

УДК 544.6.018.42-16

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТОВ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{--LiClO}_4$ ¹

© 2022 г. А. С. Улихин^{a, *}, Д. В. Новожилов^{a, b}, В. Р. Хуснутдинов^a,
Ю. Е. Синельникова^{a, c}, Н. Ф. Уваров^{a, b, c}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^cНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 27.11.2021 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Синтезированы композиционные твердые электролиты $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{--}x\text{LiClO}_4$ и исследованы их электропроводящие свойства. Гетерогенное допирование $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ перхлоратом лития LiClO_4 приводит к заметному росту ионной проводимости и снижению энергии активации, по сравнению с чистым соединением, не подвергавшемуся предварительному спеканию. Проводимость композитов достигает значения 6.8×10^{-6} См/см при 100°C и 3.4×10^{-4} при 200°C с энергией активации 0.62 эВ.

Ключевые слова: $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, LiClO_4 , композиционные твердые электролиты, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857022070143

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых проблем при изготовлении твердотельных электрохимических устройств, на основе известных на сегодняшний день твердых электролитов, является получение литий-проводящих мембран с высокой плотностью, что требует затратных методик, связанных с использованием высоких температур как для синтеза искоемых материалов, так и для получения образцов мембраны с высокой плотностью. Решение данной проблемы позволит существенно продвигнуться в области твердотельной электрохимической энергетики и обеспечит возможность создания устройств хранения и преобразования энергии, обладающих неоспоримыми преимуществами по сравнению с электрохимическими источниками тока, широко используемыми в настоящее время. Согласно недавнему обзору, представленному группой авторов из Массачусетского технологического института (MIT), главной проблемой, препятствующей массовому использованию твердотельных литиевых источников тока, являются высокие затраты, связанные с изготовлением твердотельных литий-проводящих мембран, так как ресурсные затраты на их изготовление достигают 75% от общих затрат

[1]. Один из наиболее перспективных способов решения данной проблемы состоит в использовании в качестве ионпроводящей компоненты композитных твердых электролитов, так как получение плотной мембраны с высокой ионной проводимостью на основе таких электролитов не требует высоких температур и может быть проведено используя “холодные” способы. Одной из таких систем является композитный твердый электролит типа “суперионный проводник–ионная соль”.

Согласно литературным данным, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (ЛТР) является суперионным проводником по ионам лития. Однако, хотя значение объемной ионной проводимости этого соединения при комнатной температуре достаточно велико, $\sim 10^{-4}\text{--}10^{-3}$ См/см [2–9], общая ионная проводимость ЛТР составляет $10^{-8}\text{--}10^{-6}$ См/см при комнатной температуре. Низкие значения ионной проводимости обусловлены вкладом сопротивления межзеренных границ. Стоит отметить, что значение общей ионной проводимости является наиболее значимым критерием для практического применения материала в литий-ионных аккумуляторах. Ранее предпринимались различные попытки увеличить проводимость межзеренных границ, чтобы получить материал ЛТР с приемлемыми значениями общего сопротивления. Есть данные, что высокие значения общей ионной проводимости могут быть получены путем кристаллизации стекла на осно-

¹ Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на Первой школе молодых ученых “Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии” (Новосибирск, 18–20 октября 2021 г.).

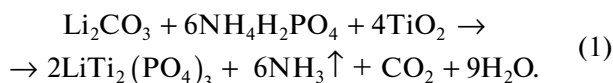
ве NASICON [10, 11]. Другой подход к модернизации ЛТР заключается в введении некоторой дополнительной, гетерогенной фазы в межзеренное пространство ЛТР, что может способствовать снижению сопротивления границы зерен [9, 12–14].

Ранее [15, 16] было показано, что гетерогенное допирование перхлората лития высокодисперсными оксидами приводит к существенному росту ионной проводимости LiClO_4 . Также в литературе имеются данные о композиционных твердых электролитах на основе соединения со структурой граната $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}\text{-LiClO}_4$ [17], в которых малая добавка перхлората лития оказывает существенное влияние на стабильность в процессе зарядно-разрядного циклирования твердотельных литиевых источников тока. Тем не менее, исследований проводимости композиционных твердых электролитов на основе суперионных соединений с добавкой перхлората лития в широком диапазоне концентраций ранее не проводилось.

