

ساخت شیشه-سرامیک هادی یون لیتیوم با هدایت یونی بالا برای ساخت باتری های لیتیوم-اکسیژن و یون-لیتیوم تمام جامد

محمد ایل بیگی^{۱*}، علیرضا فضلعلی^۱، مهدی کزازی^۲ و امیرحسین محمدی^{۳،۴} و ۵

۱- دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اراک

۲- دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر

۳- انستیتو تحقیقاتی مهندسی شیمی و نفت، پاریس، فرانسه

۴- دانشکده مهندسی و علوم، دپارتمان مهندسی مواد، متالورژی و معدن، دانشگاه لاول، کبک، کانادا

۵- دانشکده مهندسی، دپارتمان مهندسی شیمی، واحد تحقیقاتی ترمودینامیک دوربان، دانشگاه کوازولو-ناتال، افریقای جنوبی

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۱/۱۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۳/۱۶)

چکیده - در این تحقیق غشای شیشه-سرامیک جدید با ساختار نوع ناسیکون و فرمول کلی $(Li_{1+x+y}Al_xCr_yGe_{2-x-y}(PO_4)_3, x+y=0/5)$ با روش انجماد سریع شیشه مذاب و تبدیل به شیشه-سرامیک از طریق عملیات حرارتی، سنتز و اثر اضافه نمودن غلظت های متفاوتی از عناصر آلومینیوم و کروم به ساختار $LiGe_2(PO_4)_3$ جهت بهبود هدایت یونی مورد بررسی قرار گرفت. جایگزینی جزئی یون های Ge^{4+} موجود در ساختار ناسیکون با یون های Al^{3+} و Cr^{3+} منجر به القای مقادیر بیشتری از یون های لیتیوم در حفره های خالی A_2 جهت موازنه بار و همچنین تغییر در پارامترهای شبکه کریستال شد. این دو عامل باعث افزایش هدایت یونی شیشه-سرامیک شد. مشخصه یابی و بررسی ساختارهای آمورف و کریستاله در این تحقیق با آزمون های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و طیفسنجی امپدانس مختلط (CIS) انجام گرفت. بیشترین هدایت یونی برابر با $8/82 \times 10^{-3}$ زیمنس بر سانتی متر برای نمونه با $x=0/4$ و $y=0/1$ $(Li_{1.5}Al_{0.4}Cr_{0.1}Ge_{1.5}(PO_4)_3)$ که در دمای $850^\circ C$ درجه سانتی گراد برای مدت ۸ ساعت کریستاله گردید، حاصل شد. این نمونه همچنین کمترین انرژی اکتیواسیون معادل $0/267$ الکترون ولت را از خود نشان داد.

واژگان کلیدی: الکترولیت جامد، شیشه-سرامیک نوع ناسیکون، غشای هادی یون لیتیوم، باتری لیتیوم-اکسیژن، باتری یون-لیتیوم تمام جامد.

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: ms.2006.illbegi@gmail.com

Preparation of Lithium Ion Conductor Glass-Ceramic with High Conductivity for Producing Lithium-Air and all-Solid-State Lithium-Ion Batteries

M. Illbeigi^{1*}, A. R. Fazlali¹, M. Kazazi² and A. H. Mohammadi^{3,4,5}

- 1- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran
 2- Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran
 3- Institute of Research in Chemical and Petroleum Engineering (IRGCP), Paris Cedex, France
 4- Department of Mines, Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec (QC), G1V 0A6, Canada
 5- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Durban Thermodynamics Research Unit, University of KwaZulu-Natal, Durban, South Africa

Abstract: In this research, new lithium ion conductor glass-ceramics with NASICON-type structure ($Li_{1+x}Al_xCr_yGe_{2-x-y}(PO_4)_3$, $x+y=0.5$) were synthesized using melt-quenching method and converted to glass-ceramics through heat treatment. Influence of addition of different concentrations of aluminum and chromium in $LiGe_2(PO_4)_3$ glass-ceramic was investigated for ionic conduction improvement. Substitution of Ge^{4+} ions in NASICON structure by Al^{3+} and Cr^{3+} ions induced more Li^+ ions in A_2 vacant sites to obtain charge balance and also changed the unit cell parameters. These two factors led to ionic conductivity improvement of synthesized glass-ceramics. The glass-ceramics were characterized and the amorph structures were investigated by X-ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Complex Impedance Spectroscopy (CIS). The highest lithium ion conductivity of 8.82×10^{-3} S/cm was obtained for $x=0.4$ and $y=0.1$ ($Li_{1.5}Al_{0.4}Cr_{0.1}Ge_{1.5}(PO_4)_3$) crystallized at $850^\circ C$ for 8 h with minimum activation energy of 0.267 eV.

Keywords: Solid electrolyte, NASICON-type glass-ceramic, Lithium ion conductor, Lithium-air battery, All-solid-state battery

فهرست علائم

k	ثابت بولتزمن (ژول بر کلوین)	A	ضریب نمایی معادله آرنیوس
R_t	مقاومت کل (اهم)	D	ضخامت نمونه (متر)
S	سطح پوشش داده شده (مترمربع)	E_a	انرژی اکتیواسیون (الکترون ولت)
σ_t	هدایت یونی ویژه (زیمنس بر سانتی متر)	Hz	فرکانس (هرتز)
		K	دمای مطلق (کلوین)

۱- مقدمه
 امروزه ساخت باتری‌های یون-لیتیوم با ایمنی و چگالی انرژی بالا دو چالش مهم برای سازندگان باتری‌های یون-لیتیوم می‌باشد. باتری‌های تجاری که تاکنون توسط شرکت‌های باتری‌سازی ساخته شده است حاوی حلال‌های آلی اشتعال‌پذیر مانند اتیلن کربنات، دی‌متیل کربنات و اتیل

متیل کربنات می‌باشد. به‌طوری که تاکنون موارد زیادی از انفجار این باتری‌ها در تلفن‌ها و کامپیوترهای همراه و همچنین خودروهای هیبریدی و الکتریکی گزارش شده است. از اینرو این باتری‌ها برای استفاده‌های خاصی مانند صنعت حمل و نقل و خودروهای الکتریکی و هیبریدی مناسب نمی‌باشد. زیرا عملیات شارژ و تخلیه در این باتری‌ها معمولاً در نرخ‌های

جریانی بالایی صورت می‌پذیرد که این امر می‌تواند عامل انفجار و اشتعال در این باتری‌ها شود [۱]. باتری‌های یون-لیتیوم تمام جامد و باتری‌های لیتیوم-اکسیژن با کنترولیت‌های آبی دو دسته جدید از باتری‌های یون-لیتیوم بوده که اخیراً توسط محققین برای حل مشکل ایمنی و چگالی انرژی پایین مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این باتری‌ها شامل کنترولیت‌های جامد و یا ترکیبی از کنترولیت‌های جامد و آبی بوده و دیگر مشکلات حلال‌های آلی اشتعال‌پذیر را ندارند. هر دو نوع این باتری‌ها نیازمند غشاهای جامد هادی یون لیتیوم به‌عنوان کنترولیت یا محافظ آند می‌باشند [۲ و ۳]. کنترولیت‌های جامد که در این باتری‌ها استفاده می‌شوند باید ویژگی‌های خاصی مانند هدایت الکترونی بسیار پایین، هدایت یونی بالا برای یون‌های لیتیوم، عدم عبوردهی مولکول‌های آب و پایداری الکتروشیمیایی بالا در تماس با آند و کاتد داشته باشند [۴-۷]. همچنین در ارتباط با باتری‌های لیتیوم-اکسیژن، این غشاهای می‌بایست پایداری بالایی در تماس با فلز لیتیوم داشته باشند [۸].

غشاهای نوع پروسکایت^۱، گارنت^۲، ناسیکون^۳ و لیسیکون^۴ چهار گروه اصلی از کریستال‌های هادی یون لیتیوم که تاکنون توسط محققین مورد بررسی و آزمایش قرار گرفته‌اند، می‌باشند [۹]. غشاهای نوع ناسیکون دارای فرمول کلی $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ می‌باشد که M یون‌هایی مانند Ti^{4+} یا Ge^{4+} می‌باشد که کریستال‌های با Ti^{4+} به‌علت کاهش یون Ti^{4+} به Ti^{3+} در تماس با لیتیوم فلزی ناپایدار بوده و دچار تغییر ساختار می‌گردند. از اینرو برای استفاده در باتری‌های لیتیوم-اکسیژن مناسب نمی‌باشند. تنها ساختارهای ناسیکون حاوی Ge^{4+} کریستال‌هایی با هدایت بالا برای یون لیتیوم و همچنین کلیه خواص ذکر شده در قسمت قبل را دارا می‌باشند [۱۰-۱۳]. ناسیکون دارای ساختار سه بعدی (کریستال رومبوهدرال با گروه فضایی $R\bar{3}c$) می‌باشد که کانال‌های مناسبی برای مهاجرت یون لیتیوم در آن وجود دارد. این کانال‌ها از طریق اتصال دو نوع پلی هدران شامل GeO_6 (اکتاهدرال) و PO_4 (تتراهدرال) به یکدیگر تشکیل

شده و ساختار سه بعدی $[\text{Ge}(\text{PO}_4)_3]^-$ را می‌سازند که شامل دو نوع حفره A_1 و A_2 می‌باشند که یون‌های لیتیوم می‌توانند این حفره‌ها را اشغال کنند. در ساختار کلی ناسیکون با فرمول $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ که هیچ نوع ناخالص سازی به آن اضافه نشده است حفره‌های A_2 خالی می‌باشند ولی حفره‌های A_1 با یون لیتیوم اشغال شده‌اند. زمانی که یون‌های Ge^{4+} به‌طور جزئی با یون‌های سه ظرفیتی مانند Al^{3+} یا Cr^{3+} جایگزین می‌شوند علاوه بر اشغال حفره‌های خالی A_2 با یون‌های لیتیوم ابعاد سلول واحد کریستال نیز افزایش می‌یابد و نهایتاً افزایش غلظت یون لیتیوم در کریستال و تغییر ابعاد سلول واحد منجر به افزایش هدایت یونی می‌شود [۱۴-۱۸].

