

5th the International Conference
on Science and Technology 2015

CHEMISTRY

Shchelkanova M.S., Kalashnova A.V., Pantyukhina M.I.

PRODUCE NEW SOLID ELECTROLYTES BASED ON THE $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_8ZrO_6 , Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 , LiCeO_2 FOR LITHIUM ION BATTERIES

Shchelkanova M. S., Russia, Candidate of Chemical Sciences, Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Kalashnova A.V., Russia, The post-graduate student, Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Pantyukhina M. I., Russia, Candidate of Chemical Sciences, Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Abstract

New solid electrolytes $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_8ZrO_6 , Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 , LiCeO_2 were synthesized. Impedance spectroscopy was used for obtain the ionic conductivities of the synthesized solid electrolytes. The Li_7NbO_6 has the highest value of conductivity ($4.1 \cdot 10^{-1}$ S/cm) at 873 K, the Li_8ZrO_6 has the value of conductivity ($2.1 \cdot 10^{-2}$ S/cm) at 873 K. The fraction of electronic conductivity in the Li_8ZrO_6 , Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 sample does not exceed 0.1 % of the total conductivity value at 873-673 K. The solid electrolytes Li_8ZrO_6 and Li_7NbO_6 were found to be stable in contact with lithium at temperatures above 533 K. Thus, Li_8ZrO_6 and Li_7NbO_6 may be used as solid electrolytes for lithium chemical power sources.

Keywords: chemical power source, lithium-ionic conductors, impedance spectroscopy, ionic conductivity, stability with respect to lithium.

**5th the International Conference
on Science and Technology 2015**

Введение.

В настоящее время идет активный поиск альтернативных источников энергии, в том числе химических источников тока. Среди них наиболее перспективны электрохимические устройства с литиевым анодом – ЛХИТ, которые обеспечивают наибольшие значения напряжения и удельной энергии устройства, поскольку литий имеет максимальную ЭДС в паре с любыми окислителями, низкую плотность и, соответственно, высокую удельную энергоемкость. Ученые всего мира занимаются разработкой полностью твердофазных литиевых источников тока. Применение твердофазных ЛХИТ обеспечивает создание устройств любой формы, упрощение конструкции и технологии изготовления, многократное увеличение срока сохранности и безопасности работы литий-ионного аккумулятора.

Работа направлена на поиск новых твердых электролитов на основе сложных оксидов $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$ с литиевой проводимостью. Требования к твердым ионным проводникам довольно жестки: наряду с высокой электропроводностью они должны быть стабильны в контакте с расплавами, окислителями, литием и/или литиевыми сплавами. Особенно трудной задачей является совмещение высокой проводимости с устойчивостью к литию. Решение этой проблемы позволило бы перейти к разработке твердоэлектролитных высоко и среднетемпературных ЛХИТ. С этой точки зрения перспективными могут оказаться сложнооксидные фазы в системах $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$ (Ce_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5) богатые по литию [1, 2]. Соединения $\text{Li}_6\text{Zr}_7\text{O}_7$, Li_8ZrO_6 , Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 , LiCeO_2 для исследования выбирали с учетом необходимых свойств: хорошая ионная проводимость (если известна) и/или потенциальная устойчивость в контакте с материалами, содержащими литий. В настоящей работе было проведено углубленное исследование транспортных свойств данных соединений и выбран наиболее перспективный литий-ионный твердый электролит для дальнейшего улучшения его электрических свойств.

Методика.

Вещества необходимого состава получали по керамической технологии. Синтез проводили в герметичном реакторе из жаропрочной стали под вакуумом с периодической продувкой осушенным гелием. Все операции с порошками и приготовленными образцами проводили в боксе с сухой атмосферой. Рентгенофазовый анализ (РФА) всех

**5th the International Conference
on Science and Technology 2015**

исследованных образцов проводили на дифрактометре Rigaku DMAX-2200 (Japan) в фильтрованном $\text{Cu K}\alpha$ - излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$; $2\theta = 10 - 120^\circ$). Определение межплоскостных расстояний, расчет параметров элементарной ячейки и идентификацию фаз осуществляли на ЭВМ с использованием банка данных, основанного на карточках PDF2.

Измерение электропроводности выполняли методом импедансной спектроскопии (e7-25 (1 МГц – 20 Гц)) при 473 – 873 К. Сопротивление образцов измеряли в токе сухого азота. Измерение электронной составляющей проводимости проводили поляризационным методом. В качестве материала блокирующих электродов применяли никель.

