

# 锆盐原料不同对 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 锂离子 固体电解质结构及性能的影响

李文龙<sup>1,2</sup>, 刘欢<sup>1,2</sup>, 袁康<sup>1,2</sup>, 杨利青<sup>1</sup>, 周倩倩<sup>1</sup>, 王浩静<sup>1</sup>, 张洪<sup>1</sup>

(1. 中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 以不同的锆盐为原料, 采用固相法及液相法制备  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质, 通过无压烧结的方式制备得到固体电解质片, 并通过 X 射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 电化学交流阻抗(EIS)对  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固态电解质进行表征, 通过测试结果对比分析, 研究锆盐原料的不同对  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固态电解质结构及性能的影响。结果表明: 当以醋酸锆为锆盐原料时, 合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  以高电导率的菱方相于室温下稳定存在, 而其他 3 种锆盐作原料时合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  室温下以三斜相存在。制备的菱方相  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  电解质样品片室温锂离子总电导率最大, 为  $2.25 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ , 且激活能值最小, 为 0.28 eV。

**关键词:**  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ; 锂离子固体电解质; 离子电导率; 锂离子二次电池

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1298-06

锂离子二次电池的商业化及其发展为当今无线革命的快速推进起到了极其关键的作用, 其具有比能量密度大, 工作电压高, 循环寿命长, 无记忆效应等诸多优点<sup>[1-3]</sup>。然而, 目前锂离子二次电池所用电解液存在易燃易爆等安全隐患, 如社会上发生的电动车起火, 手机爆炸等安全事故充分证明这一点, 因此, 解决锂离子二次电池的安全问题是下一代锂离子电池研究重点<sup>[4-6]</sup>。锂离子电池往全固态方向发展将是科研工作者现在及未来重点研发方向, 固态电解质替代有机液体电解液的过程中, 传统锂离子电池的能量密度偏低和使用寿命偏短这两个关键问题也有望得到提高, 这也符合未来储能电源的发展方向<sup>[7-9]</sup>。

近年来, 国内外科研工作者纷纷聚焦固体电解质的研发, 包括钙钛矿型<sup>[10]</sup>, 石榴石型<sup>[11]</sup>, LISICON 型<sup>[12]</sup>, NASICON 型<sup>[13]</sup>等。目前 NASICON 型锂离子固体电解质  $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Y})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  是现有的唯一商业化的锂离子固体电解质, 但是其中的 Ti 和 Ge 在使用金属锂单质作电极的充放电过程中会被还原, 导致结构不稳定从而使得电阻增大, 造成电导率降低<sup>[3,14,15]</sup>。而同样 NASICON 型结构的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  具有优异的电化学稳定性, 并与金属锂保持电化学稳定, 且  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  的成相与烧结温度(900 或 1200 °C)

密切相关<sup>[16]</sup>。 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  在 1200 °C 烧结后样品为三斜晶系, 空间群为 C-1, 电导率仅为  $5.0 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$  左右, 三斜相  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  在 30~60 °C 之间发生相变转化为菱方相, 空间群 R-3c, 电导率约为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ , 为锂离子导体; 而 900 °C 制备的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  样品的高温相为正交晶系, 空间群为 Pbnm, 在 300 °C 以下转变为单斜相, 空间群为 P21/n, 这 2 种相均为锂离子绝缘体。

El-Shinawi<sup>[17]</sup>等和 Li 等<sup>[1]</sup>先后合成室温下以高锂离子电导率菱方相存在的 NASICON 型结构的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质。Li 等<sup>[1]</sup>制备的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质, 室温下晶粒电导率更是达到  $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , 为  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质未来商业化奠定理论基础。

采用固相法和液相法, 以不同的锆盐(氧化锆、次氯酸锆、硝酸锆和醋酸锆)为原料, 合成  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质, 并通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和电化学阻抗(EIS)对制备样品的结构和性能进行表征并对结果进行对比分析。

## 1 实验

实验所用原料纯度都为 99.9%, 锆盐选用氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、次氯酸锆( $\text{ZrOCl}_2$ )、硝酸锆( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ )

收稿日期: 2018-04-25

基金项目: 陕西省科学技术研究发展计划(2016GY170)

作者简介: 李文龙, 男, 1989 年生, 硕士, 助理研究员, 中国科学院西安光学精密机械研究所, 陕西 西安 710119, 电话: 029-88881810, E-mail: liwenlong@opt.cn

和醋酸锆 ( $\text{Zr}(\text{AC})_4$ ), 锂源为碳酸锂 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), 磷酸盐为磷酸氢二铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_3$ ), 按  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  化合物的化学计量关系, 使用精度为 0.1 mg 的电子天平分别精确称取 4 组原材料。以  $\text{ZrO}_2$  为原料时, 采用传统固相法制备前驱体, 以  $\text{ZrOCl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  和  $\text{Zr}(\text{AC})_4$  为原料时, 采用液相法制备前驱体。液相法实验步骤为将  $\text{ZrOCl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  和  $\text{Zr}(\text{AC})_4$  这 3 种锆盐原料分别放入 3 个 100 mL 烧杯中, 然后根据化学计量关系分别称量等量的  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  置于上述烧杯中, 加入 40 mL 去离子水, 在 80 °C 下加热搅拌 12 h, 使之完全形成沉淀, 之后将原料烘干。将制备好的 4 组前驱体置于玛瑙研钵中研磨 60 min, 研磨后的粉体置于铂金坩埚中, 在马弗炉中 900 °C 烧结 6 h, 目的是去除物理和化学吸附水, 并分解磷酸盐和硝酸盐; 将得到的烧结体置于玛瑙研钵中研磨 40 min, 研磨后的粉体置于铂金坩埚中, 在马弗炉中 1000 °C 烧结 6 h, 升温至 1050 °C 烧结 10 h, 目的是初步形成  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  的相; 然后将得到的烧结产物再次研磨 30 min 后, 压成半径为 10 mm, 厚度为 2 mm 的电解质片, 采用无压烧结方法在马弗炉中 1150 °C 烧结 20 h, 目的是得到纯的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  的相并且烧结得到致密的锂离子固体电解质片。

采用耐驰 TG 209 F3 型热重分析仪对电解质粉体的前驱体进行热重 (TG) 测试; 采用 Archimedes 排

水法对烧结得到的电解质片体积进行测试, 用精度 0.1 mg 的德国多普利斯电子天平称量电解质片的质量, 并由密度公式  $\rho = \frac{m}{V}$  计算其密度; 采用 Bruker D8

Advance 型 X 射线衍射仪对电解质样品的物相组成进行测试, 并使用 Jade 软件对测试结果进行物相分析; 用 FEI NANOSEM450 型扫描电子显微镜对电解质样片的横截面形貌进行观察, 观察其烧结致密情况及晶粒大小; 采用 Solartron S11260 型电化学工作站测试样品的电性能, 频率范围为 1 Hz~1 MHz, 测试前对电解质样品片进行烘干、抛光、涂银浆处理, 最后通过 Zview 软件对测试结果进行拟合分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 TG 分析

图 1a~1d 分别为以氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ )、次氯酸锆 ( $\text{ZrOCl}_2$ )、硝酸锆 ( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ) 和醋酸锆 ( $\text{Zr}(\text{AC})_4$ ) 为原料的前驱体 TG 结果。由图 1b~1d 的 TG 曲线图可以看出当温度在 200 °C 左右与 300 °C 左右区间, 重量急剧减小, 这主要是由于  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  等的分解, 产生了  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  和水蒸气等, 从而造成了质量的巨变。以次氯酸锆为原料时, 质量损失为 48.03%, 理论计算质量损失的结果为 57.83%; 以硝酸锆为原料时, 质量损失为 40.70%, 理论计算质量损失