اثر افزودن ناخالص ساز آلومینیوم بر روی هدایت یونی $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است، به گونه‌ای که جایگزینی ۲۵ درصد یون‌های Ge^{4+} با یون‌های Al^{3+} سبب رسیدن به بیشینه هدایت یونی می‌گردد [۲۰ و ۱۹]. همچنین محققین دیگری نیز اثر افزودن ناخالص ساز کروم به ساختار $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ را مورد بررسی قرار دادند [۲۱ و ۲۲]. ژانگ و همکاران نیز اثر افزودن ناخالص سازهای کروم و آلومینیوم را به ساختار $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ مورد بررسی قرار دادند. جایگزینی همزمان یون‌های Ti^{4+} با یون‌های آلومینیوم و کروم، افزایش چشمگیری را در هدایت یونی این شیشه-سرامیک نشان داد [۲۳].

غشاهای هادی یون لیتیوم نوع ناسیکون با روش‌های مختلفی از جمله تف‌جوشی پودر مواد اولیه [۲۵ و ۲۴]، روش سل-ژل [۲۶ و ۲۷] و یا روش شیشه-سرامیک (سرد نمودن سریع شیشه مذاب و کریستالیزاسیون با کمک عملیات حرارتی) [۲۸-۳۰] تهیه می‌شوند. روش شیشه-سرامیک به‌علت ایجاد ساختار هموزن و بدون تخلخل و همچنین هدایت بالای یون لیتیوم نسبت به سایر روش‌ها برتری داشته و در این تحقیق برای ساخت غشای هادی یون لیتیوم از آن استفاده شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۱-۲- سنتز نمونه‌ها

در این تحقیق برای اولین بار اثر افزودن ناخالص سازهای آلومینیوم و کروم به ساختار $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ به‌طور همزمان مورد بررسی قرار گرفت. در این شیشه-سرامیک جدید $(\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{Ge}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3, x+y=5)$ ، غلظت کروم در نمونه‌های سنتز شده به ترتیب برابر با $y=0, 0/1, 0/25, 0/4, 0/5$ و غلظت آلومینیوم به ترتیب برابر با $x=0/5, 0/4, 0/25, 0/1, 0$ می‌باشد. و تنها ۲۵ درصد از یون‌های Ge^{4+} با مجموع یون‌هایی از آلومینیوم و کروم جایگزین گردید.

این پنج نمونه که شامل $y=0, 0/1, 0/25, 0/4, 0/5$ می‌باشد در ادامه با $\text{Cr}_{0.5}$ و $\text{Cr}_{0.4}$, $\text{Cr}_{0.25}$, $\text{Cr}_{0.1}$, Cr_0 برچسب گذاری و نمایش داده شده است. فرآیند کریستالیزاسیون نمونه‌های شیشه‌ای ساخته شده که به شدت هدایت یونی نمونه‌ها را مورد تأثیر قرار می‌دهد، در دماها و زمان‌های مختلفی صورت پذیرفت و دما و زمان بهینه آن به‌طوری که بیشترین هدایت یونی حاصل گردد به دست آمد.

برای ساخت نمونه‌ها مقادیر استوکیومتری از مواد اولیه شامل دی‌اکسید ژرمانیوم (مرک)، کربنات لیتیوم (مرک)، اکسید آلومینیوم (سیگما آلدریج)، اکسید کروم سه ظرفیتی (مرک) و فسفات دی‌هیدروژن آمونیوم (مرک) وزن شده و برای مدت ۲۰ دقیقه در هاون چینی کوبیده شد تا پودر نرم یکنواخت حاصل گردد. سپس این پودر در کوره تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت دو ساعت حرارت داده شد تا گازهای آمونیاک، دی‌اکسید کربن و بخار آب حاصل از تخریب شیمیایی مواد اولیه از پودر اولیه خارج گردد.

ماده پفکی شکل حاصل از کوره خارج شده و مجدداً در هاون چینی کاملاً کوبیده شده تا پودر نرم جدید حاصل گردد. سپس پودر حاصل در بوته پلاتینی ریخته شده و برای ذوب تا دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت و به مدت یک ساعت در این دما نگه‌داشته شد. در ادامه مخلوط یکنواخت شیشه مذاب در میان دو صفحه استیل پیش گرم شده (۳۰۰ درجه

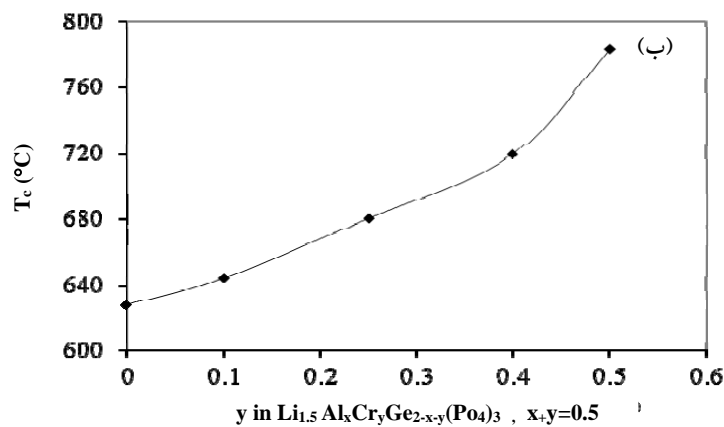
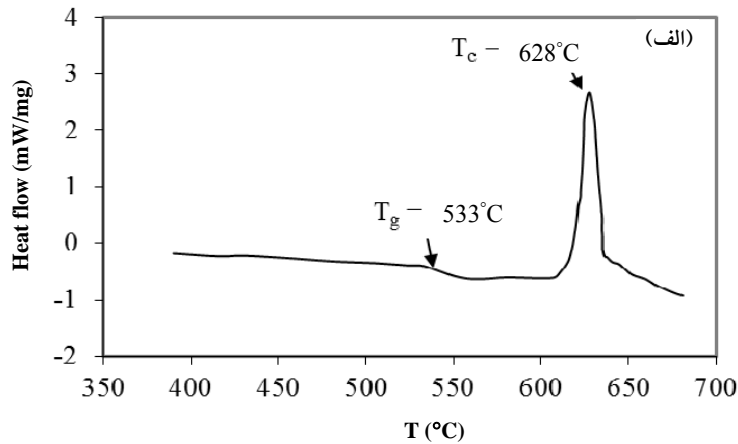
سانتی‌گراد) سرد و پرس گردید. در این مرحله، لایه‌های نازک شیشه‌ای شفاف حاصله به سرعت به کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد منتقل شده تا تنش‌های حرارتی آن دفع گردد و برای دو ساعت در این دما نگه‌داشته شد. و پس از سرد شدن، قطعات شیشه‌ای با الماس مخصوص به ابعاد 1×1 سانتی متر مربع برش داده شد و در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۸ ساعت کریستاله گردیدند.

۲-۲- مشخصه‌یابی و بررسی نمونه‌های سنتز شده

رفتار حرارتی نمونه‌های شیشه‌ای، شامل محاسبه دمای کریستالیزاسیون، به کمک آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی^۵ (DSC) بر روی پودر ریز نمونه‌های شیشه با نرخ حرارت‌دهی، پنج درجه سانتی‌گراد بررسی گردید. تعیین فازهای تشکیل یافته پس از انجام عملیات حرارتی با کمک پراش پرتو ایکس^۶ (XRD) با استفاده از تابش اشعه $\text{Cu K}\alpha$ در بازه ۷۰-۱۰ درجه انجام شد. همچنین از سطح مقطع شکسته شده نمونه‌ها با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۷ (FESEM) جهت بررسی کریستال‌ها و مرزخانه‌ها و همچنین فازهای اضافی تشکیل یافته در مرزخانه‌ها، تصویربرداری به‌عمل آمد و آنالیز عنصری فازهای تشکیل یافته با کمک طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۸ (EDX) انجام پذیرفت. به‌منظور اندازه‌گیری هدایت یونی نمونه‌ها، پس از صیقل دادن آنها و پوشش‌دهی نقره روی طرفین، آزمون طیف سنجی امپدانس مختلط^۹ (CIS) در محدوده فرکانسی 10^6 -۱ هرتز انجام پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی برای نمونه‌های آمورف را نشان می‌دهد در شکل ۱-الف نمودار شار حرارتی برای نمونه Cr_0 نشان‌دهنده پیک گرمای مربوط به دمای کریستالیزاسیون در ۶۲۸ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در شکل ۱-ب نیز منحنی تغییرات دمای کریستالیزاسیون (Tc) برای پودرهای شیشه مربوط به Cr_0 , $\text{Cr}_{0.1}$, $\text{Cr}_{0.25}$, $\text{Cr}_{0.4}$ و