Устойчивость материалов Li_8ZrO_6 , Li_7NbO_6 и $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ к литию определяли на керамических образцах, которые выдерживали в расплавленном литии при 533 К в течение 8 часов. По наличию продуктов восстановления на дифрактограммах образцов после контакта с литием судили об устойчивости материалов. Стабильность к литию фазы Li_8ZrO_6 определяли по изменению омического сопротивления ячейки из исследуемого образца с литиевыми электродами. Эксперименты проводили при 433 К, в течение 7 суток. Гальваностатический режим, с последующим разрывом тока, задавали на потенциостате - гальваностате Р-30S («Элинс»). Омическое падение напряжения определяли по шести независимым измерениям (три измерения в прямом и три в обратном направлении тока).

Результаты и обсуждения.

Твердофазным синтезом были получены соединения $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_8ZrO_6 , Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 и LiCeO_2 . Методом РФА была установлена их однофазность. На рисунке 1 приведены дифрактограммы фаз.

Зависимость сопротивления от частоты тока для всех образцов исследована с помощью метода импедансной спектроскопии. Для всех изученных индивидуальных соединений и твердых растворов на их основе годографы импеданса имели вид, описанный в работах [3, 4], соответствующий керамическим материалам.

На рис. 1 приведены результаты измерений зависимости сопротивления от частоты тока, полученные с помощью метода импедансной спектроскопии, для керамики состава Li_8ZrO_6 при различных температурах. Для остальных соединений годографы имели подобный вид. Подбор эквивалентной электрической схемы для описания годографов импеданса ячейки осуществляли на основе литературных

5th the International Conference
on Science and Technology 2015

данных [5] и с помощью программы Zview software (Version 2,
Scribner Associates, Inc).

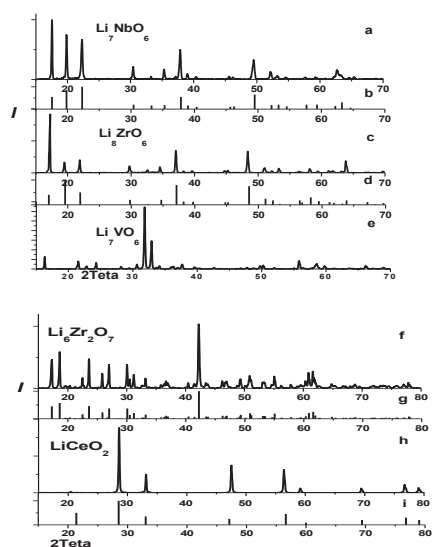


Рис.1. Дифрактограммы фазы а – Li_7NbO_6 ; б – штрих-дифрактограмма для стандарта Li_7NbO_6 картотеки PDF2 № 26-0816; с – фаза Li_8ZrO_6 ; д – штрих-дифрактограмма для стандарта Li_8ZrO_6 картотеки PDF2 № 26-0867; е – фаза Li_7VO_6 ; ф – фаза $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$; г – штрих-дифрактограмма для стандарта $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ картотеки PDF2 № 88-2213; h – фаза LiCeO_2 ; i – штрих-дифрактограмма для стандарта LiCeO_2 картотеки PDF2 № 29-0801

Зависимость сопротивления от частоты тока для всех образцов исследована с помощью метода импедансной спектроскопии. Для всех изученных индивидуальных

**5th the International Conference
on Science and Technology 2015**

соединений и твердых растворов на их основе годографы импеданса имели вид, описанный в работах [3, 4], соответствующий керамическим материалам.

На рис. 1 приведены результаты измерений зависимости сопротивления от частоты тока, полученные с помощью метода импедансной спектроскопии, для керамики состава Li_8ZrO_6 при различных температурах. Для остальных соединений годографы имели подобный вид. Подбор эквивалентной электрической схемы для описания годографов импеданса ячейки осуществляли на основе литературных данных [5] и с помощью программы Zview software (Version 2, Scribner Associates, Inc).