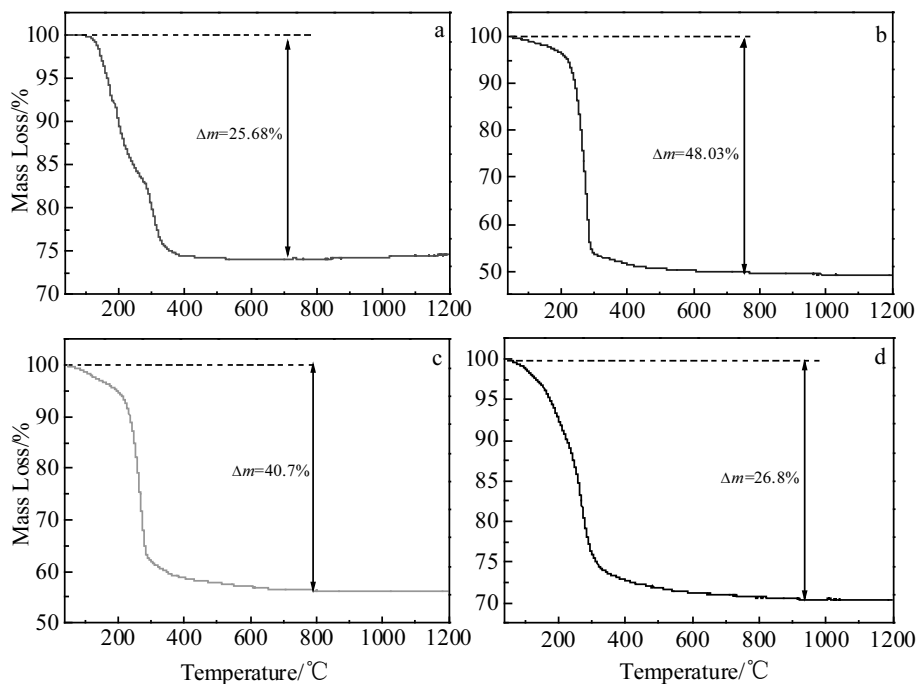


图 1 以不同锆盐原料合成  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  前驱体的 TG 曲线

Fig.1 TG plots of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  electrolyte prepared from different raw materials: (a)  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{ZrOCl}_2$ , (c)  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ , and (d)  $\text{Zr}(\text{AC})_4$

的结果为 63.05%；当以醋酸锆为原料时，实际的质量损失为 26.80%，而理论计算的质量损失结果为 48.40%，出现这种质量损失不一致的原因主要是由于碳酸锂当中的  $\text{CO}_3^{2-}$  与磷酸氢二铵当中的  $\text{NH}_4^+$ ，以及醋酸锆中的醋酸根在加热搅拌的过程中，变成  $\text{CO}_2$ ， $\text{NH}_3$ ， $\text{H}_2\text{O}$  等气体挥发造成的。由图 1a 中 TG 曲线可以看到 120 °C 左右到 380 °C 左右质量急剧减小，这主要是  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的分解，产生  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  挥发失重，400 °C 之后质量基本保持不变，实际质量损失为 25.68%，理论计算得到的质量损失结果为 25.70%，实际质量损失与理论计算结果基本一致。

### 2.2 物相分析

图 2 是以醋酸锆为原料时经过第 2 步烧结之后制备得到的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出， $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  样品为菱方相的 NASICON 结构，空间群为 R-3c，晶格参数为： $a=0.8847$  nm， $b=0.8847$  nm， $c=2.2240$  nm， $Z=6$ 。从图中可以看出除主晶相之外，未见其他杂相，说明以醋酸锆为原料时，第 2 步烧结后就能得到纯的菱方相。

图 3 是以氧化锆，次氯酸锆，硝酸锆为原料时经第 2 步烧结后得到  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图谱。由图可见，经过 1000 °C 烧结 6 h，1050 °C 烧结 10 h 之后，初步得到了室温下三斜相的 NASICON 结构，但除了主晶相  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  之外，还有  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  杂相。

图 4 是以氧化锆，次氯酸锆，硝酸锆为原料时经第 3 步烧结后得到的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图谱。由图可见，经过 1150 °C 烧结 20 h 之后得到室温下三斜相的 NASICON 结构，空间群为 C-1，晶格参数为： $a=1.5334$  nm， $b=0.8716$  nm， $c=0.9115$  nm。从图中可以看出没有其他杂峰，说明三步烧结之后得到了纯的三斜相。