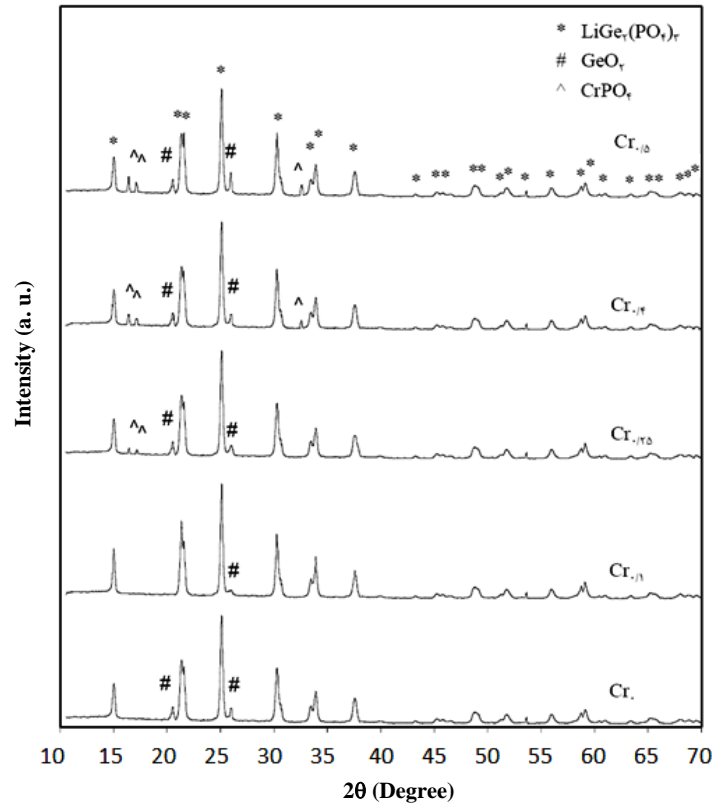


شکل ۱- دمای کریستالیزاسیون: الف) نمودار DSC نمونه Cr_{0.5} و ب) وابستگی دمای کریستالیزاسیون به ترکیب درصد نمونه‌های سنتز شده

فرمول $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ می‌باشد (پیک‌های اصلی منطبق با کارت پی دی اف شماره JCPDS 80-1924 می‌باشند). در این ساختار مبنای یون‌های Al^{3+} و یا Cr^{3+} وجود ندارند. ولی با ورود آلومینیوم و کروم به این ساختار، محلول جامدی ساخته می‌شود که یون‌های Ge^{4+} آن به‌طور جزئی با یون‌های Al^{3+} و Cr^{3+} جایگزین می‌شود. علت این جایگزینی نیز نزدیکی شعاع یونی این سه عنصر می‌باشد ($\text{Al}^{3+} = 0.54 \text{ \AA}$, $\text{Ge}^{4+} = 0.53 \text{ \AA}$ و $\text{Cr}^{3+} = 0.61 \text{ \AA}$). بنابراین با تشکیل این محلول جامد و مشاهده ساختار ناسیکون به‌عنوان فاز اصلی در الگوهای پراش پرتو ایکس، این جایگزینی به اثبات می‌رسد. همان‌طور که در قسمت قبل به آن اشاره شد، این جایگزینی منجر به القای مقادیر بیشتری از یون لیتیم در ساختار (برای برقراری موازنه بار) کریستال شده و

$\text{Cr}_{0.5}$ را نشان می‌دهد که از نتایج آزمون برای هر نمونه به‌طور مجزا حاصل شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت کروم در ساختار کریستال منجر به افزایش دمای کریستالیزاسیون نمونه‌ها می‌شود. برای نمونه بدون آلومینیوم ($\text{Cr}_{0.5}$) این افزایش شدت بیشتری داشته و به حدود ۷۸۷ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. بدین طریق انجام عملیات حرارتی در دمای بالاتر از T_c نمونه‌ها، کریستالیزاسیون همگن و کاملی را تضمین می‌نماید [۲۹].

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه‌های کریستاله شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت هشت ساعت را نشان می‌دهد. در تمامی نمونه‌ها، پیک‌های اصلی (مشخص شده با علامت *) مربوط به ساختار ناسیکون با

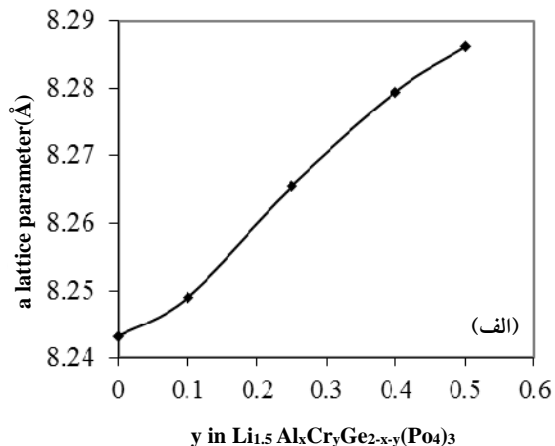
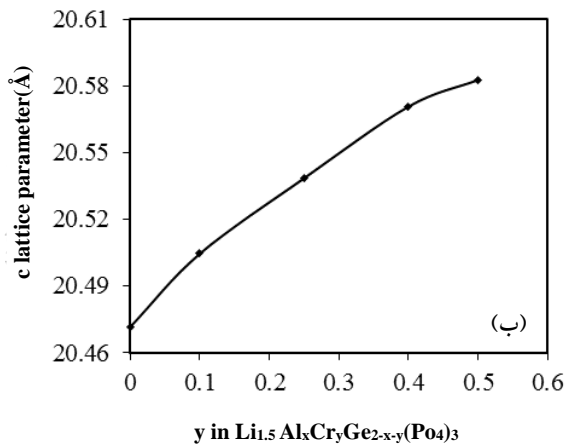


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های کریستاله شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۸ ساعت (مقادیر نشان داده شده بر روی هر نمودار نشان‌دهنده ترکیب درصد می‌باشد).

یون‌های Al^{3+} و Cr^{3+} گردید و فاز ناسیکون به‌عنوان فاز اصلی ظهور نمود ولی همین اختلاف جزئی در شعاع یونی باعث تغییر پارامترهای سلول واحد کریستال با تغییر ترکیب درصد می‌شود. شکل ۳ (الف و ب) تغییرات پارامترهای شبکه (طول محور a و c) را با تغییرات ترکیب درصد اولیه نشان می‌دهد. محاسبه این مقادیر به‌کمک داده‌های پراش پرتو ایکس و با استفاده از نرم‌افزار UnitCell صورت گرفت. با افزایش یون‌های Cr^{3+} در ساختار کریستال، این پارامترها به‌علت بیشتر بودن شعاع یونی Cr^{3+} نسبت به Al^{3+} افزایش یافته و در نتیجه حجم سلول واحد نیز بیشتر می‌شود. این انبساط سلولی به نفع مهاجرت یون‌های لیتیوم می‌باشد ولی از طرفی بر طبق داده‌های مربوط به پراش پرتو ایکس افزایش مقادیر زیادی از یون‌های کروم در ساختار کریستال منجر به تشکیل فاز ثانویه یا فاز غیرهادی در مرزدهانه‌ها می‌شود که این موضوع به ضرر مهاجرت آسان یون

حفره‌های خالی A_2 اشغال می‌شوند. همچنین ابعاد مربوط به سلول واحد کریستال نیز افزایش می‌یابد. افزایش غلظت کروم در ساختار کریستال منجر به تشکیل فاز ثانویه $CrPO_4$ و GeO_2 در مرزدهانه‌ها در طول فرآیند عملیات حرارتی می‌شود. تشکیل این فاز از مهاجرت یون لیتیوم بین کریستال‌ها جلوگیری می‌نماید. تنها در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به $Cr_{0.1}$ تمامی پیک‌های اصلی مربوط به فاز ناسیکون بوده و فاز ثانویه $CrPO_4$ مشاهده نمی‌شود. لازم به‌ذکر است در این نمونه پیک‌های فاز GeO_2 با شدت بسیار پایین دیده می‌شود. ولی در نمونه $Cr_{0.5}$ پیک‌های مربوط به فاز $CrPO_4$ و GeO_2 با شدت زیادی در کنار پیک‌های مربوط به فاز ناسیکون دیده می‌شود.

