

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, СОДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Ta^{5+} И Al^{3+} , ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

© Е. А. Ильина, Е. Д. Лялин, Б. Д. Антонов, А. А. Панкратов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20
E-mail: ilyina@ihthe.uran.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2021 г.
После доработки 26 июня 2022 г.
Принята к публикации 14 июля 2022 г.

Соединения на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ в настоящее время считаются наиболее перспективными твердыми электролитами для высокоэнергетических литиевых и литий-ионных источников тока. Синтез твердых электролитов $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0.05-0.20$) был проведен золь-гель методом. В ходе работы было исследовано влияние допирования соединения $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ по подрешеткам Zr и Li танталом (Ta^{5+}) и алюминием (Al^{3+}) на его кристаллическую структуру, морфологию и электропроводность. Установлено, что полученные соединения имели кубическую структуру Ia-3d. Сопротивление полученных твердых электролитов определено методом электрохимического импеданса. Максимальным значением литий-ионной проводимости ($\sim 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C) характеризуются составы $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.2}\text{Al}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$. Установлено, что термообработка при 1150°C в течение 1 ч является оптимальной для формирования высокопроводящих и плотных керамических мембран. Показано стабильное поведение симметричных ячеек с Li-электродами при циклировании. Полученные твердые электролиты могут использоваться в литиевых источниках тока.

Ключевые слова: твердый электролит; $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; золь-гель синтез; Li-анод; литий-ионная проводимость; электрохимический импеданс

DOI: 10.31857/S0044461822050097, EDN: DJEBBN

Наиболее привлекательными источниками тока являются литиевые, литий-серные и литий-ионные аккумуляторы [1], поскольку такие источники тока превосходят другие системы по энергоемкости, длительности срока службы и т. д. Усовершенствование подобных источников тока, включая их компоненты (электролит, катод и анод), считается перспективным направлением развития накопителей энергии [2–4].

В качестве твердых электролитов для литиевых и литий-ионных источников тока предложено использовать соединения на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [5, 6]. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ имеет две структурные модификации: кубическую (общая литий-ионная проводимость составляет $\sim 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C) и тетрагональную (варьируется в диапазоне $10^{-6}-10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C). $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ обладает устойчивостью в

контакте с металлическим литием. Для увеличения проводимости $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и стабилизации его высокопроводящей кубической модификации необходимо введение различных допантов [6, 7–10], например, частичная замена ионов Zr^{4+} на Ta^{5+} [6].

В литературе существуют противоречивые данные о составе твердого электролита в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ с наибольшей литий-ионной проводимостью [11–13], который в дальнейшем используется для получения композитных электролитов на его основе [14] или сборки полностью твердофазных аккумуляторов [15]. Максимальные значения литий-ионной проводимости в исследуемой системе наблюдались для соединений при $x = 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ и 1.0. При этом общая проводимость полученных твердых электролитов изменялась в зависимости от мето-

да синтеза (10^{-3} – 10^{-5} См·см⁻¹ при комнатной температуре). Проводимость $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, допированного Ta^{5+} , полученного твердофазным методом синтеза, составляла $\sim 10^{-5}$ См·см⁻¹, неконтролируемое введение алюминия из тигля при синтезе или целенаправленное добавление Al_2O_3 к твердым электролитам $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ приводило к увеличению значений общей проводимости до 10^{-3} – 10^{-4} См·см⁻¹. Следует отметить, что, согласно литературным данным [6, 11], твердые электролиты, допированные Ta и Al, устойчивы в контакте с расплавленным металлическим литием. Таким образом, введение Ta и Al в структуру $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ не оказывает негативного влияния на химическую устойчивость твердого электролита к наиболее высокоэнергетическому анодному материалу.