综上所述，当以醋酸锆为原料时，合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质在室温下以菱方相存在，而分别以氧

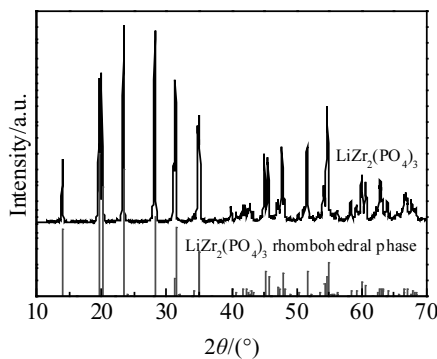


图 2 以醋酸锆为原料合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  electrolyte samples

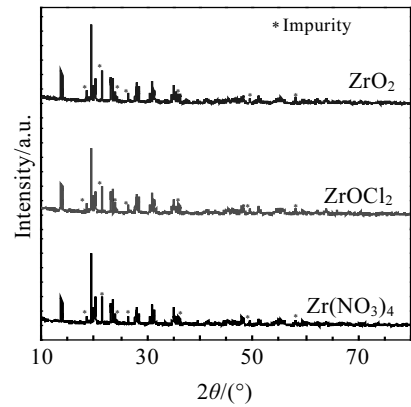


图 3 不同锆盐原料合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  第 2 步烧结后的粉体 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  electrolyte samples after the second step sintering

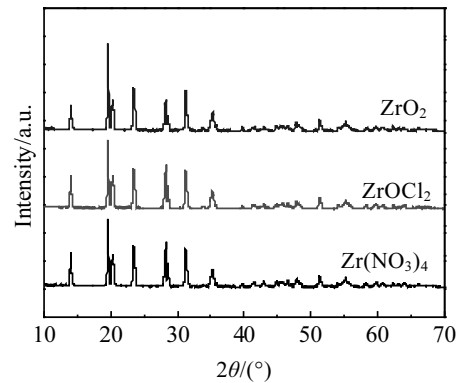


图 4 不同锆盐原料合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  第 3 步烧结得到后的粉体 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  electrolyte samples after the third step sintering

化锆，次氯酸锆和硝酸锆为原料时，合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质在室温下以三斜相存在。说明可能醋酸根的存在使得合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质从菱方相转变为三斜相的相变点温度降低。

### 2.3 显微结构分析

图 5 为以不同的锆盐为原料合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质在第 3 步烧结之后得锂离子固体电解质样品片横截面的 SEM 照片。由图可见，4 个样品的致密度都比较好，当原料为氧化锆，次氯酸锆，硝酸锆时，合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质晶粒大小不均匀，形状也不规则，但晶粒与晶粒之间结合相对比较紧密，仅有少量气孔存在；以醋酸锆为原料时合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  电解质样品晶粒的大小相对均匀，晶粒之