همان‌طور که در بالا به آن اشاره شد، شعاع مربوط به یون‌های Al^{3+} ، Cr^{3+} و Ge^{4+} به یکدیگر نزدیک بوده و این نزدیکی شعاع نیز منجر به جایگزینی جزئی یون‌های Ge^{4+} با



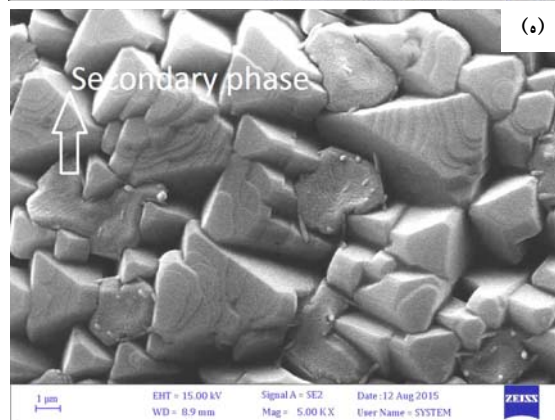
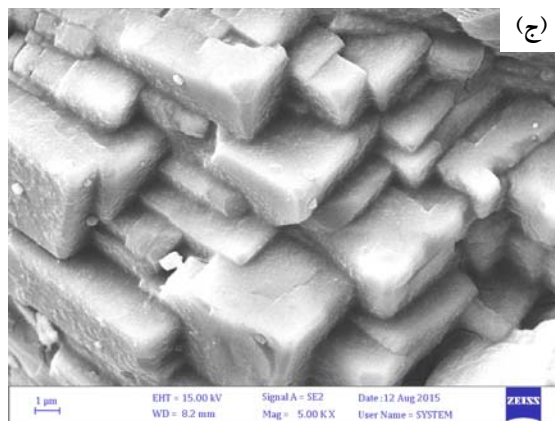
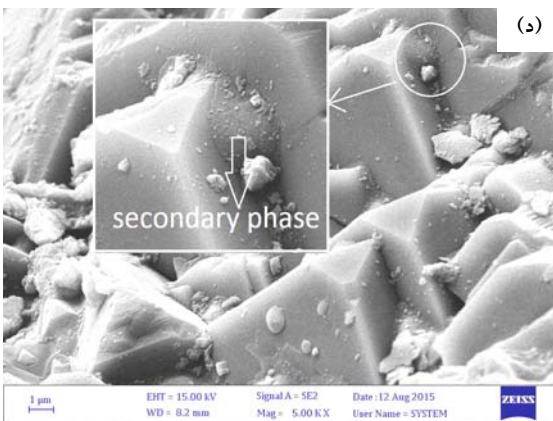
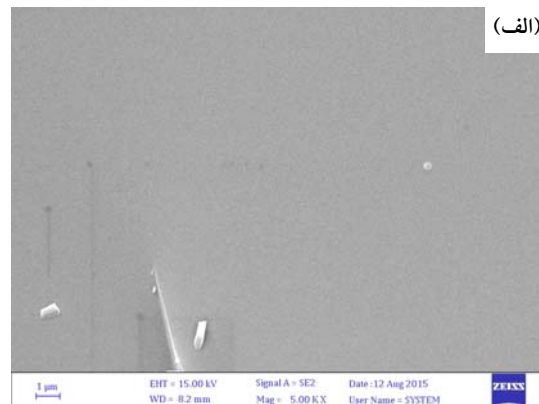
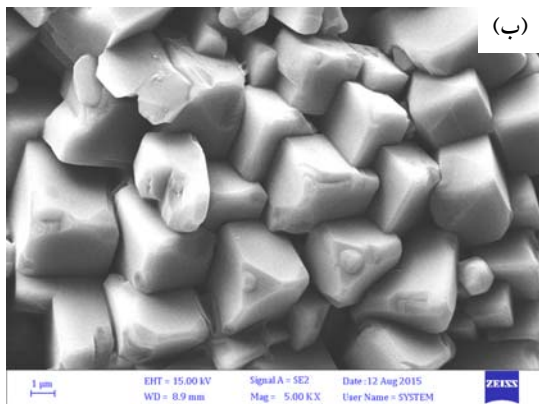
شکل ۳- وابستگی پارامترهای شبکه به تغییرات غلظت یون Cr^{3+} در ساختار کریستال، محاسبه شده به کمک داده‌های پراش پرتو ایکس و نرم‌افزار UnitCell: الف) تغییرات پارامتر شبکه a و ب) تغییرات پارامتر شبکه c

میکرومتر دارند نشان می‌دهند. شکل ۴-د، ۴-ه و ۴-و علاوه بر کریستال‌های توسعه یافته فازهای ثانویه‌ای را در مرزدانه‌ها نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به نمونه‌های $\text{Cr}_{0.4}$ ، $\text{Cr}_{0.25}$ و $\text{Cr}_{0.5}$ می‌باشند. وجود این فازها که شامل GeO_2 و CrPO_4 می‌باشد، برای نمونه $\text{Cr}_{0.5}$ بیشتر می‌باشد. مشاهده این فازها در مرزدانه‌ها دقیقاً منطبق با داده‌های پراش پرتو ایکس این سه نمونه می‌باشد. همان‌گونه که ذکر گردید این فاز ثانویه از مهاجرت یون‌های لیتیوم بین دانه‌های کریستالی ممانعت به عمل آورده و به عبارت دیگر با اثر سدکنندگی منجر به کاهش هدایت یونی می‌شود. آنالیز عنصری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس ترکیب درصد دانه‌ها و فازهای ثانویه تشکیل یافته در مرزدانه‌ها را مشخص خواهد نمود.

شکل ۵ آنالیز عنصری از نمونه‌های کریستال شده و یک نمونه شیشه به کمک طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس را نشان می‌دهد. آزمون مربوط به نقاط و سطوح مختلف بر روی دانه‌های کریستالی مطابقت بالایی را با استوکیومتری اولیه به کار رفته برای هر نمونه نشان می‌دهد. ولی برای نمونه‌های $\text{Cr}_{0.25}$ ، $\text{Cr}_{0.4}$ و $\text{Cr}_{0.5}$ آزمون مربوط به نقاط مختلف در مرزدانه‌ها وجود فازهای GeO_2 یا CrPO_4 و یا مخلوطی از آنها را نشان می‌دهد. قابل ذکر است که آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس توانایی محاسبه درصد

لیتیوم می‌باشد.

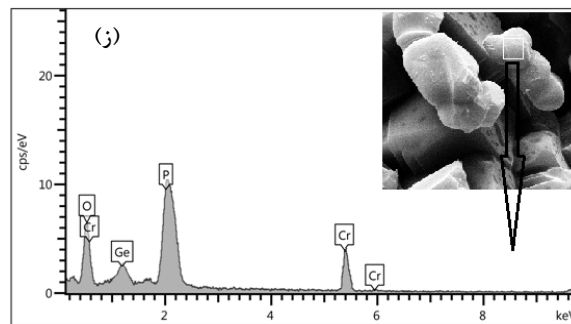
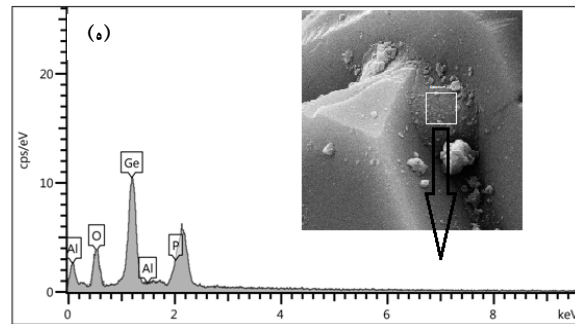
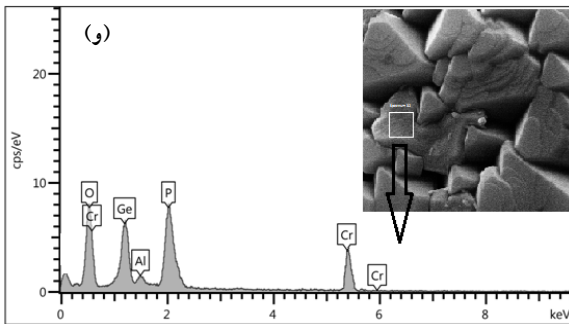
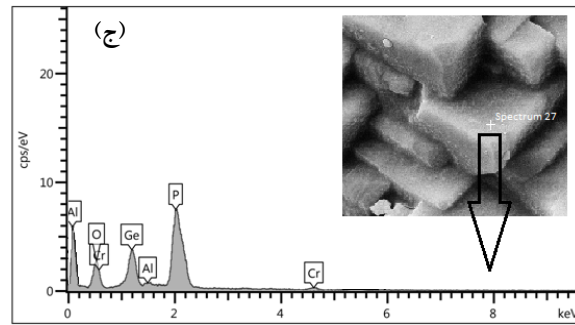
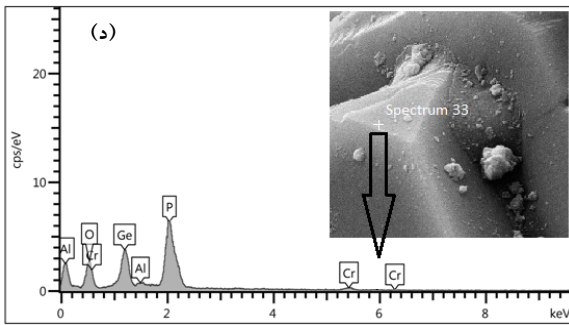
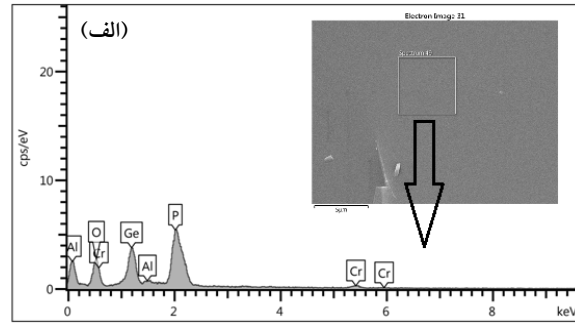
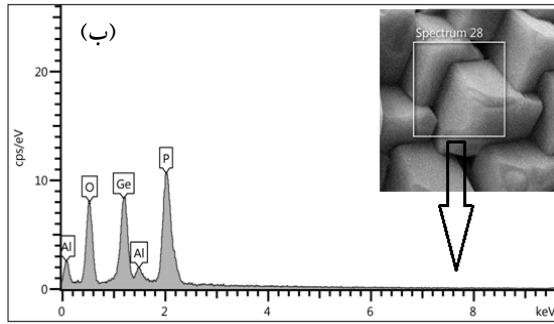
شکل ۴ تصویر سطح مقطع شکسته شده نمونه‌ها را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای نمونه شیشه $\text{Cr}_{0.25}$ و نمونه‌های کریستال شده $\text{Cr}_{0.1}$ ، $\text{Cr}_{0.25}$ ، $\text{Cr}_{0.4}$ و $\text{Cr}_{0.5}$ نشان می‌دهد. شکل ۴-الف مربوط به نمونه شیشه یا آمورف $\text{Cr}_{0.25}$ می‌باشد که در دمای 550°C درجه سانتی‌گراد تنش‌های حرارتی آن دفع شده است. هیچ‌گونه دانه کریستالی یا حفره در شکل مشاهده نمی‌شود که این امر مربوط به سرمایه‌های سریع شیشه مذاب می‌باشد. همان‌طور که در مقدمه ذکر گردید، سنتز به کمک روش انجماد سریع مذاب منجر به ایجاد این ساختار یکنواخت و متراکم بدون حفره می‌شود. در سایر نمونه‌ها، کریستال‌های منظم و شکل‌یافته مکعبی با کمترین مقدار مرزدانه مشاهده می‌شود. در شکل ۴-ب فاز ثانویه برای نمونه Cr_0 در مرزدانه‌ها مشاهده نمی‌شود ولی داده‌های مربوط به پراش پرتو ایکس این نمونه پیک‌های بسیار ضعیف از فاز GeO_2 را نشان داد. در شکل ۴-ج نیز هیچ نوع فاز ثانویه‌ای در نمونه $\text{Cr}_{0.1}$ مشاهده نمی‌شود و این موضوع دقیقاً منطبق با داده‌های پراش پرتو ایکس این نمونه می‌باشد. هر دو شکل ۴-ب و ۴-ج تماس نزدیک و فشردگی میان دانه‌های کریستالی را که سایز متوسطی در حدود ۲ تا ۳