В некоторых работах [12, 15] α - или γ - Al_2O_3 вводили в качестве спекающей добавки в состав различных твердых электролитов системы $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$. Так, например, в работе [16] в соединение $\text{Li}_{6.625}\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{Ta}_{0.375}\text{O}_{12}$ было введено 1.7 мас% γ - Al_2O_3 , что позволило получить твердый электролит с проводимостью $5.2 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ при 25°C. γ - Al_2O_3 в количестве 0.15 г на 10 г продукта был использован в качестве спекающей добавки и группой других исследователей [17] для схожего состава — $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{M}_{0.375}\text{O}_{12}$ (M = Ta, Nb). Проводимость твердого электролита с конечным отжигом при 1150°C в течение 12 ч составила $4.09 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ при комнатной температуре. Неконтролируемый переход части алюминия из материала тигля в керамику часто наблюдается при синтезе твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ при высоких температурах [6, 11, 18]. Например, при твердофазном синтезе твердого электролита $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$ с конечной стадией отжига при 1120°C в течение 8 ч наблюдался переход части Al из тигля в количестве 1.3 мас% Al^{3+} , проводимость данного электролита при комнатной температуре составила $1.8 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ [11]. В работе [18] твердый электролит в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ с $x = 0.6$, отожженный при 1140°C в течение 16 ч, характеризовался наибольшим значением общей проводимости. Однако следует отметить, что отжиг проводился в тигле из Al_2O_3 , и было установлено, что твердый электролит содержит 2.5 мас% Al^{3+} . С помощью электронно-энергодисперсионной спектроскопии было показано, что Al^{3+} находится на границах зерен исследуемого твердого электролита.

Таким образом, актуальным направлением данного исследования является получение высокопроводящих твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с од-

новременным допированием ионами тантала и алюминия. Твердые электролиты на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ чаще всего синтезируют твердофазным методом с длительной выдержкой при высоких температурах [6], хотя электролитные мембраны с высокими значениями проводимости могут быть получены золь-гель методом [6, 19]. Применение данного метода позволяет уменьшить размер керамических зерен, а также температуру и время отжига твердых электролитов. В наших предыдущих работах [20, 21] были синтезированы твердые электролиты $\text{Li}_{7-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0.1$ – 2.0) и $\text{Li}_{6.75-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ ($x = 0$ – 0.25) с кубической структурой $1a$ – $3d$ золь-гель методом с использованием труднорастворимого Nb_2O_5 в качестве одного из исходных соединений. Использование этого метода позволило снизить температуру и время отжига твердых электролитов и получить керамику с плотной структурой и средним размером частиц ~ 1 – 5 мкм.

Цель работы — золь-гель синтез твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с одновременным допированием ионами Ta^{5+} и Al^{3+} и исследование их фазового состава и литий-ионной проводимости.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для синтеза твердых электролитов $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3$ – 0.6 , $y = 0.05$ – 0.20) золь-гель методом использовали Li_2CO_3 (ос.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), La_2O_3 (ч.д.а., ЗАО «ВЕКТОН»), Ta_2O_5 (ос.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ») и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., АО «ХимРеактивСнаб»). La_2O_3 и Ta_2O_5 предварительно прокаливали при 1000°C в течение 1 ч. Li_2CO_3 брали с 10%-ным избытком, так как при высоких температурах возможны потери Li_2O вследствие его летучести [5, 21]. Исходные реактивы Li_2CO_3 , La_2O_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в разбавленной HNO_3 (ос.ч., АО «ХимРеактивСнаб») с объемной долей 17%. $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и лимонную кислоту (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ») растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, полученной с помощью аквадистиллятора ДЭ-4 (ООО «Завод «Электромедоборудование»). Количество введенной в синтез лимонной кислоты составляло двойной избыток по сравнению с эквивалентным содержанием всех металлов в синтезируемом соединении. Полученные растворы смешивали и затем добавляли труднорастворимый Ta_2O_5 . Полученную смесь выпаривали до образования прозрачного геля. Гель высушивали при $\sim 200^\circ\text{C}$. Полученный продукт поэтапно отжигали на

воздухе при температурах 700, 800 и 900°C в течение 1 ч для удаления органических остатков и сажи, а также формирования основной фазы. После каждой стадии отжига порошок перетирали в агатовой ступке. Полученный порошок подвергался одноосному прессованию в таблетки диаметром 10 мм и толщиной ~1 мм при давлении 240 МПа, после достижения заданного давления образцы выдерживали в течение 1 мин для релаксации напряжений. Для определения оптимальных условий получения керамических образцов отжиг проводился при различных температурах спекания и времени выдержки: при 1000, 1100 и 1150°C в течение 1 ч, а также при 1150°C в течение 2 и 4 ч. Спекание проводили в засыпке из порошка того же состава для того, чтобы уменьшить возможные потери Li_2O вследствие его летучести. Спрессованные образцы отжигали на Pt-подложке для того, чтобы избежать неконтролируемого внедрения алюминия из алундового тигля в керамику.

