

Научная статья
УДК 544.636/.638

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСА СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ С КОМПОЗИЦИОННЫМ АНОДОМ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

**Елена Сергеевна Кузнецова^{1,2}, Светлана Викторовна Першина²,
Светлана Геннадьевна Власова¹**

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Институт высокотемпературной электрохимии, Уральское отделение
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

² Svpershina_86@mail.ru

Аннотация. Твердые электролиты состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ получены методом направленной кристаллизации монолитного стекла. Порошок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ синтезирован растворным методом. Исследовано межфазное сопротивление композиционного анода $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, содержащего 5 мас. % Li_3BO_3 , с твердым электролитом $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ методом электрохимического импеданса. Установлено, что увеличение температуры припекания приводит к уменьшению межфазного сопротивления. Обнаружено, что сопротивление ячеек, отожженных при 800 °С, составляет 13,1 кОм см² при 80 °С.

Ключевые слова: возобновляемая энергетика, полностью твердофазные источники тока, твердый электролит, стеклокерамика, межфазное сопротивление

Благодарности: исследование выполнено при государственной поддержке молодых российских ученых (стипендия Президента РФ СП-604.2021.1). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Для цитирования: Кузнецова Е. С., Першина С. В., Власова С. Г. Исследование интерфейса стеклокерамического электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ с композиционным анодом на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика. Даниловские чтения — 2021 = Energy and Resource Saving. Power Supply. Non-traditional and Renewable Energy Sources.

Nuclear Energy. Danilov Readings — 2021 : сборник научных трудов. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2023. С. 337–343.

Original article

INVESTIGATION ON ELECTROCHEMICAL INTERFACE BETWEEN $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ GLASS-CERAMICS AND COMPOSITE ANODE BASED ON $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Elena S. Kuznetsova^{1,2}, Svetlana V. Pershina², Svetlana G. Vlasova¹

¹ Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

² Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

² Svpershina_86@mail.ru

Abstract. $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes were obtained by crystallization of monolithic glass. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powder was synthesized by the solution method. The interfacial resistance of a composite $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode containing 5 wt % Li_3BO_3 with a solid electrolyte $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ was investigated by the electrochemical impedance. It was found that the annealing temperature growth leads to the decrease of interphase resistance. It was established that the resistance of cells annealed at 800 °C is 13.1 kΩ cm² at 80 °C.

Keywords: renewable energy, all-solid-state battery, solid electrolyte, glass-ceramics, electrode — electrolyte interface

Acknowledgments: the research was supported by the Council of the President of the Russian Federation (scholarship № СП-604.2021.1). The characterization of materials was carried out at the Shared Access Centre “Composition of Compounds” of the Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS.

For citation: Kuznetsova E. S., Pershina S. V., Vlasova S. G. (2023). Investigation on Electrochemical Interface Between $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Glass-Ceramics and Composite Anode Based on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [Investigation on Electrochemical Interface Between $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Glass-ceramics and Composite Anode Based on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$]. *Ehnergo- i resursosberezhenie. Ehnergoobespechenie. Netradicionnye i vozobnovlyаемые istochniki ehnergii. Atomnaya ehnergetika. Danilovskie chteniya — 2021* [Energy and Resource Saving. Power Supply. Non-traditional and Renewable Energy Sources. Nuclear Energy. Danilov Readings — 2021]. Ekaterinburg : Ural University Publishing House, 2023. P. 337–343. (In Russ).

В настоящее время большой интерес проявляется к полностью твердофазным литий-ионным аккумуляторам, в которых все составляющие представляют собой твердые тела [1–3]. Такие источники тока обладают пожаро- и взрывобезопасностью, также у них большой срок службы и в них можно применять высокоэнергоемкие электродные материалы. Для создания такого источника тока необходимо не только разработать подходящий твердый электролит, а также снизить сопротивление на границе между твердым электролитом и электродами.

Перспективным твердым электролитом является стеклокерамика на основе германофосфата лития $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$, т. к. она обладает термической стабильностью, компактной микроструктурой, высокой литий-ионной проводимостью при комнатной температуре, имеет низкую пористость, а также ее можно изготовить в любых размерах и формах [4; 5]. Анализ литературных данных показал, что оптимальное допирование $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ осуществляется при частичном замещении ионов германия на ионы алюминия [4], при этом проводимость электролита составляет $\sim 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре для состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (сокращенно LAGP) [3; 6].