В настоящей работе проведен синтез и исследование проводимости композиционных твердых электролитов на основе ЛТР с перхлоратом лития LiClO_4 в качестве гетерогенной добавки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанофосфат лития (ЛТР) был получен стандартным керамическим методом по реакции (1):



Исходные компоненты Li_2CO_3 (х. ч.), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (х. ч.), TiO_2 (х. ч.) были взяты в расчетных количествах (карбонат лития был взят с избытком 3 мас. %) и смешаны в ступке. Полученная смесь предварительно выдерживалась при 500°C в течение 5 ч. После охлаждения смесь растиралась в ступке. Из полученного порошка были спрессованы таблетки, которые спекались при температуре 950°C в течение 12 ч с образованием ЛТР. Для получения композитов образцы были растерты в ступке, смешаны в токе аргона в заданных соотношениях с предварительно осушенным LiClO_4 (х. ч.) и прогеты в вакуумной печи при 300°C в течение 1 ч.

Кристаллическую структуру образцов исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Bruker D8 Advanced на излучении CuK_α . Морфологию образцов изучали сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) на электронном микроскопе HITACHI TM1000.

Измерения проводимости проводили в вакууме 5×10^{-2} торр в диапазоне температур $30\text{--}160^\circ\text{C}$ на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в диапазоне частот 30 Гц--

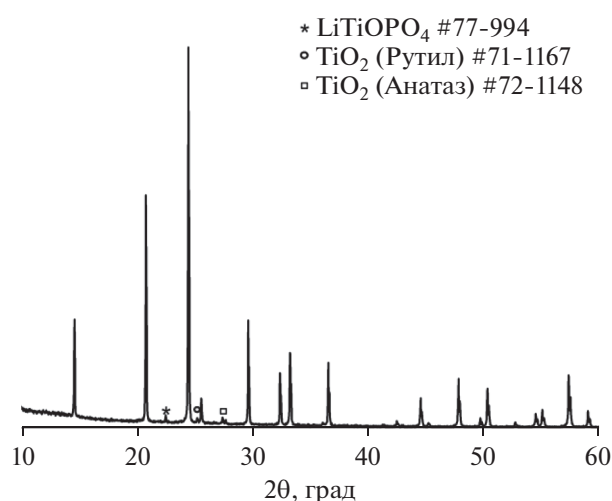


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного образца $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

1 МГц. Образцы представляли собой таблетки, спрессованные под давлением 3.5 МПа вместе с двумя порошковыми серебряными электродами. Значения проводимости рассчитывали путем анализа годографов импеданса в координатах Найквиста $Z''\text{-}Z'$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Результаты рентгенофазового анализа исходного порошка ЛТР приведены на рис. 1. Положение основных рефлексов на дифрактограмме продукта полностью соответствуют стандартному образцу ЛТР (JCPDS card PDF #32-754). Кроме того, присутствуют рефлексы, обусловленные наличием незначительного количества примесных фаз: LiTiOPO_4 (PDF #77-944) и TiO_2 (PDF # 71-1167, PDF #72-1148).

Согласно данным сканирующей микроскопии, размер зерен исходного порошка ЛТР составляет $\sim 1\text{--}5\text{ мкм}$ (рис. 2).

На рис. 3 приведены результаты рентгенофазового анализа исходных соединений и композитов $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-}x\text{LiClO}_4$ ($x = 0.3, 0.6$). Из представленных дифрактограмм видно, что в ходе синтеза композитов не происходит химического взаимодействия между собой исходных компонентов с образованием новых кристаллических фаз, так как наблюдаются рефлексы только ЛТР и LiClO_4 .

Ионная проводимость

Годограф импеданса твердого электролита, представленный в координатах Найквиста, представляет собой полуокружность, соответствующую

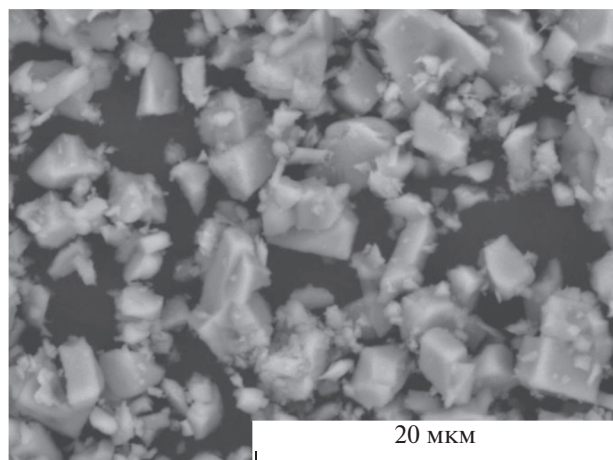


Рис. 2. Микрофотография порошка синтезированного $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, полученная методом СЭМ.