Критерием оценки полноты прохождения синтеза служили данные рентгенофазового анализа (РФА), который проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC, CuK_α -излучение, интервал углов рассеяния $2\theta = 10\text{--}70^\circ$. Идентификацию соединений проводили сопоставлением полученных данных с базой данных PDF-2.

Микрофотографии поверхности образцов $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ получали с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU.

Для измерения электропроводности в качестве электродов на торцы образцов наносили галлий-серебряную пасту. Паста Ga-Ag с низкой температурой размягчения получена путем плавления Ga (99.99%, ООО ТД «ХИММЕД») с последующим добавлением порошка Ag (марка МДС-1). Сопротивление твердых электролитов измеряли методом электрохимического импеданса с помощью измерителя импеданса E7-25 (ОАО «МНИПИ») в частотном диапазоне 0.025–1000 кГц. Измерения проводили при температурах 20–180°C в двухэлектродной электрохимической ячейке с серебряными токоотводами на воздухе. Общее сопротивление (R_t) твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ определяли по пересечению низкочастотного луча (импеданс Варбурга) с осью реальных сопротивлений. Электропроводность керамических образцов рассчитывали с учетом сопротивления и геометрических размеров образцов. Значения энергии активации (E_a) находили из углов наклона линейных графиков зависимости $\ln\sigma T - 1/T$ методом наименьших квадратов.

Симметричные ячейки с Li-электродом и $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ собирали в перчаточном

боксе с атмосферой сухого аргона (UniLab MBraun, с относительной концентрацией H_2O и O_2 менее 10⁻⁵%). Металлический Li (марка ЛЭ-1) прокатывали до фольги, из которой вырезали электроды и прижимали прокаткой с двух сторон образца; толщина и диаметр Li-электродов составляют ~200 мкм и ~5 мм соответственно. Поведение симметричной ячейки исследовалось гальваностатическим циклированием с током ±5 мА при 200°C с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-5X (Electrochemical Instruments, ИП Астафьева Ю. А.).

Обсуждение результатов

Твердые электролиты $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($y = 0.0\text{--}0.1$) были получены золь-гель методом с использованием в качестве одного из исходных соединений труднорастворимого Ta_2O_5 . Ранее было отмечено, что в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ максимум проводимости наблюдался для твердых электролитов с различным содержанием тантала. Однако в большинстве исследований состав $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ характеризовался более высокой литий-ионной проводимостью [14, 18]. Именно это соединение было дополнительно додопировано ионами алюминия — $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($y = 0\text{--}0.10$). Полученные соединения имеют характерную для твердых электролитов структуру граната с пространственной решеткой *Ia-3d* [5]. При введении алюминия $y > 0.05$ наблюдается появление следовых количеств примесной фазы в виде $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ (рис. 1). Выпадение данной примеси обычно наблюдается при избытке вводимого в структуру $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ алюминия [6, 21]. Al^{3+} (0.57 Å) и Li^+ (0.68 Å) имеют близкие значения ионных радиусов. При замещении трех ионов Li^+ на один ион Al^{3+} должно наблюдаться уменьшение параметров решетки с увеличением вводимого количества ионов алюминия в структуре граната. Однако для твердых электролитов $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ существенного уменьшения параметров решетки, согласно данным рентгеноструктурного анализа, не произошло: 12.9281(4) Å ($y = 0$) и 12.9192(3) Å ($y = 0.10$), что связано с небольшим количеством вводимого алюминия ($y \leq 0.10$).