В качестве анодного материала для полностью твердофазных литий-ионных аккумуляторов рассматривается титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, т. к. обладает высокой теоретической емкостью (175 мА · ч/г), малым изменением объема элементарной ячейки при циклировании и низкой деградацией при интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ [7; 8]. В литературе отсутствуют данные по электрохимическим характеристикам ячеек на основе твердого электролита LAGP с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Для формирования плотной границы раздела твердый электролит/анод предлагается использовать низкоплавкую добавку, в частности Li_3BO_3 ($T_{\text{пл}}$ составляет ~ 700 °С).

Твердые электролиты состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ были получены методом направленной кристаллизации исходного стекла. Для изготовления пластинок стекол использовалось закаливание расплава. В качестве исходных реактивов были выбраны Li_2CO_3 (х. ч.), GeO_2 (х. ч.), Al_2O_3 (х. ч.), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч. д. а.). Температура плавления шихты составляла 1450 °С, продолжительность выдержки — 1 ч. Образцы закаливали при 500 °С в течение 1 ч. Затем образцы стекол кристаллизовали при условиях: 820 °С, 2 ч, 3 °С/мин.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ был синтезирован раствором методом, используя Li_2CO_3 (х. ч.) и тетраэтоксититан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti}$ (х. ч.), как подробно описано в ра-

нее опубликованной работе [8]. Li_3BO_3 был получен с помощью закаливания расплава при 1100°C в течение 0,5 ч в Pt тигле из прекурсоров Li_2CO_3 (х. ч.) и H_3BO_3 (х. ч.). Композиционный анод на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с 5 мас. % Li_3BO_3 был получен путем смешивания с изопропиловым спиртом на магнитной мешалке, после чего суспензия была нанесена с помощью аэрографического напыления на поверхность стеклокерамических образцов. Затем полуэлементы сушили при 100°C и отжигали при 500 , 700 и 800°C в течение 30 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов был выполнен на рентгеновском дифрактометре *Rigaku D/MAX-2200VL/PC* (*Rigaku*, Япония), $2\theta = 10\text{--}65^\circ$ при комнатной температуре. На рисунке приведены рентгенограммы поверхности полуэлементов, отожженных при 700 и 800°C , а также штрих-рентгенограммы фаз $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 . На дифрактограмме образца, отожженного при 700°C , присутствуют пики $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LAGP. Регистрация пиков твердого электролита может быть обусловлена проникновением рентгеновского излучения из-за тонкого слоя нанесенного анодного материала. Твердый электролит LAGP является твердым раствором $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ с гексагональной структурой и пространственной группой R-3с (рис. ниже).

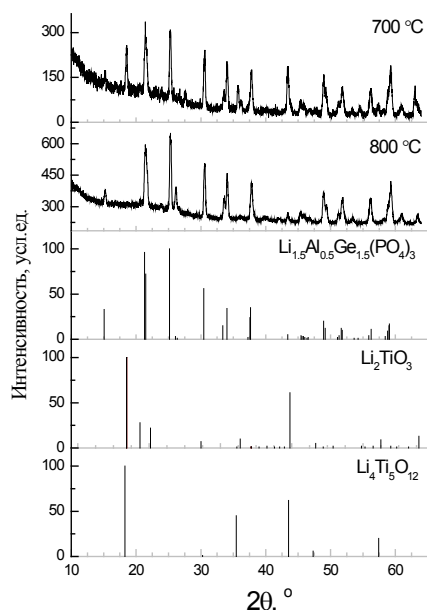


Рис. Рентгенограмма композиционного анода $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ + 5 мас. % Li_3BO_3 на подложке LAGP после спекания при разных температурах

Сопротивление твердого электролита LAGP и полуэлементов LAGP | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ + 5 % Li_3BO_3 измерено с помощью электрохимического импеданса в частотном диапазоне 25 Гц — 1 МГц при 25–300 °С на потенциостате P-5X (*Ellins*, Россия). Композиционный анод на основе титаната лития, припеченный при 100, 500 и 700 °С, имеет плохую адгезию к подложке LAGP, что приводит к большому межфазному сопротивлению. В то время как термообработка при 800 °С способствует повышению контактируемости фаз и уменьшению межфазного сопротивления. Сопротивление таких ячеек составляет 13,1 кОм см² при 80 °С.