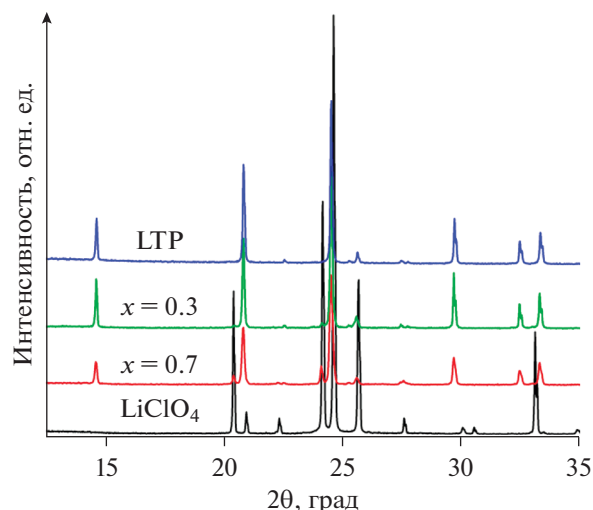


Рис. 3. Дифрактограммы исходных соединений и композитов $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-x\text{LiClO}_4$ ($x = 0.3, 0.7$).

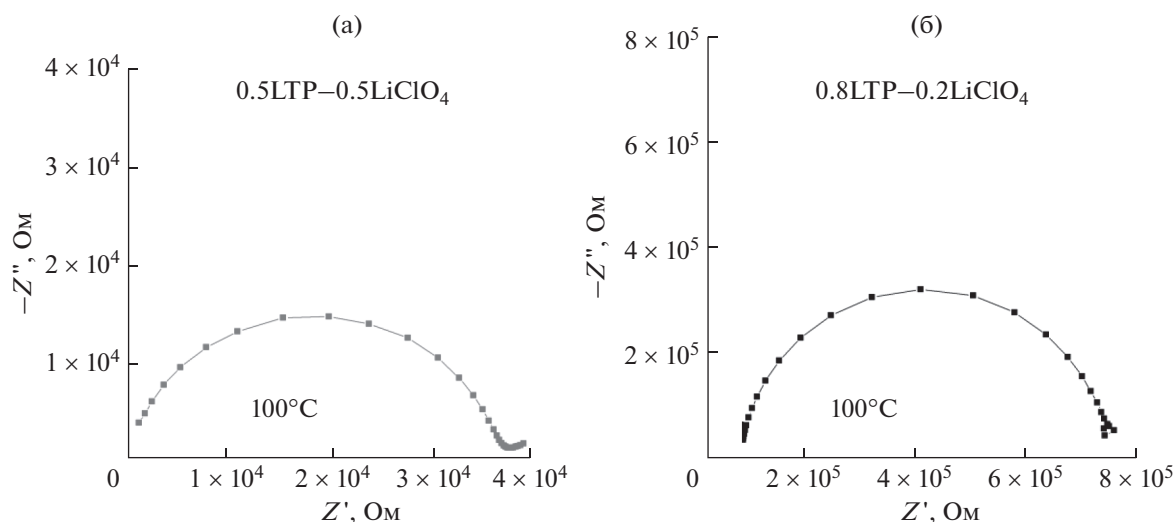


Рис. 4. Годографы импеданса при 100°C для композитов $(1-x)\text{LTP}-x\text{LiClO}_4$ ($x = 0.5$ и 0.2).

щую объемной проводимости ионной соли, находящейся в межзеренном пространстве, и линейную зависимость в области низких частот, обусловленную вкладом поляризации на блокирующих электродах (рис. 4). Типичные годографы импеданса композитов $(1-x)\text{LTP}-x\text{LiClO}_4$ с $x = 0.5$ и 0.2 приведены на рис. 4.

Температурные зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-x\text{LiClO}_4$ приведены на рис. 5. Проводимость LTP составляет $\sim 10^{-6}$ См/см при 200°C . Видно, что полученные значения существенно отличаются от литературных данных. Это обусловлено тем, что исследуемый образец после прессования не подвергался спеканию, в результате чего основной вклад в проводимость

вносит сопротивление межзеренных границ [2]. Несмотря на то, что проводимость чистого LiClO_4 не превышает 10^{-5} См/см при $T = 200^\circ\text{C}$, гетерогенное допирование титанофосфата лития перхлоратом лития приводит к существенному росту ионной проводимости (более чем на 3 порядка при $T = 200^\circ\text{C}$). Значения проводимости хорошо воспроизводятся в циклах нагрев–охлаждение. Это свидетельствует о том, что проводимость обусловлена переносом катиона Li^+ , а не протонами воды, которая может быть связана с ионной солью.