В спектрах импеданса для керамических твердых электролитов можно выделить лишь низкочастотный луч, который относится к импедансу Варбурга (рис. 2, а). Разделить вклады сопротивлений объема и границ зерен электролита [4] при измерениях в частотном диапазоне 0.025–1000 кГц не представляется возможным для всех полученных в ходе данного исследования соединений. При введении Al наблюда-

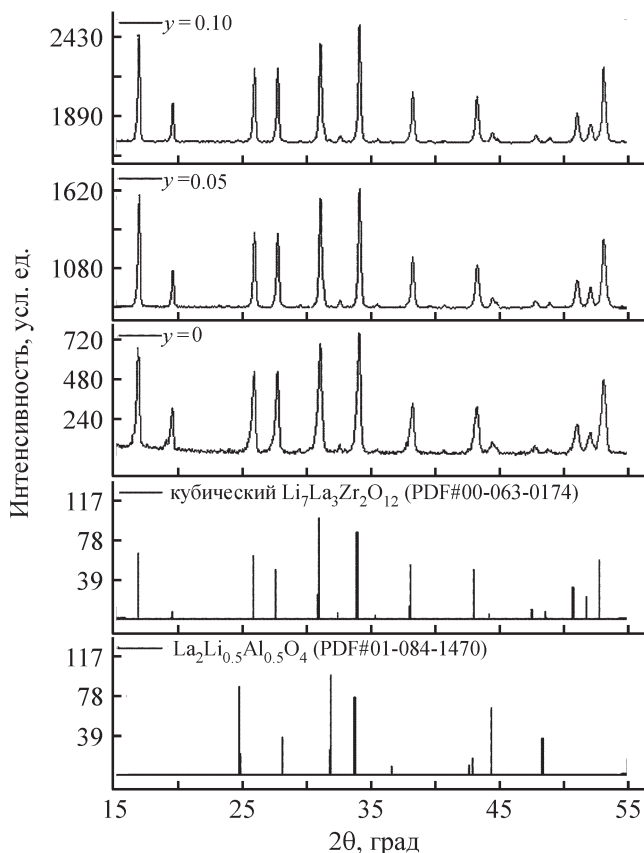


Рис. 1. Дифрактограммы твердых электролитов $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($y = 0-0.1$), $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$.

ется небольшое увеличение проводимости с $1.1 \cdot 10^{-4}$ ($y = 0$) до $2.0 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($y = 0.05$) при 20°C . Больше введение Al в структуру $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ приводит к падению проводимости, что может быть

связано с уменьшением количества носителей заряда (Li^+). С целью повышения количества ионов лития в исследуемых твердых электролитах с помощью Al^{3+} были продопированы соединения с меньшим содержанием тантала — $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.5$, $y = 0.05-0.20$).

Согласно данным РФА, твердые электролиты $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.5$, $y = 0.05-0.20$) имели кубическую структуру с пространственной группой $Ia-3d$ (рис. 3). При увеличении содержания тантала от 0.3 до 0.5 в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ наблюдалось постепенное уменьшение значений параметра решетки a с $12.9719(4)$ до $12.9364(4)$ Å, во время как допирование ионами алюминия не привело к существенному уменьшению параметров решетки полученных твердых электролитов. В исследуемых соединениях с ростом содержания алюминия наблюдается появление дополнительной примесной фазы в виде $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$. Следует отметить, что при увеличении доли тантала происходит уменьшение области гомогенности по алюминию. Так, при $x = 0.3$ и 0.4 появляется примесь при введении алюминия более 0.15 и 0.10 соответственно для $x = 0.5$ и 0.6 при $y > 0.05$. Данное явление может быть связано с ограничением области гомогенности твердых электролитов по ионам алюминия в структуре.

Было определено сопротивление полученных твердых электролитов в системе $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0.05-0.20$). Согласно полученным данным, максимальное значение проводимости достигнуто для составов с $x = 0.3$ ($y = 0.15$), $x = 0.4$ ($y = 0.10$), $x = 0.5$ ($y = 0.10$), $x = 0.6$ ($y = 0.05$) и составляет $\sim 2.0 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C . Предположительно,

