

## СТЕКЛООБРАЗНЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $WO_3-P_2O_5$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С.В. Першина\*, А.А. Расковалов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: svpershina\_86@mail.ru

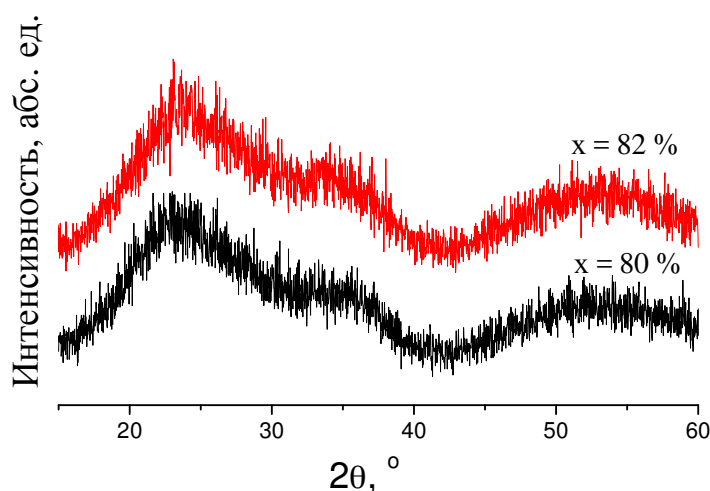
Литий-ионные аккумуляторы находят повсеместное применение от портативной электроники до крупномасштабного приложения, в том числе и электротранспорта. Они обладают наибольшей удельной энергоемкостью по сравнению с другими типами источников тока, в частности никель-кадмиевыми, никель-металлогидридными аккумуляторами [1].

Коммерческие литий-ионные аккумуляторы выпускают с жидким электролитом и в процессе работы могут происходить процессы дендритообразования и газовыделения. В результате аккумулятор выходит из строя, а также возможен его взрыв, поэтому перспективны полностью твердофазные литий-ионные аккумуляторы (ASB) с твердым электролитом. Однако твердые электролиты с высокой ионной проводимостью термодинамически нестабильны по отношению к материалу анода – металлическому литию, поэтому предпринимаются попытки его замены на менее агрессивные материалы. В последнее время в качестве анодных материалов активно рассматриваются различные неуглеродные материалы от микро- до наносостояния с высокой емкостью, в частности системы на основе элементов IVA группы: Si (4200 мА·ч/г), Ge (1384 мА·ч/г) и Sn (994 мА·ч/г) [2]. Однако при внедрении лития в перечисленные аноды происходят значительные объемные изменения, приводящие к отслаиванию анода от токового коллектора и падению рабочих характеристик аккумулятора. Известно, что стеклообразное состояние характеризуется «свободным объемом» вследствие разупорядоченной структуры, и при внедрении лития в стеклообразный анод объемные изменения могут быть значительно менее выражены. Также аморфные электродные материалы в отличие от кристаллических аналогов обладают большей стабильностью во время заряд-разрядных циклов [3]. Анодные материалы должны обладать высокой электронной проводимостью, которую имеют стекла на основе оксидов переходных металлов. Наибольшая проводимость достигается в системах с высоким содержанием  $MoO_3$  и  $WO_3$ . Выбор стеклообразователей для таких стекол ограничен из-за несовместимости структурных единиц. Так, композиции на основе  $WO_3$  образуют расплав с  $P_2O_5$  и  $TeO_2$ , а с  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$  не плавятся на воздухе [4].

В данной работе исследована стеклообразующая способность, термические и транспортные свойства анодных стекол в системе  $WO_3-P_2O_5$ . Стекла  $xWO_3-(100-x)P_2O_5$  при  $x = 75...82$  мол.% получали методом закаливания расплава на воздухе, используя исходные реагенты  $(NH_4)_2HPO_4$  и  $WO_3$ , которые смешивали в соответствующих пропорциях, затем шихту отжигали при 500 °С в течение 2 ч и плавляли на воздухе в Pt тигле при 1200 – 1250 °С в течение 2 – 3 ч в

зависимости от состава. После этого расплав выливали на стальные пластины. В результате получали плоскопараллельные пластины, которые отжигали в течение 1 ч при температуре на 40 °С ниже температуры стеклования ( $T_g$ ), определенной с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Критерием оценки аморфного состояния полученных образцов служили данные рентгенофазового анализа (РФА), выполненного на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, Cu K $\alpha$ -излучение в интервале углов рассеяния  $2\theta$  от 15 до 60°. На рисунке 1 представлены некоторые порошковые рентгенограммы полученных образцов. Согласно РФА, разупорядоченную структуру имеют составы при  $75 \leq x \leq 82$  мол.%. Установлено, что составы с более высоким содержанием оксида вольфрама не стеклуются.