Список источников

1. Manufacturing Strategies for Solid Electrolyte in Batteries / A. N. Chen, C. Qu, Y. Shi, F. Shi // *Frontiers in Energy Research*. 2020. Vol. 8, № 571440. DOI: 0.3389/fenrg.2020.571440.
2. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries / C. Sun, J. Liu, Y. Gong [et al.] // *Nano Energy*. 2017. Vol. 33. P. 363–386. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.01.028.
3. New horizons for inorganic solid state ion conductors / Z. Zhang, Y. Shao, B. Lotsch [et al.] // *Energy Environ. Sci.* 2018. Vol. 11. P. 1945–1976. DOI: 10.1039/C8EE01053F.
4. Recent Advancements in Li-ion Conductors for All-Solid-State Li-ion Batteries / Y. Meesala, A. Jena, H. Chang, R.-S. Liu // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2. P. 2734–2751. DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00849.
5. Fu J. Fast Li ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 104. P. 191–194. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00434-7.
6. Glass-ceramics in $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system: the effect of Al_2O_3 addition on microstructure, structure and electrical properties / S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. S. Farlenkov, E. G. Vovkotrub // *J. Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 835. № 155281. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155281.
7. Synthesis by citric acid sol–gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery / Y. Hao, Q. Lai, D. Liu [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 94. P. 382–387. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.05.019.
8. Першина С. В., Антонов Б. Д., Фарленков А. С. Оптимизация технологии получения анодного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ для литий-ион-

ных аккумуляторов // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94, №. 1. С. 34–41.

References

1. Manufacturing Strategies for Solid Electrolyte in Batteries / A. N. Chen, C. Qu, Y. Shi, F. Shi // *Frontiers in Energy Research*. 2020. Vol. 8, No. 571440. DOI: 0.3389/fenrg.2020.571440.
2. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries / C. Sun, J. Liu, Y. Gong [et al.] // *Nano Energy*. 2017. Vol. 33. P. 363–386. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.01.028.
3. New horizons for inorganic solid state ion conductors / Z. Zhang, Y. Shao, B. Lotsch [et al.] // *Energy Environ. Sci.* 2018. Vol. 11. P. 1945–1976. DOI: 10.1039/C8EE01053F.
4. Recent Advancements in Li-ion Conductors for All-Solid-State Li-ion Batteries / Y. Meesala, A. Jena, H. Chang, R.-S. Liu // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2. P. 2734–2751. DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00849.
5. Fu J. Fast Li ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 104. P. 191–194. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00434-7.
6. Glass-ceramics in $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system: the effect of Al_2O_3 addition on microstructure, structure and electrical properties / S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. S. Farlenkov, E. G. Vovkotrub // *J. Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 835, No. 155281. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155281.
7. Synthesis by citric acid sol–gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery / Y. Hao, Q. Lai, D. Liu [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 94. P. 382–387. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.05.019.
8. Pershina S. V., Antonov B. D., Farlenkov A. S. Optimization of technology for obtaining $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries // *Journal of Applied Chemistry*. 2021. Vol. 94, No. 1. P. 34–41.

Информация об авторах

Елена Сергеевна Кузнецова — студент кафедры технологии стекла Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия).

Светлана Викторовна Першина — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химических источников тока Инсти-

тута высокотемпературной электрохимии (Екатеринбург, Россия), Svpershina_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0345-4978>

Светлана Геннадьевна Власова — кандидат химических наук, доцент кафедры технологии стекла Уральского федерального университета (Екатеринбург, Россия), vlassvet8@gmail.com

Information about the authors

Elena S. Kuznetsova — Student of the Department of Glass Technology of the Ural Federal University (Ekaterinburg, Russia).

Svetlana V. Pershina — Candidate of Chemical Sciences, Researcher at the Laboratory of Chemical Current Sources of the Institute of High-Temperature Electrochemistry (Ekaterinburg, Russia), Svpershina_86@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0345-4978>

Svetlana G. Vlasova — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Glass Technology of the Ural Federal University (Ekaterinburg, Russia), vlassvet8@gmail.com