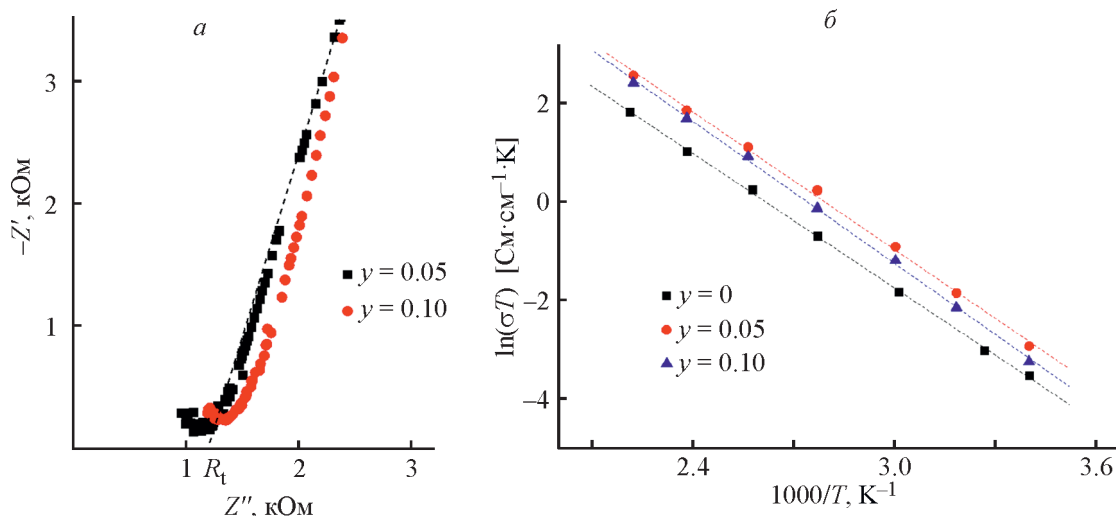
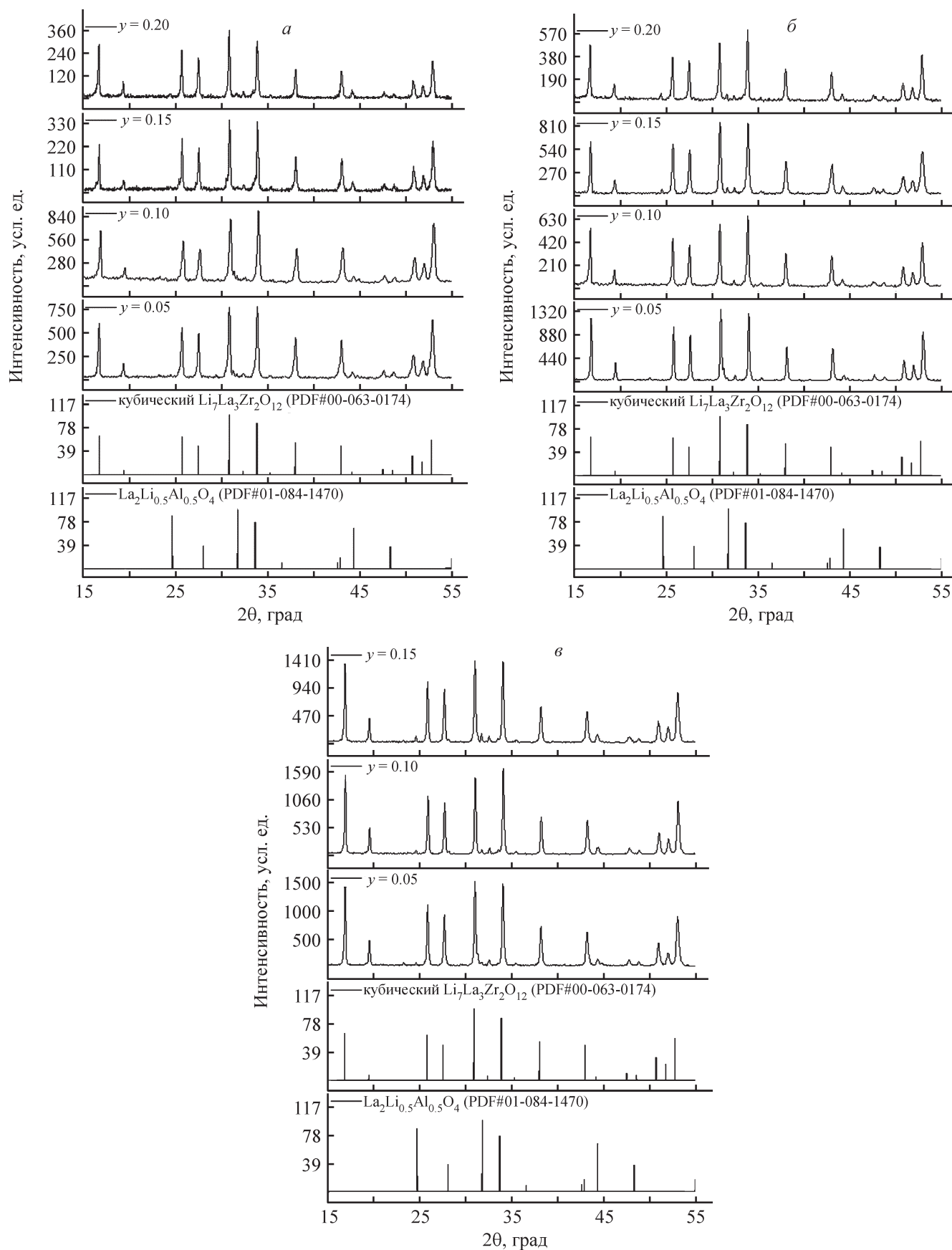