Результаты исследования зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-x\text{LiClO}_4$ от температуры показали, что несмотря на то, что перхлорат лития обладает низким значением ион-

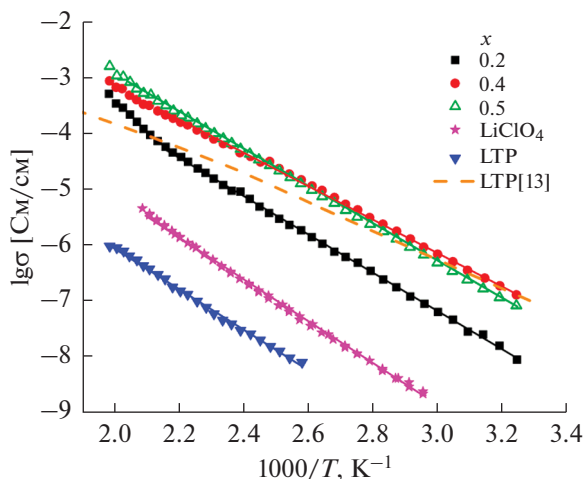


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости исходных соединений и композитов $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-x\text{LiClO}_4$ (штриховая линия – литературные данные по проводимости LTP спеченного при $T = 700^\circ\text{C}$ [13]).

ной проводимости (не превышает 10^{-5} См/см), введение перхлората лития в межзеренное пространство титанофосфата лития приводит к заметному росту общей проводимости и снижению энергии активации. Параметры ионной проводимости приведены в табл. 1. Значения рассчитывались из уравнения Аррениуса–Френкеля $\sigma T = A \exp(-E_a/RT)$ (A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации проводимости) в области температур $100\text{--}200^\circ\text{C}$.

Наблюдаемый эффект может быть качественно объяснен следующим образом [18]: при холодном прессовании смеси LTP и LiClO_4 морфология композита зависит от концентрации компонентов: при малом содержании перхлората образец представляет собой агрегат частиц LTP, поверхность которых покрыта тонким слоем соли, которая заполняет и межзеренные границы оксида. В наших ранних работах [15, 16] было показано, что в композитах на основе перхлората лития с оксидами вблизи поверхности раздела фаз образуются разупорядоченные высокопроводящие аморфные фазы LiClO_4 . По-видимому, аналогичный эффект наблюдается и на границе раздела фаз

$\text{LiClO}_4/\text{LTP}$. Образование проводящих прослоек аморфной фазы LiClO_4 приводит к резкому уменьшению сопротивления межзеренных границ в композитной керамике, к росту общей проводимости композита и снижению энергии активации проводимости. При увеличении содержания перхлората лития он заполняет все поры керамического материала и образует непрерывную сетку проводящих слоев. При этом проводимость достигает максимума и определяется как объемной проводимостью, так и проводимостью аморфной фазы LiClO_4 . При дальнейшем увеличении концентрации добавки соли контакты между частицами LTP разрываются, и прослойки между ними, заполненные ионной солью, становятся более широкими. Учитывая, что слой аморфной фазы в ионных солях на границе раздела фаз имеет малую толщину порядка нескольких нанометров [19], рост толщины слоя фазы перхлората приводит к уменьшению проводимости вследствие перколяционного эффекта. В результате, введение ионной соли приводит к тому, что происходит снижение межзеренной составляющей проводимости, несмотря на то, что перхлорат лития обладает низкой ионной проводимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые были синтезированы и исследованы композиционные твердые электролиты $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-x\text{LiClO}_4$ в широком диапазоне концентраций компонентов. Показано, что введение малых количеств перхлората лития приводит к заполнению межзеренного пространства $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и приводит к заметному росту ионной проводимости и снижению энергии активации, по сравнению с чистым соединением, не подвергнутому предварительному спеканию. Причиной данного эффекта является высокая ионная проводимость перхлората лития в области контакта фаз с LTP. Ранее подобный эффект наблюдался для других композиционных электролитов, в том числе и на основе LiClO_4 . Проводимость полученных композитов достигает значений 6.8×10^{-6} См/см при 100°C и 3.4×10^{-4} при 200°C с энергией активации 0.62 эВ. Дальнейшее увели-

Таблица 1. Параметры ионной проводимости системы $(1-x)\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-x\text{LiClO}_4$