Полученные годографы были разделены на 3 типа в зависимости от их вида при различных температурах эксперимента. К первому типу относятся годографы, полученные при высоких температурах 680 – 873 К. Годограф представляет собой искривленный луч, выходящий не из начала координат (рис. 2), который связан с процессами, протекающими на электродах. При этом эквивалентная электрическая схема ячейки с образцами Li_8ZrO_6 состоит из следующих элементов (рис. 1): R_1 - общее сопротивление образца, R_2 - сопротивление реакции; CPE_2 - элемент постоянной фазы; W_2 - элемент Варбурга. Совокупность элементов R_2 , CPE_2 , W_2 соответствует процессам, протекающим на электродах.

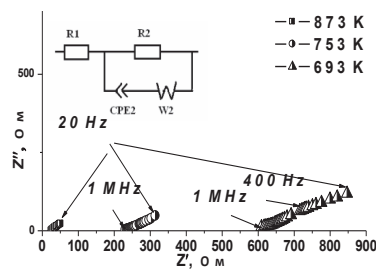


Рис. 2. Годографы импеданса электрохимической ячейки $\text{Ag} | \text{Li}_8\text{ZrO}_6 | \text{Ag}$ при температурах 873 К, 753 К, 693 К

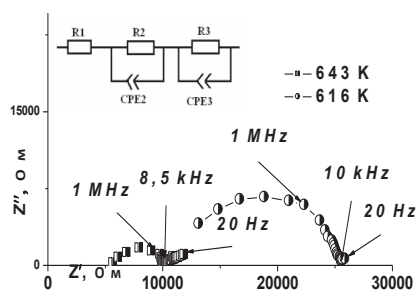


Рис. 3. Годографы импеданса электрохимической ячейки $\text{Ag} | \text{Li}_8\text{ZrO}_6 | \text{Ag}$ при температурах 643 К и 616 К

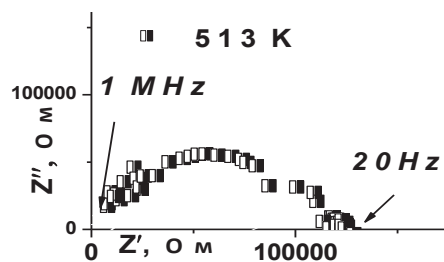


Рис. 4. Годографы импеданса электрохимической ячейки $\text{Ag} | \text{Li}_8\text{ZrO}_6 | \text{Ag}$ при температуре 513 К

Второй тип годографов наблюдается при температуре 560 - 680 К. В данном случае на годографах перед искривленным лучом появляется часть дуги полуокружности, относящаяся к сопротивлению границ зерен (рис.3). Для годографов второго типа схема представляет собой последовательно соединенные 3 сопротивления (рис. 3). При этом R_1 соответствует объемному сопротивлению образца, R_2 –

**5th the International Conference
on Science and Technology 2015**

сопротивлению границ зерен, CPE_2 – постоянный фазовый элемент, описывающий перенос заряда по границам зерен. Элементы R_3 и CPE_3 отвечают совокупности процессов, протекающих на электродах.

Годографы третьего типа при низкой температуре < 560 К состоят из одной сильно вытянутой по реальной оси дуги полуокружности, соответствующей общему сопротивлению керамических образцов (рис.).

По данным импедансной спектроскопии были построены зависимости $\ln\sigma T = f(1/T)$ для электролитов состава Li_8ZrO_6 , $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 и LiCeO_2 (рис. 5). Общее сопротивление соединений определяли из годографов как сумму объемной и зернограничной составляющей импеданса.

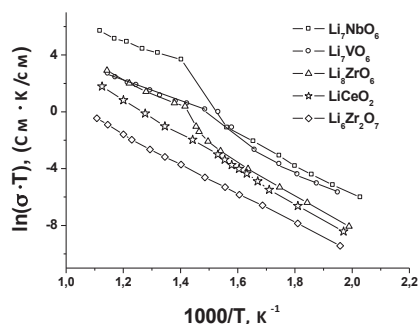


Рис.5. Зависимости электропроводности от обратной температуры для соединений Li_8ZrO_6 , $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 и LiCeO_2

Для Li_8ZrO_6 , Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 зависимости состоят из двух линейных участков (высокотемпературного с меньшей энергией активации и низкотемпературного, с большей), которые разделены участком в области температур 689 - 709 К, на котором происходит резкое изменение проводимости. Энергия активации высокотемпературного участка составила 76 кДж/моль, низкотемпературного – 99 кДж/моль для Li_8ZrO_6 и высокотемпературного – 56 кДж/моль, низкотемпературного –

**5th the International Conference
on Science and Technology 2015**

70 кДж/моль для Li_7NbO_6 , высокотемпературного – 54 кДж/моль, низкотемпературного – 102 кДж/моль для Li_7VO_6 , соответственно. Погрешность расчета энергии активации составляла ± 4 кДж/моль.