Рис. 2. Нодографы импеданса твердых электролитов $\text{Li}_{6.4-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($y = 0-0.10$) при 20°C (а) и температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса твердых электролитов (б).

Рис. 3. Дифрактограммы твердых электролитов $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ с $x = 0.3$ (а), 0.4 (б) и 0.5 (в).

высокая проводимость полученных твердых электролитов связана с оптимальным соотношением вакансий по литию и количеством носителей заряда в структуре $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Величина энергии активации практически не изменяется для исследованных образцов и составляет ~ 38.7 кДж·моль⁻¹. Интересной особенностью для каждой исследуемой системы являлось то, что при уменьшении количества ионов тантала в структуре $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ требовалось введение большего количества ионов Al^{3+} для достижения оптимального значения проводимости. При этом содержание ионов лития в структуре твердого электролита колеблется от 6.15 до 6.30 на формульную единицу $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$. Эти значения близки к данным работы [22], в которой найдено, что оптимальной концентрацией Li^+ , необходимой для достижения максимальной литий-ионной проводимости в соединениях со структурой граната $\text{Li}_x\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$, является $x = 6.4 \pm 0.1$.

В ходе работы исследовано влияние температуры и времени отжига на фазовый состав, морфологию и общую проводимость керамических мембран $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$. Для исследования поверхности керамики методом растровой электронной микроскопии была проведена оценка изменения морфологии и размера керамических зерен в зависимости от условий спекания твердых электролитов (рис. 4). Повышение температуры спекания твердого электролита приводит к его уплотнению и росту керамических зерен (от 1–2 до 2–5 мкм), а увеличение времени спекания приводит к образованию примесной фазы (рис. 4, д, е), что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 5, а).

Дифрактограммы твердых электролитов после их отжига в течение 1 ч при температурах от 1000 до 1150°C соответствуют однофазному кубическому $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с пространственной группой $Ia-3d$ (рис. 5, а). Увеличение времени спекания керами-