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع شکسته شده شیشه و نمونه‌های کریستاله شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۸ ساعت: الف) $\text{Cr}_{0.25}$ شیشه، ب) Cr_0 ، ج) $\text{Cr}_{0.1}$ ، د) $\text{Cr}_{0.25}$ ، ه) $\text{Cr}_{0.4}$ ، و) $\text{Cr}_{0.5}$

سطوح مشخص شده در شکل ۵ را نشان می‌دهد. این نتایج علت ظاهر شدن پیک‌های مربوط به GeO_2 و CrPO_4 را در الگوی پراش پرتو ایکس روشن می‌سازد. نتایج حاصل از آنالیز عنصری بر روی دانه‌های کریستالی در شکل ۵-ب، ۵-ج

وزنی مربوط به عنصر لیتیم و دیگر عناصر قلیایی را ندارد ولی لیتیم در فرمول کلی $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{Ge}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ درصد وزنی کمتر از ۲/۵ را دارا می‌باشد که تأثیر قابل توجهی بر آنالیز دیگر عناصر ندارد. جدول ۱ ارزیابی عنصری مربوط به نقاط و



شکل ۵- ارزیابی ترکیب شیمیایی دانه‌های کریستالی و فازهای ثانویه تشکیل شده در مرزخانه‌ها به کمک طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX): الف) $\text{Cr}_{0.25}$ شیشه، ب) Cr_0 دانه کریستالی، ج) $\text{Cr}_{0.1}$ دانه کریستالی، د) $\text{Cr}_{0.25}$ دانه کریستالی، ه) $\text{Cr}_{0.25}$ فاز ثانویه در مرزخانه، و) $\text{Cr}_{0.4}$ فاز ثانویه در مرزخانه و ز) $\text{Cr}_{0.5}$ فاز ثانویه در مرزخانه

جدول ۱- آنالیز عنصری مربوط به نقاط و سطوح مختلف قطعات شیشه‌ای و کریستاله به وسیله طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، نقاط و سطوح منطبق شده با شکل ۵

عنصر	شکل ۵- ز	شکل ۵- و	شکل ۵- ه	شکل ۵- د	شکل ۵- ج	شکل ۵- ب	شکل ۵- الف
Cr	۳۳/۸	۲۶/۱	۰/۱	۳/۰	۱/۲	-	۳/۱
Al	-	۰/۳	۰/۲	۱/۸	۲/۵	۲/۶	۱/۷
Ge	۰/۵	۱۷/۲	۶۷/۵	۲۴/۴	۲۵/۶	۲۷/۷	۲۴/۹
P	۲۱/۰	۱۵/۴	۱/۱	۲۳/۹	۲۳/۱	۲۲/۶	۲۲/۹
O	۴۵/۶	۴۱/۰	۳۱/۱	۴۶/۹	۴۷/۶	۴۷/۱	۴۷/۴
Li	*	*	*	*	*	*	*
نتیجه آنالیز	~ CrPO ₄	فاز ناشناخته شبیه به 1GeO ₂ +2CrPO ₄	~ GeO ₂	~ Li _{1.5} Al _{0.25} Cr _{0.25} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃	~ Li _{1.5} Al _{0.4} Cr _{0.1} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃	~ Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃	~ Li _{1.5} Al _{0.25} Cr _{0.25} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃

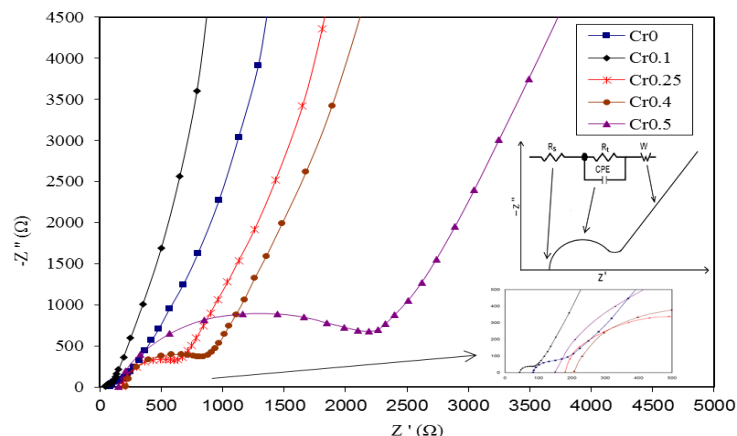
فرکانس‌های بالا با محور مقاومت حقیقی بیانگر مقاومت مدار خارجی نمونه می‌باشد [۳۴-۳۰]. داده‌های آزمایشگاهی امیدانس در این تحقیق بر روی یک مدار معادل که اخیراً توسط تاکام و کومار پیشنهاد شده است برآش گردید [۳۵]. این برآش و محاسبه قطر نیم‌دایره به وسیله نرم‌افزار FRA^۱ انجام شد. بعد از صیقل نمودن دو طرف نمونه‌ها و پوشش‌دهی نقره روی طرفین، نمونه‌ها در یک نگهدارنده در میان دو الکتروود فلزی قرار داده شد و مقاومت کلی از داده‌های امیدانس در محدوده فرکانسی ۱۰^۶-۱ هرتز محاسبه گردید. هدایت یونی ویژه نیز از رابطه ۱ محاسبه شد:

$$\sigma_t = \frac{d}{S \cdot R_t} \quad (1)$$

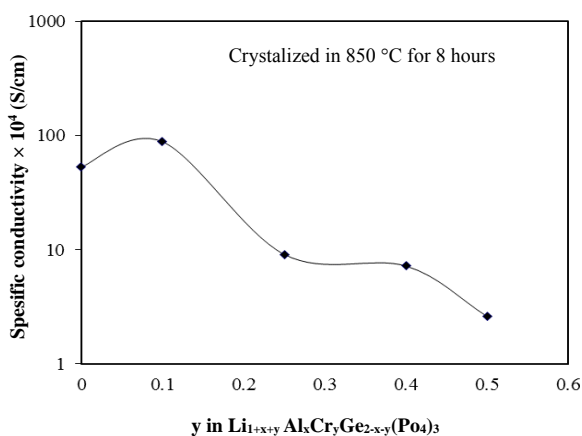
در رابطه فوق R_t ، S و d به ترتیب مقاومت کلی، هدایت یونی ویژه، سطح پوشش داده شده با نقره و ضخامت نمونه می‌باشد [۲۴]. شکل ۶ مدار معادل و نمودار امیدانس مختلط اندازه‌گیری شده را در دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌های کریستال شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت

۵- د به ترتیب مربوط به ترکیب درصد اولیه به کار رفته برای $Cr_{0.25}$ و $Cr_{0.1}$ ، Cr_0 می‌باشد و آزمون مربوط به فازهای ثانویه تشکیل یافته در مرزخانه‌ها در شکل‌های ۵- ه، ۵- و و ۵- ز به ترتیب مربوط به فاز GeO_2 ، فاز ناشناخته‌ای شبیه به $[mol CrPO_4 \ 1mol GeO_2 +]$ می‌باشد.