Ранее учеными [2] для Li_8ZrO_6 был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) и рентгеноструктурный анализ в интервале температур 293 – 893 К. На дериватограмме они наблюдали эндотермический эффект, минимум которого соответствует температуре 703 К. Высокотемпературный РСА [2] также подтвердил, что в интервале температур 689 – 823 К происходит перестройка в структуре Li_8ZrO_6 . Исходя из данных работы для соединений с идентичной структурой [2], можно предположить, что в интервале температур 689 – 709 К происходит разупорядочение литиевой подрешетки.

Для соединений состава $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ и LiCeO_2 проводимость носит обычный аррениусовский характер, без выраженных резких изменений (рис. 5). Энергия активации во всем изученном температурном интервале 673 – 873 К составила 80 ± 4 кДж/моль и 102 ± 4 кДж/моль, соответственно.

Электронную составляющую проводимости для материалов находили поляризационным методом с блокирующими никелевыми электродами. Доля электронной составляющей проводимости для Li_8ZrO_6 и Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 составила менее 0.1% для всего исследуемого температурного интервала 473 – 873 К. Для $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ электронная проводимость составила величину 3% от общей электропроводности, величина электронной проводимости для LiCeO_2 не превышала 5% от величины общей электропроводности. Таким образом, можно сказать, что фазы Li_8ZrO_6 и Li_7NbO_6 обладают чисто литий ионной проводимостью, а фазы $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ и LiCeO_2 являются преимущественно литий-ионными проводниками.

Определено, что Li_8ZrO_6 и Li_7NbO_6 устойчивы в контакте с литием вследствие постоянства омического сопротивления ячейки $\text{Li}|\text{электролит}|\text{Li}$ при прохождении через нее тока в прямом и обратном направлении, и неизменности фазового состава электролита после контакта с литием. Фаза $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ частично деградирует при выдержке в расплаве лития.

Выводы.

Впервые в диапазоне температур 473-873 К для всех соединений с помощью метода импедансной спектроскопии исследована проводимость.

**5th the International Conference
on Science and Technology 2015**

Установлено, что фазы Li_8ZrO_6 и Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 являются литий-ионными проводниками (доля электронной проводимости не более 0.1% от общей проводимости), фазы $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ и LiCeO_2 обладают преимущественно литий ионной проводимостью.

Предположено, что резкое изменение проводимости для фаз Li_8ZrO_6 и Li_7NbO_6 , Li_7VO_6 в интервале температур 689 – 709 К обусловлено разупорядочением литиевой подрешетки.

Показано, что составы Li_8ZrO_6 и Li_7NbO_6 устойчивы в контакте с литием.

На основании проведенных экспериментов по изучению проводимости и устойчивости к литию рекомендованы фазы Li_8ZrO_6 и Li_7NbO_6 для использования в качестве твердого электролита в высоко- и среднетемпературных (573 К) ЛХИТ.

References:

- [1] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, A. P. Stepanov, A. L. Buzlukov. Investigation of ion transport in Li_8ZrO_6 and $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ solid electrolytes // Bulletin of the Russian Academy of Science: Physics. 2010. V. 74. P. 653–655.
- [2] Claus MuHhle, Robert E. Dinnebier, Leo van Wulllen, Georg Schwering, and Martin Jansen. New Insights into the Structural and Dynamical Features of Lithium Hexaoxometalates Li_7MO_6 (M = Nb, Ta, Sb, Bi) // Inorganic Chemistry. 2004. V. 43. №. 3. P. 874.
- [3] M. S. Shchelkanova, M. I. Pantyukhina, B. D. Antonov, A. V. Kalashnova. Produce new solid electrolytes based on the $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_6$ // Butlerov Communications. 2014. Vol.38. No.5. P.96-102.
- [4] Jamnik J., Maier J. Treatment of the impedance of mixed conductors. Equivalent circuit model and explicit approximate solutions // Journal of Electrochemical Society. 1999. V. 146. Issue 11. P. 4183-4188.
- [5] Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // Advance Materials. 1990. Issue. 3. P. 132-138.