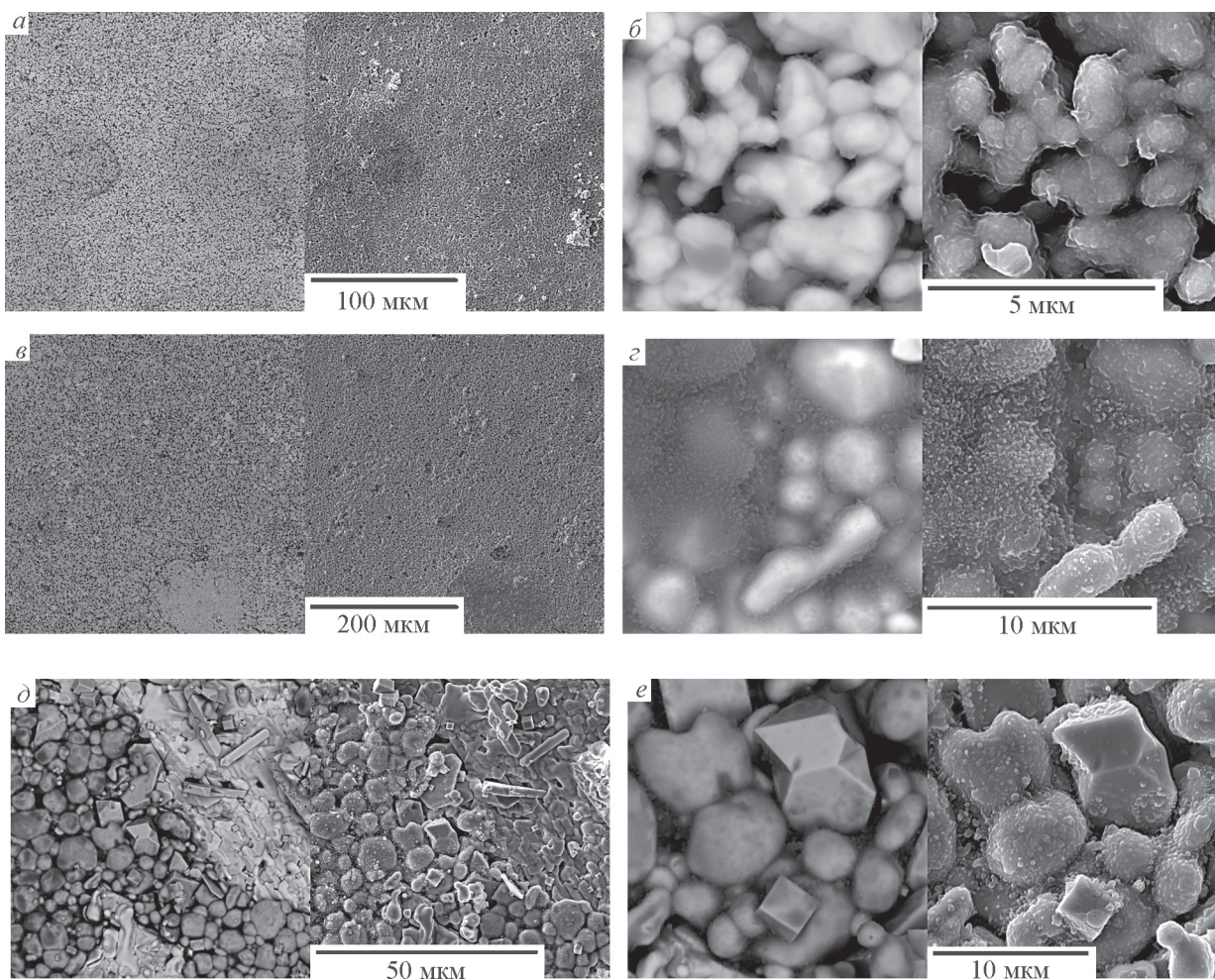


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов твердых электролитов $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$, отожженных при 1000°C в течение 1 ч (а, б), 1150°C в течение 1 ч (в, г) и 1150°C в течение 4 ч (д, е).