طیف‌سنجی امیدانس مختلط برای شیشه-سرامیک‌های هادی یون معمولاً متشکل از دو نیم‌دایره می‌باشد. یکی از آنها در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود، که مربوط به مقاومت دانه‌های کریستالی است. نیم‌دایره دیگر که در فرکانس‌های میانی ظاهر می‌شود مربوط به مقاومت مرزخانه‌ها می‌باشد. در ادامه نیم‌دایره دوم نیز امیدانس خطی واربرگ ظاهر می‌شود که از مشخصه مواد هادی یونی می‌باشد که در میان الکتروودهای فلزی محصور شده است. در دمای محیط معمولاً به خاطر هدایت بالای دانه‌های کریستالی و محدودیت دامنه فرکانسی دستگاه‌های اندازه‌گیری امیدانس، تنها یک نیم‌دایره در نمودار امیدانس ظاهر می‌گردد که قطر آن بیانگر مقاومت کلی نمونه می‌باشد که تلاقی سمت چپ این نیم‌دایره در $(R_t=R_g+R_{gb})$



شکل ۶- مدار معادل و نمودار امپدانس مختلط اندازه‌گیری شده در دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌های Cr0 ، Cr0.1 ، Cr0.25 ، Cr0.4 و Cr0.5 کریستاله شده در دمای ۸۵° درجه سانتی‌گراد در مدت هشت ساعت



شکل ۷- هدایت یونی ویژه به‌عنوان تابعی از ترکیب درصد نمونه‌ها $(\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{Ge}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3)$

دماهای مختلف و برازش این مقادیر در رابطه آرنیوس محاسبه می‌شود [۲۶]. رابطه ۲ و ۳ فرم استاندارد و فرم خطی رابطه آرنیوس را که برای برازش این داده‌ها استفاده شده است، نشان می‌دهد.

$$\sigma_t = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

$$\ln(\sigma_t) = \ln(A) - \frac{E_a}{kT} \quad (3)$$

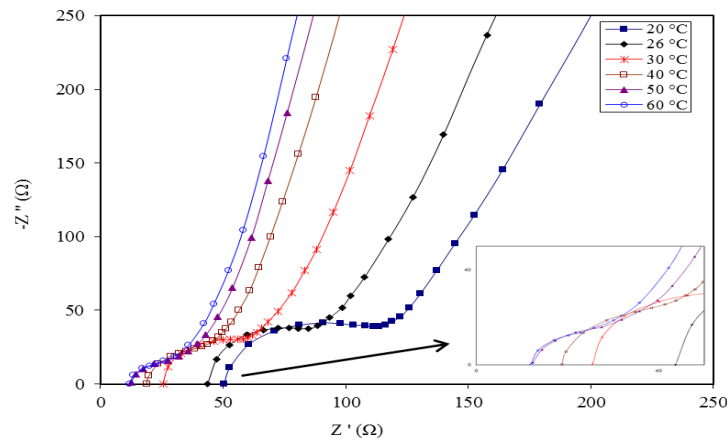
در روابط بالا A ، E_a ، k و T به‌ترتیب ضریب نمایی معادله آرنیوس، انرژی اکتیواسیون، ثابت بولتزمن و دمای مطلق می‌باشد [۲۶]. شکل ۸ نمودار امپدانس مختلط را برای نمونه

زمان هشت ساعت نشان می‌دهد. اضافه نمودن کروم به ساختار کریستال تا مقدار $y=0.1$ منجر به کاهش مقاومت نمونه شد در نتیجه این نمونه کمترین مقاومت یا بیشترین مقدار هدایت یونی را نشان داد. اما افزایش بیشتر مقدار کروم به‌علت تشکیل فازهای GeO_2 و CrPO_4 در مرزخانه‌ها منجر به کاهش هدایت یونی گردید. در واقع این فازها با داشتن اثر سدکنندگی مانع از مهاجرت آسان یون لیتیوم از یک دانه کریستالی به دانه دیگر می‌شود. الگوهای پراش پرتو ایکس و آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تشکیل این فازهای ثانویه را در مرزخانه‌های مربوط به نمونه‌های Cr0.4 ، Cr0.25 و Cr0.5 نشان داد.

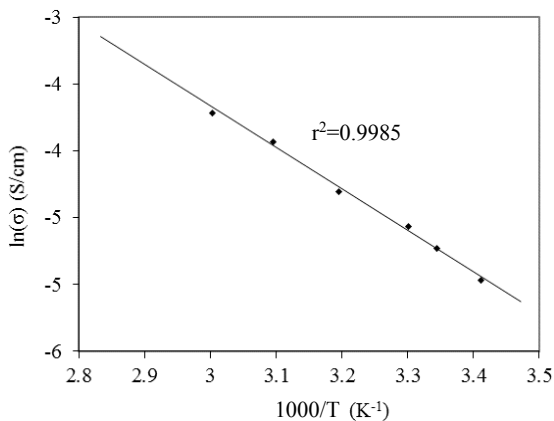
شکل ۷ وابستگی هدایت یونی ویژه (محاسبه شده از داده‌های امپدانس) به ترکیب درصد تشکیل‌دهنده نمونه‌ها $(\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{Ge}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3)$ را نشان می‌دهد. همچنین در جدول ۲ مقادیر عددی هدایت یونی ویژه نمونه‌ها لیست شده است. این مقادیر با استفاده از رابطه شماره ۱ و ابعاد نمونه مورد آزمایش و همچنین مقاومت کلی نمونه که از داده‌های امپدانس استخراج شده است، محاسبه گردیده است. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود بیشینه هدایت یونی مربوط به نمونه Cr0.1 بوده و برابر با $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ زیمنس بر سانتی‌متر می‌باشد. انرژی اکتیواسیون مربوط به مهاجرت یون لیتیوم در کریستال نوع ناسیکون با استفاده از اندازه‌گیری هدایت یونی هر نمونه در

جدول ۲- مقادیر عددی هدایت یونی نمونه‌های $Cr_{0.5}$ ، $Cr_{0.4}$ ، $Cr_{0.25}$ ، $Cr_{0.1}$ و $Cr_{0.5}$

نمونه	$Cr_{0.5}$	$Cr_{0.4}$	$Cr_{0.25}$	$Cr_{0.1}$	Cr_0
هدایت یونی (زیمنس بر سانتی‌متر)	$2/61 \times 10^{-4}$	$7/22 \times 10^{-4}$	$9/10 \times 10^{-4}$	$8/82 \times 10^{-4}$	$5/32 \times 10^{-4}$



شکل ۸- نمودار امپدانس مختلط برای نمونه $Cr_{0.1}$ اندازه‌گیری شده در بازه دمایی $20-60$ درجه سانتی‌گراد



شکل ۹- وابستگی دمایی هدایت یونی نمونه $Cr_{0.1}$ در بازه دمایی $20-60$ درجه سانتی‌گراد

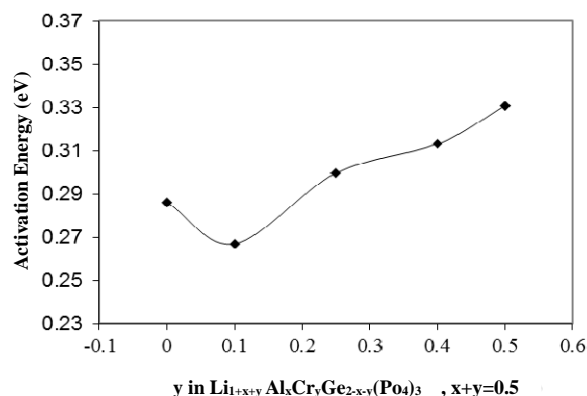
نمایش داده شده است. با مقایسه این نمودار و نمودار شکل ۷ مشخص می‌شود که نمونه $Cr_{0.1}$ که دارای بیشینه هدایت یونی برابر با $8/82 \times 10^{-4}$ زیمنس بر سانتی‌متر بوده است کمترین مقدار انرژی اکتیواسیون برابر با $0/267$ الکترون ولت را از خود نشان داد.

زمانی که یون لیتیوم از ساختار سه بعدی کریستال نوع ناسیکون عبور می‌کند، بعضی عوامل مانند تشکیل فاز ثانویه در

$Cr_{0.1}$ که در بازه دمایی $20-60$ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شده است، نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود افزایش دمای آزمایش منجر به کاهش مقاومت نمونه و به عبارتی افزایش تحرک پذیری یون لیتیوم در کریستال می‌شود.

