小差异,前者更便于锂离子运动。

图 6 还示意地画出了  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  赝三元系中室温离子电导率高于  $10^{-6}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  的范围。在所研究的成分中,  $\text{Li}_{3.5}\text{V}_{0.5}\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$  的电导率最高,室温下为  $1.3 \times 10^{-5}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,电导激活能约为 0.40eV。如果考虑致密度校正和晶界电阻后,估计体电导率应大于  $4 \times 10^{-5}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

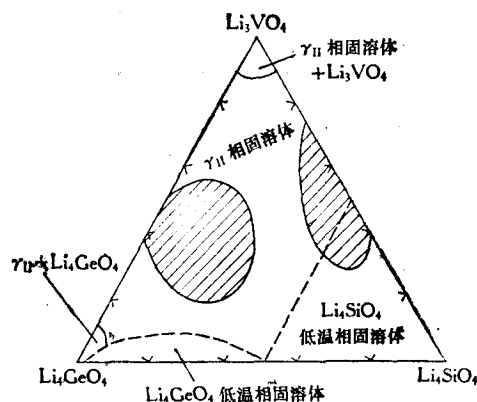


图 6  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  赝三元系室温离子电导率高于  $10^{-6}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  的区域

## 参 考 文 献

- [1] 唐禄生、车广灿、陈立泉, 物理学报, **29**(1980), 1497.
- [2] 车广灿、陈立泉, 硅酸盐学报, 待发表.
- [3] J. Kuwano and A. R. West, *Mat. Res. Bull.*, **5**(1980), 1661.
- [4] A. R. West, *J. Appl. Electrochem.*, **3**(1973), 327.
- [5] W. Gratzler, H. Bittner, H. Nowotny and K. Seifert, *Zeitschrift für Kristallographie*, **133**(1971), 260.
- [6] 陈立泉、王昌庆、王连忠、肖超亮、毕建清, 物理学报, **29**(1980), 661.
- [7] 赵宗源、陈立泉, 物理, **11**(1982), 348.
- [8] U. V. Alpen and M. F. Bell, In *Fast Ion Transport in Solids*, edited by P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy (North Holland, New York, Amsterdam, Oxford, 1979), p. 463.

# NEW LITHIUM IONIC CONDUCTORS IN PSEUDOBINARY SYSTEM $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$ AND PSEUDOTERNARY SYSTEM $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$

CHEN LI-QUAN WANG LIAN-ZHONG CHE GUANG-CAN WANG GANG  
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

## ABSTRACT

The ionic conduction in the systems of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  and  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  has been studied in the temperature range from room temperature to  $300^\circ\text{C}$ . It is found that the  $\gamma_{\text{II}}$ -phase solid solution  $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  are good ionic conductors. Among the compositions studied  $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$  is the highest ionic conductivity which reaches  $1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at room temperature with activation energy 0.36eV in the temperature range  $42^\circ$ — $192^\circ\text{C}$ . It's electronic conductivity is negligible, therefore it is one of the best lithium ionic conductors discovered so far. The high conductivity domains in system  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ - $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$  have been roughly determined. It is found that the substitution Si for Ge in  $\text{Li}_{3.5}\text{V}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4$  can cause the ionic conductivity increase. The ionic conductivity of  $\text{Li}_{3.5}\text{V}_{0.5}\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$  at room temperature is  $1.3 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  with an activation energy 0.4eV.