Соединение	σ_{100} , См/см	σ_{200} , См/см	E_a , эВ
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	3.2×10^{-9}	3.6×10^{-7}	0.76 ± 0.02
LiClO_4	2.2×10^{-8}	3.4×10^{-6}	0.81 ± 0.02
$0.8\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-0.2\text{LiClO}_4$	8.3×10^{-7}	9.4×10^{-5}	0.73 ± 0.02
$0.6\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-0.4\text{LiClO}_4$	6.8×10^{-6}	3.4×10^{-4}	0.62 ± 0.02
$0.5\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3-0.5\text{LiClO}_4$	6.3×10^{-6}	5.1×10^{-4}	0.70 ± 0.02

чение проводимости может быть достигнуто за счет предварительного спекания ЛТР и пропитки полученной керамики ионной солью, что позволит уменьшить относительную толщину межзеренных границ и обеспечить более плотный контакт через слой аморфной фазы перхлората лития.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № FWUS-2021-0007).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Balaish, M., Gonzalez-Rosillo, J.C., Kim, K.J., Zhu, Yu., Hood, Z.D., and Rupp, J.L.M., Processing thin but robust electrolytes for solid-state batteries, *Nature Energy*, 2021, vol. 6, p. 227.
- Arbi, K., Rojo, J.M., and Sanz, J., Lithium mobility in titanium based Nasicon $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ and $\text{LiTi}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ materials followed by NMR and impedance spectroscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 27, p. 4215.
- Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., and Imanaka, N.A., Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate, G., *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 1023.
- Arbi, K., Mandal, S., Rojo, J.M., and Sanz, J., Dependence of Ionic Conductivity on Composition of Fast Ionic Conductors $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.7$. A Parallel NMR and Electric Impedance Study, *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, p. 1091.
- Wang, S., Ben, L., Li, H., and Chen, L., Identifying Li^+ ion transport properties of aluminum doped lithium titanium phosphate solid electrolyte at wide temperature range, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 268 p. 110.
- Arbi, K., Tabellout, M., and Sanz, J., NMR and electric impedance study of lithium mobility in fast ion conductors $\text{LiTi}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$), *Solid State Ionics*, 2010, vol. 180, p. 1613.
- Kahlaoui, R., Arbi, K., Sobrados, I., Jimenez, R., Sanz, J., and Ternane, R., Cation Miscibility and Lithium Mobility in NASICON $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) Series A: Combined NMR and Impedance Study, *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, p. 1216.
- Šalkus, T., Barre, M., Kežionis, A., Kazakevičius, E., Bohnke, O., Selskienė, A., and Orliukas, A.F., Ionic conductivity of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3-x}\text{Sc}_x\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$) solid electrolytes prepared by Pechini process, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 615.
- Kwatek, K. and Nowiński, J.L., Electrical properties of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes containing ionic liquid, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, p. 54.
- Fu, J., Fast Li^+ ion conduction in $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_{22}\text{O}_3)-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics, *Mater. Sci.*, 1998, vol. 33, p. 1549.
- Fu, J., Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 96, p. 195.
- Kwatek, K. and Nowiński, J.L., Studies on electrical properties of composites based on lithium titanium phosphate with lithium iodide, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, p. 35.
- Kobayashi, Y., Tabuchi, Nakamura, M.O., Ionic conductivity enhancement in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based composite electrolyte by the addition of lithium nitrate, *J. Power Sources*, 1997, vol. 68, p. 407.
- Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y.N., Adachi, Imanaka, G., Electrical property and sinterability of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ mixed with lithium salt (Li_3PO_4 or Li_3BO_3), *Solid State Ionics*, 1991, vol. 47, p. 257.
- Ulihin, A.S., Uvarov, N.F., Mateyshina, Yu.G., Brezhneva, L.I., and Matvienko, A.A., Composite solid electrolytes $\text{LiClO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2787.
- Улихин, А.С., Уваров, Н.Ф. Электрохимические свойства композиционных твердых электролитов $\text{LiClO}_4-\text{MgO}$. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 755. [Ulihin, A.S. and Uvarov, N.F., Electrochemical properties of composition solid electrolytes $\text{LiClO}_4-\text{MgO}$, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 707.]
- Abrha, L.H., Zegeye, T.A., Hagos, T.T., Sutiono, H., Hagos, T.M., Berhe, G.B., Huang, C.-J., Jiang, S.-K., Su, W.-N., Yang, Y.-W., and Hwang, B.-J., $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}@\text{LiClO}_4$ composite film derived solid electrolyte interphase for anode-free lithium metal battery, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 325, p. 134825.
- Uvarov, N.F., Estimation of electrical properties of composite solid electrolytes of different morphologies, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 302, p. 19.
- Уваров, Н.Ф., Болдырев, В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. С. 307. [Uvarov, N.F. and Boldyrev, V.V., Size effects in chemistry of heterogeneous systems, *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol. 70, p. 265.]