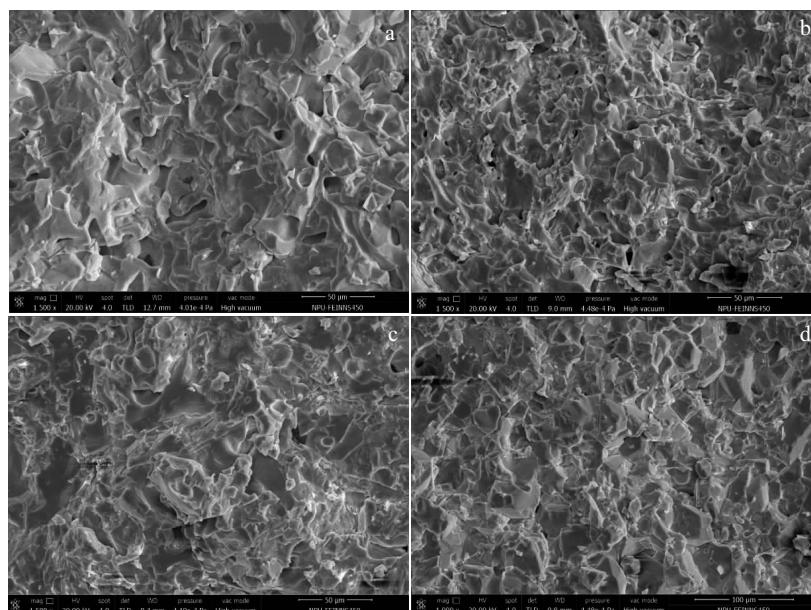


图 5 不同锆盐原料合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质样品片横截面 SEM 照片

Fig.5 SEM images of cross section of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  electrolyte samples prepared from different raw materials: (a)  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{ZrOCl}_2$ , (c)  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ , and (d)  $\text{Zr}(\text{AC})_4$

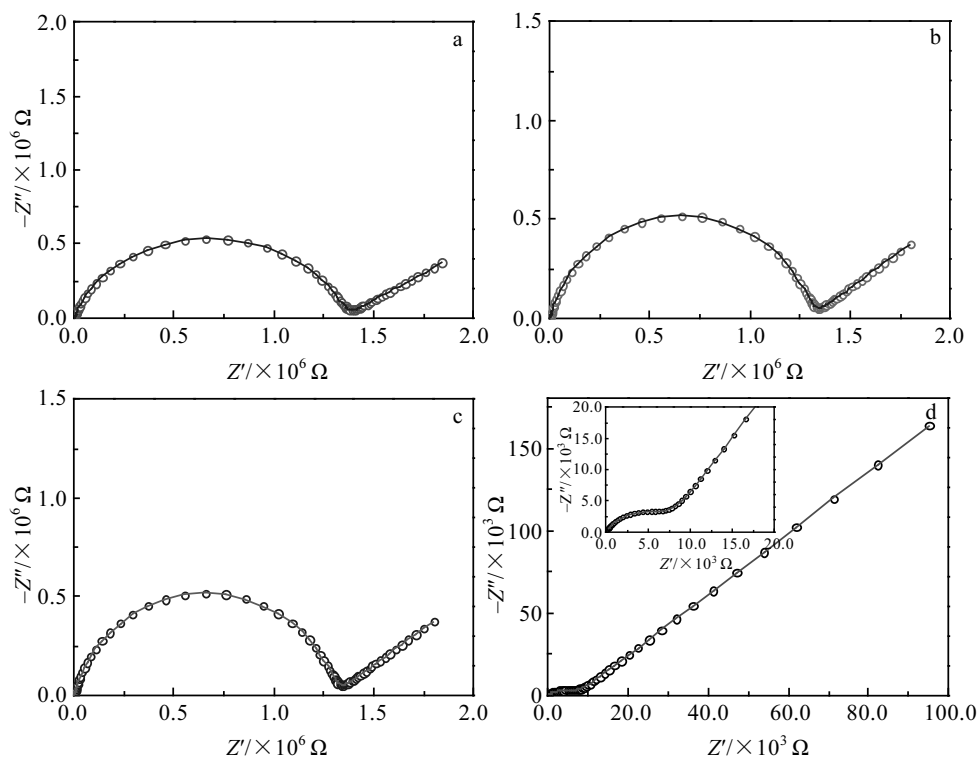


图 6 不同锆盐为原料合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  电解质片的阻抗谱

Fig.6 Impedance plots of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  electrolytes prepared from different raw materials: (a)  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{ZrOCl}_2$ , (c)  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ , and (d)  $\text{Zr}(\text{AC})_4$

间结合比较紧密，基本没有气孔存在。

#### 2.4 电化学性能分析

图 6 所示为以不同锆盐为原料在第 3 步烧结之后得到的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质样品片的交流阻

抗图谱。由图可见，每条曲线只有 1 个导纳半圆，而低频段的斜线代表了金属电极的阻塞响应。低频段斜线的形状受样品表面和样品表面与金电极的接触程度影响会变成曲线。此处，把第 1 个导纳半圆与 x 轴 的交点作为总电阻。

