

УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}(\text{Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Г.Б. Куншина*, И.В. Бочарова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru

В настоящее время компании Ohara Inc. (Япония) и Corning Inc. (США) выпускают плотные стеклокерамические пластины на основе системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ толщиной 150-300 мкм для литиевых аккумуляторов [1]. Компания PolyPlus Battery разработала и запатентовала защищенные от воды литиевые электроды [2]. Условием применения твердых электролитов в качестве защитного слоя литиевого электрода для прототипов водных литий-воздушных элементов является получение стабильной керамики в виде плотных ультратонких пластин с высокой Li^+ -проводимостью. Стабильность стеклокерамики $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti,Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_3\text{O}_{12}$ в растворах изучали авторы [3].

Данная работа посвящена изучению устойчивости твердого электролита $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}(\text{Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ в водных растворах солей лития.

Твердые электролиты номинального состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) и $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) синтезировали из жидкофазного прекурсора в виде однофазных порошков субмикронного размера по разработанному способу [4]. Фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Соответствие химическому составу было подтверждено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000. Проводимость по иону Li^+ изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса. Образцы для электрофизических измерений готовили в виде цилиндрических таблеток плотностью 88-90% ($d = 10-12$ мм, $h = 2-3$ мм). Использовали двухэлектродную экранированную ячейку зажимной конструкции с графитовыми электродами. Спектры электрохимического импеданса регистрировали импедансметром Elns Z-2000 в диапазоне $10-2 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 50 мВ.

Для определения стабильности спеченных таблеток LATP в водных растворах их погружали в H_2O , насыщенные растворы LiCl , LiNO_3 и LiOH при 20°C . После выдержки в указанных растворах в течение 1-2 недель таблетки промывали дистиллированной водой и сушили при 200°C перед измерениями электропроводности (изменения массы и плотности таблеток не происходило). Примесных фаз в образцах (по данным РФА) также не было обнаружено. Однако на годографах импеданса зафиксированы изменения сопротивления образцов после выдержки в этих растворах. Так, общее сопротивление LATP после выдержки в дистиллированной воде и насыщенном растворе LiOH увеличилось в 7-10 раз (рисунок 1), при этом снижалась механическая прочность таблеток LATP.

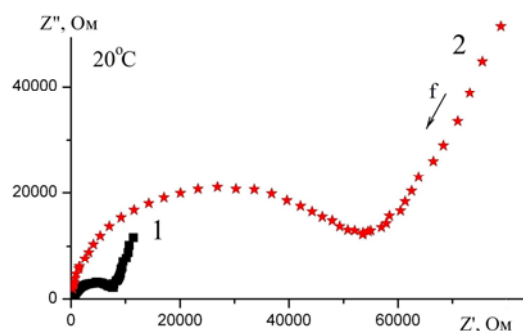


Рисунок 1. Годограф импеданса исходного LATP (1) и после выдержки в H_2O в течение 7 суток (2).

После выдержки в насыщенных водных растворах $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ и $LiCl$ общее сопротивление, напротив, снижалось в 6-7 раз по сравнению с исходным значением (рисунок 2). Это можно объяснить образованием у границ зерен фазы $LiNO_3 \cdot xH_2O$ с низким сопротивлением [3]. Сопротивление зерен, которое является собственной характеристикой образца, не менялось во всех экспериментах, объемная ионная проводимость составляла $8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

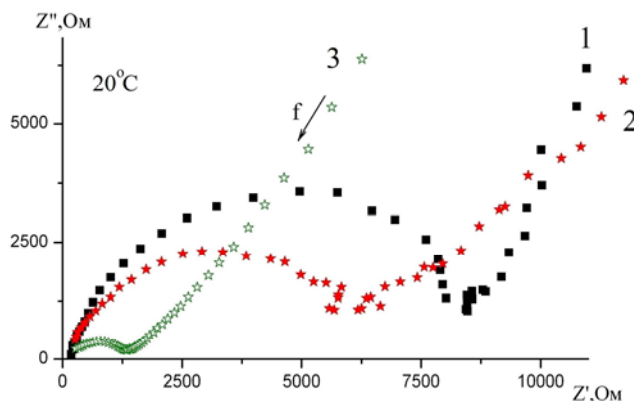


Рисунок 2. Годограф импеданса исходного LATP (1) и после выдержки в насыщенном растворе $LiNO_3$ в течение 5 (2) и 12 суток (3).

Таким образом, показана возможность повышения проводимости LATP путем модифицирования границ зерен пропиткой насыщенными растворами солей лития с высокой электропроводностью. По сравнению с LATP твердый электролит состава $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ обладал повышенной устойчивостью в воде и $LiOH$.

Список литературы

1. Xie J., Imanishi N., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O. // J. Power Sources. 2009. V. 189. P. 365-370.
2. Visco S.J., Nimon V.Y., Petrov A. et al. // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 1443-1456.
3. Imanishi N., Matsui M., Takeda Y., Yamamoto O. // Electrochemistry. 2014. V. 82. №11. P. 938-945.
4. Кунишина Г.Б., Бочарова И.В., Иваненко В.И. // ЖПХ. 2016. Т.89. С. 749-755.