شکل ۹ وابستگی دمایی هدایت یونی را برای نمونه $Cr_{0.1}$ در بازه دمایی $20-60$ °C سانتی‌گراد، در نمودار آرنیوس نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است داده‌های هدایت وابسته به دما در نمودار آرنیوس فرم خطی با ضریب همبستگی برابر با $0/998$ دارد. بنابراین داده‌ها به خوبی توسط رابطه آرنیوس برازش می‌شود. فرم خطی این داده‌ها نشان‌دهنده این موضوع می‌باشد که هیچ تغییر فاز یا تغییر ساختاری در حین آزمایش در این بازه دمایی رخ نداده است. انرژی اکتیواسیون برای این نمونه که بیشترین هدایت یونی را از خود نشان داده بود برابر با $0/267$ الکترون ولت می‌باشد که از شیب نمودار محاسبه شده است.

انرژی اکتیواسیون برای تمامی نمونه‌ها با مقادیر مختلفی از آلومینیوم و کروم با روش بالا محاسبه گردید و در شکل ۱۰



شکل ۱۰- انرژی اکتیواسیون به عنوان تابعی از ترکیب درصد $(Li_{1+x+y}Al_xCr_yGe_{2-x-y}(PO_4)_3)$

جدول ۳- مقایسه بین هدایت یونی و انرژی اکتیواسیون مربوط به شیشه-سرامیک‌های نوع ناسیکون

مرجع	هدایت یونی در دمای محیط (زمینس بر سانتی‌متر)	انرژی اکتیواسیون (الکترون ولت)	ترکیب درصد غشا سنتز شده
این تحقیق	$5/32 \times 10^{-4}$	۰/۲۸۶	$\#Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$
این تحقیق	$8/82 \times 10^{-4}$	۰/۲۶۷	$Li_{1.5}Al_{0.4}Cr_{0.1}Ge_{1.5}(PO_4)_3$
[۲۲]	$6/81 \times 10^{-4}$	۰/۲۷۸	$Li_{1.4}Cr_{0.4}Ge_{1.6}(PO_4)_3$
[۲۱]	$5/7 \times 10^{-4}$	۰/۲۸۸	$Li_{1.3}Cr_{0.3}Ge_{1.7}(PO_4)_3$
[۳۵]	$4/22 \times 10^{-4}$	۰/۳۰۰	$\#Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$
[۳۶]	$4/0 \times 10^{-4}$	۰/۳۷۳	$\#Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$
[۳۰]	$6/9 \times 10^{-4}$	۰/۱۱۲ (۴۰-۸۰ °C)	$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3 + 0.05 \text{ wt } \% B_2O_3$
[۲۳]	$3/55 \times 10^{-4}$	گزارش نشده	$*Li_{1.4}Cr_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$
[۲۳]	$1/06 \times 10^{-4}$	گزارش نشده	$*Li_{1.4}Al_{0.3}Cr_{0.1}Ti_{1.6}(PO_4)_3$
[۲۳]	$5/90 \times 10^{-4}$	گزارش نشده	$*Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$
[۳۷]	$7/0 \times 10^{-4}$	۰/۲۲	$*LiTi_2(PO_4)_3 + 5 \text{ mol } \% SiO_2$
[۳۸]	$2/14 \times 10^{-4}$	۰/۱۵۷	$*100 \text{ part } Li_{1.5}Cr_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3 + 5 \text{ part } SiO_2$
[۳۹]	$4/1 \times 10^{-4}$	۰/۳۱۲	$*2[Li_{1.8}Al_{0.4}Ti_{1.6}Si_{0.4}P_{2.6}O_{12}].AlPO_4$

* این کریستال‌ها به علت کاهش یون‌های Ti^{4+} به Ti^{3+} در تماس با لیتیوم فلزی پایدار نبوده و دچار تخریب ساختاری می‌گردند.
روش سنتز و شرایط کریستالیزاسیون متفاوت، عامل اصلی اختلاف در مقدار هدایت یونی ترکیبات با ساختار یکسان می‌باشد.

هدایت یونی و انرژی اکتیواسیون دو گروه اصلی از شیشه-سرامیک‌های نوع ناسیکون را نشان می‌دهد. بعضی از کریستال‌های نوع ناسیکون با پایه تیتانیومی شامل گروه (اکتاهدال TiO_6) هدایت یونی بالایی از خود نشان می‌دهند. ولی این ترکیبات در تماس با لیتیوم فلزی پایدار نبوده و در مورد باتری‌های لیتیوم-اکسیژن مناسب نمی‌باشند. بنابراین

مرزدانه‌ها و یا ایجاد ترک در دانه‌های کریستالی و مرزدانه‌های نمونه یک مسیر پرپیچ و خم برای مهاجرت یون لیتیوم ایجاد می‌نماید که این عوامل در مجموع باعث کاهش هدایت یونی می‌گردند. محاسبه انرژی اکتیواسیون یک فاکتور کلیدی در مدل‌سازی و محاسبات مربوط به هدایت یونی برای یک دمای مشخص در آزمایشات باتری می‌باشد. جدول ۳ مقایسه بین

تحقیق و پژوهش بر روی گروه $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ جهت سنتز ترکیبات جدید و یا بهینه‌سازی شرایط کریستالیزاسیون، لازم و ضروری می‌باشد. همان‌طور که در قسمت مقدمه ذکر شد این کریستال‌ها در تماس با لیتیوم فلزی و محلول‌های آبی پایدار بوده و همچنین هدایت بالایی برای یون لیتیوم و هدایت پایینی برای جریان الکترون از خود نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

امروزه تولید و توسعه باتری‌های یون-لیتیوم با ایمنی و چگالی انرژی بالا به‌عنوان یکی از موضوعات پژوهشی مهم در سراسر جهان مطرح بوده و در این میان باتری‌های تمام جامد و باتری‌های لیتیوم-اکسیژن به‌عنوان دو نوع از جدیدترین این باتری‌ها می‌باشد که به ترتیب ایمنی و چگالی انرژی بالایی را ارائه می‌نمایند. این گروه از باتری‌ها هم‌اکنون در مرحله ساخت آزمایشگاهی می‌باشند. ساخت غشاهای شیشه-سرامیک به‌عنوان جداکننده آند و کاتد در این باتری‌ها به‌عنوان مهم‌ترین بخش ساخت این باتری‌ها می‌باشد. ساخت شیشه-سرامیک نوع ناسیکون با افزودن ناخالص سازهای کروم و آلومینیوم به‌عنوان یک غشای سرامیکی جدید با هدایت یونی بالا در این تحقیق انجام پذیرفت. سنتز غشا با روش انجماد سریع شیشه مذاب و کریستالیزاسیون در شرایط بهینه صورت پذیرفت. در

فرمول کلی $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{Ge}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ ، اضافه نمودن کروم باعث افزایش ابعاد سلول واحد کریستال می‌شود. اما افزایش بیشتر از $y=0/1$ منجر به تشکیل فازهای GeO_2 و CrPO_4 در مرزها شده که با اثر سدکنندگی از مهاجرت یون لیتیوم ممانعت به‌عمل می‌آورد. به‌عبارت دیگر افزودن کروم اثر دوگانه‌ای بر روی هدایت یونی شیشه-سرامیک $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ دارد از یک سو با افزایش ابعاد سلول واحد کریستال هدایت بهبود می‌یابد و از طرف دیگر با تشکیل فاز ثانویه هدایت کاهش می‌یابد. تشکیل این فازها در نتایج آزمون‌های پراش پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به‌طور کیفی مشاهده گردید و نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نیز وجود این فازها را به‌طور کمی اثبات نمود. اندازه‌گیری هدایت یونی نمونه‌ها در دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد با استفاده از روش طیف سنجی امپدانس مختلط بیشترین هدایت یونی را معادل با $10^{-3} \times 8/2$ زیمنس بر سانتی‌متر برای نمونه $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ نشان داد. همچنین اندازه‌گیری هدایت یونی برای هر نمونه در بازه دمایی ۶۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد برای محاسبه انرژی اکتیواسیون به‌کمک رابطه آرنیوس کمترین مقدار این پارامتر در حدود $0/267$ الکترون ولت را برای این نمونه نشان داد.