图 6a~6d 分别是以氧化锆，次氯酸锆，硝酸锆和醋酸锆为原料时，合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  电解质样品的交流阻抗图谱，斜线与 x 轴的交点为电解质片的总电阻，分别为  $1.38 \times 10^6$ 、 $1.342 \times 10^6$ 、 $1.343 \times 10^6$  和  $8 \times 10^3 \Omega$ 。使用 Zview 软件，根据模拟电路对数据进行拟合，通过拟合得到样品的总电阻，再根据样品的质量和尺寸，计算得到样品的锂离子电导率和样品密度（见表 1）。离子电导率的计算公式（1）如下所示：

$$\sigma = \frac{L}{RS} = \frac{L}{R(\pi r^2)} \quad (1)$$

由表 1 可见以醋酸锆为原料合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质样品的室温电导率最高，高达  $2.25 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ，为锂离子快导体，而其他 3 种锆盐原料合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质样品的室温电导率约  $10^{-7} \text{ S/cm}$ ，锂离子电导率较小，为锂离子绝缘体。

图 7 所示为以不同的锆盐为原料制备的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  电解质样品片，在 293~353 K 温度区间不同温度下测得的锂离子电导率。根据电导率、温度和激活能的关系式 Arrhenius 方程（2），可以得到样品在 293~353 K 温度区间的激活能。以醋酸锆为原料制备的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质的激活能为 0.28 eV，而其他 3 种锆盐为原料制备的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质在 323~353 K 温度区间时，激活能都在 0.39 eV 左右，在 293~323 K 温度区间时，激活能为 0.99 eV 左右，结合 XRD 图谱可见，室温下，这 3 种锆盐原料合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质为低电导率的三斜相，当温度升至 50 °C 左右时，发生相变，由三斜相转变为高电导率的菱方相。

$$\sigma_i(T) = A(T) \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

其中，A 是指数因子， $E_a$  是激活能，k 是波尔兹曼常数，T 为温度。

表 1 不同锆盐原料合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  的总电导率和致密度  
Table 1  $\text{Li}^+$  conductivity data and density of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  electrolytes prepared from different raw materials

Raw material	Total conductivity/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Density/%
ZrO <sub>2</sub>	$9.23 \times 10^{-8}$	87.89
ZrOCl <sub>2</sub>	$9.49 \times 10^{-8}$	88.14
Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$9.48 \times 10^{-8}$	87.98
Zr(AC) <sub>4</sub>	$2.25 \times 10^{-5}$	88.34

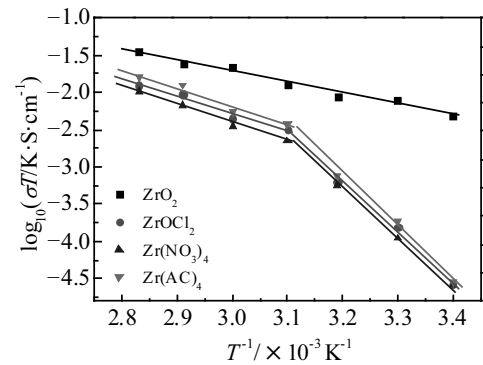


图 7 以不同锆盐为原料制备的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  样品高温电导率  
Fig.7 Temperature dependence of  $\text{Li}^+$  conductivities of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  electrolytes prepared from different raw materials

### 3 结 论

1) 当以醋酸锆为原料时，合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质在常温下以菱方相存在，而分别以氧化锆，次氯酸锆和硝酸锆为原料时，合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质在室温下以三斜相存在。说明醋酸根的存在使得合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质从菱方相转变为三斜相的相变点温度降低。

2) 当以醋酸锆为原料时，合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质室温离子电导率最高，为  $2.25 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ，为锂离子快导体，而分别以氧化锆，次氯酸锆和硝酸锆为原料时，合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质在室温下以三斜相存在。固体电解质样品的室温电导率约为  $10^{-7} \text{ S/cm}$ ，锂离子电导率较小，为锂离子绝缘体。