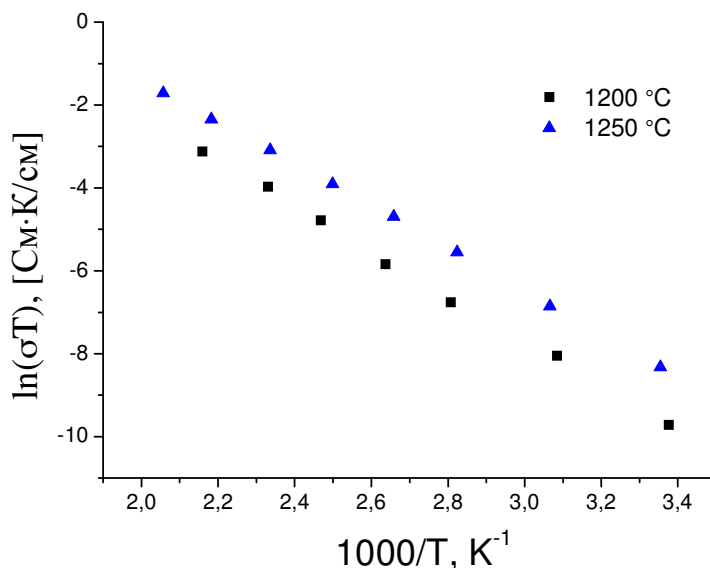


**Рисунок 1.** Дифрактограммы стекол  $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ .

Термические свойства стекол изучены с помощью комплексного термического анализа (STA), объединяющего методы DSC и термогравиметрии (TG). Съёмку осуществляли на термическом анализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия) в Pt тиглях со скоростью 10 °С/мин. в температурном диапазоне 35–1000 °С в атмосфере аргона. У стекла  $80\text{WO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$   $T_g$  составляет 685 °С, температура кристаллизации ( $T_c$ ) – 768 °С; термическая стабильность, вычисленная по разнице температур ( $T_c - T_g$ ), равна 83 °С.

Транспортные свойства образцов изучены методом импедансной спектроскопии. Для измерения электропроводности на переменном токе в качестве электродов на торцевую поверхность образцов наносили Ga-Ag пасту (либо напыляли Pt). Измерения проводили в двухэлектродной ячейке с серебряными токоотводами в диапазоне частот 0.025 – 1000 кГц на измерителе иммитанса E7-25 (Беларусь) в температурном диапазоне 25 – 320 °С. На рисунке 2 представлены температурные зависимости электропроводности состава  $80\text{WO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$ . При температуре плавления 1200 °С часть  $\text{WO}_3$  не

растворилась, при этом получился композит заданного номинального состава, у которого более низкие значения проводимости по сравнению с аналогичными по составу стеклами, полученными при 1250 °С. Установлено, что наибольшее значение электронной проводимости достигается у стекла состава  $80\text{WO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$  и составляет  $8,1 \cdot 10^{-7}$  См/см при 25 °С.



**Рисунок 2.** Температурные зависимости электропроводности композитов и стекла номинального состава  $80\text{WO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$ , полученных при различных температурах синтеза.

#### Список литературы

1. *Iqbal M. Z., Wang F., Zhao H., Rafique M.Y., Wang J., Li Q.* // Scripta Materialia. 2012. V. 67. P. 665–668.
2. *Hu Z., Zhang S., Zhang C., Cui G.* // Coordination Chemistry Reviews. 2016. V. 326. P. 34–85.
3. *Levy M., Souquet J.L.* // Materials Chemistry and Physics. 1989. V. 23. P. 171–188.
4. *Caley R.H., Murthy M.K.* // J. Amer. Cer. Soc. 1970. V. 53. P. 254–257.