واژه‌نامه

1. Perovskite
2. Garnet
3. NASICON (Na Super Ionic CONductor)
4. LISICON (Li Super Ionic CONductor)
5. differential scanning calorimetry (DSC)
6. x-ray powder diffraction (XRD)
7. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
8. energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX)
9. complex impedance spectroscopy (CIS)
10. frequency response analyzer (FRA)

مراجع

1. Feng, J. K., Lu, L., and Lai, M. O., "Lithium Storage Capability of Lithium Ion Conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 501, pp. 255-258, 2010.
2. Kim, J. G., Son, B., Mukherjee, S., Schuppert, N., Bates, A., Kwon, O., Choi, M. J., Chung, H. Y., and Park, S., "A Review of Lithium and Non-Lithium Based Solid State Batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 282, pp. 299-322, 2015.
3. Kravtsov, A., and Ein-Eli, Y., "Review on Li-Air Batteries, Opportunities, Limitations and Perspective", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 886-893, 2011.
4. Dudney, N. J., "Solid-State Thin-Film Rechargeable

- Batteries”, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 116, pp. 245-249, 2005.
5. Geng, H. X., Mei, A., Dong, C., Lin, Y. H., and Nan, C. W., “Investigation of Structure and Electrical Properties of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics via Microwave Sintering”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 481, pp. 555-558, 2009.
 6. Kobayashi, Y., Seki, S., Yamanaka, A., Miyashiro, H., Mita, Y., and Iwahori, T., “Development of High Voltage and High Capacity All-Solid-State Lithium Secondary Batteries”, *Journal of Power Sources*, Vol. 146, pp. 719-722, 2005.
 7. Schwenzel, J., Thangadurai, V., and Weppner, W., “Developments of High Voltage All-Solid-State Thin Film Lithium Ion Batteries”, *Journal of Power Sources*, Vol. 154, pp. 232-238, 2006.
 8. Zhang, M., Takahashi, K., Uechi, I., Takeda, Y., Yamamoto, O., Im, D., Lee, D., Chi, B., Pu, J., Li, J., and Imanishi, N., “Water-Stable Lithium Anode with $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3\text{-TiO}_2$ Sheet Prepared by Tape Casting Method for Lithium-Air Batteries”, *Journal of Power Sources*, Vol. 235, pp. 117-121, 2013.
 9. Knauth, P., “Inorganic Solid Li Ion Conductors: An Overview”, *Solid State Ionics*, Vol. 180, pp. 911-916, 2009.
 10. Aleshin, G. Y., Semenenko, D. A., Belova, A. I., Zakharchenko, T. K., Itkis, D. M., Goodilin, E. A., and Tretyakov, Y. D., “Protected Anodes for Lithium-Air Batteries”, *Solid State Ionics*, Vol. 184, pp. 62-64, 2011.
 11. Yao, X. L., Xie, S., Nian, H. Q., and Chen, C. H., “Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a Reversible Anode Material Down to 0 V”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 465, pp. 375-379, 2008.
 12. Kotobuki, M., Hoshina, K., and Kanamura, K., “Electrochemical Properties of Thin TiO_2 Electrode on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolyte” *Solid State Ionics*, Vol. 198, pp. 22-25, 2011.
 13. Kun, H., Chengkui, Z., Yanhang, W., Bin, H., Xianyin, Y., Huifeng, Z., Yonghua, L., and Jiang, C., “Stability of Lithium Ion Conductor NASICON Structure Glass Ceramic in Acid and Alkaline Aqueous Solution” *Solid State Ionics*, Vol. 254, pp. 78-81, 2014.
 14. Sun, Y., “Lithium Ion Conducting Membranes for Lithium-Air Batteries”, *Nano Energy*, Vol. 2, pp. 801-816, 2013.
 15. Maldonado-Manso, P., Losilla, E. R., Martínez-Lara, M., Aranda, M., Bruque, S., Mouahid, F., and Zahir, M., “High Lithium Ionic Conductivity in the $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ NASICON Series”, *Chemistry of Materials*, Vol. 15, pp. 1879-1885, 2003.
 16. Svitanko, A. I., Novikova, S. A., Safronov, D. V., and Yaroslavtsev, A. B., “Cation Mobility in $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ Nasicon-Type Phosphates”, *Neorganicheskie Materialy*, Vol. 47, pp. 1521-1526, 2011.
 17. Fu, J., “Fast Li^+ Ion Conduction in $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3)\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ Glass Ceramics”, *Journal of Materials Science*, Vol. 33, pp. 1549-1553, 1998.
 18. Chowdari, B. V. R., SubbaRao, G. V., and Lee, G. Y. H., “XPS and Ionic Conductivity Studies on $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-(TiO}_2 \text{ or GeO}_2)\text{-P}_2\text{O}_5$ Glass Ceramics”, *Solid State Ionics*, Vol. 136, pp. 1067-1075, 2000.
 19. Kun, H., Yanhang, W., Chengkui, Z., Huifeng, Z., Yonghua, L., Jiang, C., Bin, H., and Juanrong, M., “Influence of Al_2O_3 Additions on Crystallization Mechanism and Conductivity of $\text{Li}_2\text{O-Ge}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ Glass Ceramics”, *Physica B*, Vol. 406, pp. 3947-3950, 2011.
 20. Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., and Adachi, G., “Electrical Properties and Sinterability for Lithium Germanium Phosphate $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, M=Al, Cr, Ga, Fe, Sc, and In Systems”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 6, pp. 2200-2204, 1992.
 21. Xu, X., Wen, Z., Gu, Z., and Lin, Z., “High Lithium Conductivity in $\text{Li}_{1.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ Glass Ceramics”, *Material Letters*, Vol. 58, pp. 3428-3431, 2004.
 22. Xu, X., Wen, Z., Gu, Z., Xu, X., and Lin, Z., “Preparation and Characterization of Lithium Ion Conducting Glass Ceramics in The $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ System”, *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, pp. 1233-1237, 2004.
 23. Zhang, P., Wang, H., Si, Q., Matsui, M., Takeda, Y., Yamamoto, O., and Imanishi, N., “High Lithium Ion Conductivity Solid Electrolyte of Chromium and Aluminum Co-Doped NASICON-Type $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ”, *Solid State Ionics*, Vol. 272, pp. 101-106, 2015.
 24. Thochom, J. S., and Kumar, B., “Composite Effect in Superionically Conducting Lithium Aluminium Germanium Phosphate Based Glass Ceramic”, *Journal of Power Sources*, Vol. 185, pp. 480-485, 2008.
 25. Chung, H., and Kang, B., “Increase in Grain Boundary Ionic Conductivity of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ by Adding Excess Lithium”, *Solid State Ionics*, Vol. 263, pp. 125-130, 2014.
 26. Zhang, M., Huang, Z., Cheng, J., Yamamoto, O., Imanishi, N., Chi, B., and Pu, J., “Solid State Lithium Ion Conducting Thin Film $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ Prepared by Tape Casting”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 590, pp. 147-152, 2014.
 27. Liu, Z., Venkatachalam, S., and Wüllen, L., “Structure, Phase Separation and Li Dynamics in Sol-gel-derived $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ”, *Solid State Ionics*, Vol. 276, pp. 47-55, 2015.
 28. Safanama, D., Damiano, D., Prasada Rao, R., and Adams, S., “Lithium Conducting Solid Electrolyte $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ Membrane for Aqueous Lithium Air Battery”, *Solid State Ionics*, Vol. 262, pp. 211-215, 2014.

29. Leo, C. J., Chowdari, B. V. R., Subba Rao, G. V., and Souquet, J. L., "Lithium Conducting Glass Ceramic with Nasicon Structure", *Materials Research Bulletin*, Vol. 37, pp. 1419-1430, 2002.
30. Jadhav, H. S., Cho, M., Kalubarme, R. S., Lee, J., Jung, K., Shin, K., and Park, C., "Influence of B₂O₃ Addition on the Ionic Conductivity of Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ Glass Ceramics" *Journal of Power Sources*, Vol. 241, pp. 502-508 2013.
31. Xu, X. X., Wen, Z. Y., Wu, X. W., Yang, XL., and Gu, Z. H., "Lithium Ion Conducting Glass Ceramics of Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃-xLi₂O (x=0.0-0.20) with Good Electrical and Electrochemical Properties", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 90, pp. 2802-2806, 2007.
32. Thokchom, J. S., Gupta, N., and Kumar, B., "Superionic Conductivity in a Lithium Aluminum Germanium Phosphate Glass-Ceramic", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 155, pp. A915-A920, 2008.
33. Zhu, Y., Zhang, Y., and Lu, L., "Influence of Crystallization Temperature on Ionic Conductivity of Lithium Aluminum Germanium Phosphate Glass Ceramic" *Journal of Power Sources*, Vol. 290, pp. 123-129, 2015.
34. Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., and West, A. R., "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy", *Advanced Material*, Vol. 2, pp. 132-138, 1990.
35. Thokchom, J. S., and Kumar, B., "The Effects of Crystallization Parameters on the Ionic Conductivity of a Lithium Aluminum Germanium Phosphate Glass Ceramic", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, pp. 2870-2876, 2010.
36. Fu, J., "Fast Li Ion Conducting Glass Ceramics in the System Li₂O- Al₂O₃ -Ge₂O₃ -P₂O₅", *Solid State Ionics*, Vol. 104, pp. 191-194, 1997.
37. Goharian, P., Aghaei, A. R., EftekhariYekta, B., and Banijamali, S., "Ionic Conductivity and Microstructural Evaluation of Li₂O-TiO₂-P₂O₅-SiO₂ Glass-Ceramics", *Ceramic International*, Vol. 41, pp. 1757-1763, 2015.
38. Goharian, P., EftekhariYekta, B., Aghaei, A. R., and Banijamali, S., "Lithium Ion Conducting Glass-Ceramics in the System Li₂O-TiO₂-P₂O₅-Cr₂O₃-SiO₂", *Journal of Non-Crystalline Solid*, Vol. 409, pp. 120-125, 2015.
39. Hongping, C., Haizheng, T., Qide, W., and Xiujian, Z., "Thermal Behavior and Lithium Ion Conductivity of L₂O-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂-P₂O₅ Glass-Ceramics", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, Vol. 27, pp. 67-72, 2012.