3) 当以醋酸锆为原料时，合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  固体电解质激活能最小，为 0.28 eV，而以其他 3 种锆盐为原料时，合成的  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  锂离子固体电解质，在 293~323 K 温度区间时，激活能为 0.99 eV，当温度升至 323 K 左右时发生相变，由三斜相变为菱方相，相应的 323~353 K 温度区间内，样品激活能减小到 0.39 eV 左右，锂离子电导率也大幅提高。

### 参考文献 References

[1] Li Yutao, Zhou Weidong, Chen Xi *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2016, 113: 13 313  
[2] Xu Biyi, Li Wenlong, Duan Huanan *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2017, 354: 68  
[3] Liu Meijing(刘美景), Wei Hongkang(魏红康), Li Yutao(李玉涛) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学

- 报)[J], 2015, 43(3): 276
- [4] Zang Shu(张舒), Wang Shaofei(王少飞), Ling Shigang(凌仕刚) *et al.* *Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术)[J], 2014, 3(4): 376
- [5] Li Yutao, Wang Changan, Xie Hui *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2011, 13(12): 1289
- [6] Liu Meijing(刘美景), Wei Hongkang(魏红康), Wang Changan(汪长安). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 113
- [7] Li W L, Wumaier T, Chen M D *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2016, 20(8): 2315
- [8] Geng Hongxia, Mei Ao, Lin Yuanhua *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(1): 7
- [9] Li Wenlong(李文龙), Liu Huan(刘欢), Yang Liqing(杨利青) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2017, 48(1): 1195
- [10] Stramare S, Thangadurai V, Weppner W. *Chemistry of Materials* [J], 2003, 15(21): 3974
- [11] Thangadurai V, Kaack H, Weppner W J F. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2003, 86(3): 437
- [12] Hong H Y P. *Materials Research Bulletin*[J], 1978, 13(2): 117
- [13] Goodenough J B, Hong H Y P, Kafalas J A. *Materials Research Bulletin*[J], 1976, 11(2): 203
- [14] He Ping, Wang Yonggang, Zhou Haoshen. *Electrochemistry Communications*[J], 2010, 12(12): 1686
- [15] Wang Xujiong, Hou Yuyang, Zhu Yusong *et al.* *Scientific Reports*[J], 2013, 3: 1401
- [16] Li Yutao(李玉涛). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013
- [17] El-Shinawi H, Greaves C, Janek J. *RSC Advances*[J], 2015, 5(22): 17 054

## Influence of Zirconium Salt Materials on the Structure and Properties of $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ Lithium Ion Solid Electrolyte

Li Wenlong<sup>1,2</sup>, Liu Huan<sup>1,2</sup>, Yuan Kang<sup>1,2</sup>, Yang Liqing<sup>1</sup>, Zhou Qianqian<sup>1</sup>, Wang Haojing<sup>1</sup>, Zhang Hong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics of CAS, Xi'an 710119, China)

(2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Samples of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  compound with pure phase, adopting the method of solid phase and liquid phase method, were obtained by pressureless sintering from different zirconium salt raw materials. And  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Li-ion solid electrolytes were characterized through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and electrochemical impedance (EIS). Analyzing the results of the test, the influence of different zirconium salt raw materials on the structure and performance of  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  solid electrolytes was studied. The results show that the room-temperature stable  $\alpha$ - $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (rhombohedral phase) was prepared from zirconium acetate. While synthetic  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  prepared from the other three kinds of zirconium salt raw materials exists in triclinic phase. Rhombohedral phase  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  lithium ion solid state electrolyte sample prepared from different zirconium raw materials shows the highest total conductivity of  $2.25 \times 10^{-5}$  S/cm, and the lowest activation energy of 0.28 eV.

**Key words:**  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ; Li-ion solid electrolyte; ionic conductivity; Li-ion secondary battery

Corresponding author: Li Wenlong, Master, Research Assistant, State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics of CAS, Xi'an 710119, P. R. China, Tel: 0086-29-88881810, E-mail: liwenlong@opt.cn