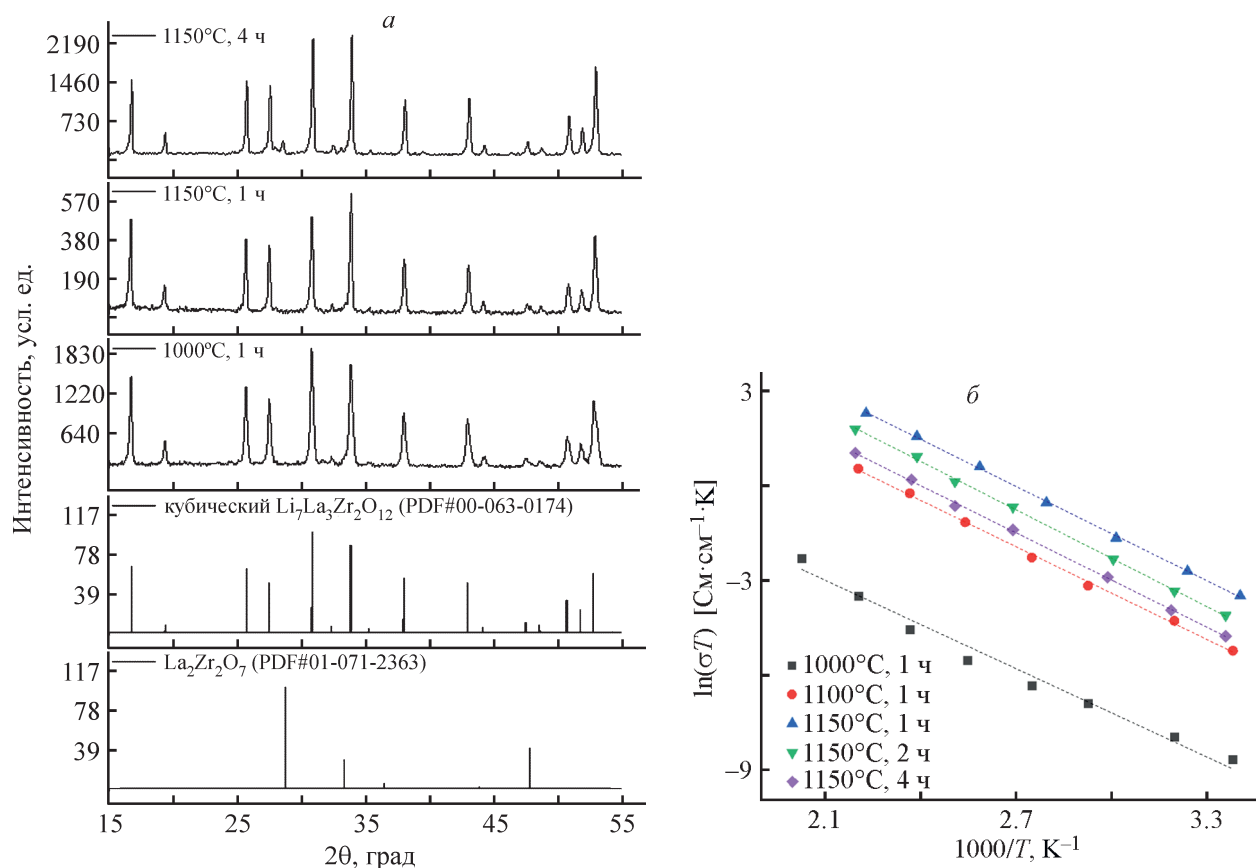


Рис. 5. Дифрактограммы (а) и температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса (б) твердого электролита $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$, отожженного при различных условиях.

ческих образцов при 1150°C, предположительно, приводит к улетучиванию Li_2O и, как следствие, к образованию примесной фазы в виде цирконата лантана. При увеличении температуры спекания керамики от 1000 до 1150°C происходит увеличение общей литий-ионной проводимости с $4.9 \cdot 10^{-7}$ до $2.0 \cdot 10^{-4}$ $\text{Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 20°C соответственно (рис. 5, б). При этом плотность полученных твердых электролитов $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$, определенная из геометрических параметров образцов, увеличивалась с 3.5 (1000°C) до ~ 4.9 $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ (1150°C). Следует отметить, что теоретическая плотность соединения $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ составляет 5.1 $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ [10], в то время как относительная плотность керамических мембран составляет $\sim 96\%$ от теоретической. Увеличение времени выдержки с 1 до 4 ч при оптимальной температуре отжига 1150°C приводит к падению проводимости с $2.0 \cdot 10^{-4}$ до $2.9 \cdot 10^{-5}$ $\text{Cm} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C соответственно. Данное явление может быть связано с неконтролируемым улетучиванием части лития из керамики при длительной выдержке образцов при высокой температуре и образованием примесной фазы в виде $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 5, а). Следует отметить,

что образование примесной фазы в виде цирконата лантана наблюдается при нехватке лития в структуре твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, как отмечается в работе [6]. Таким образом, отжиг исследуемых образцов при 1150°C, предположительно,

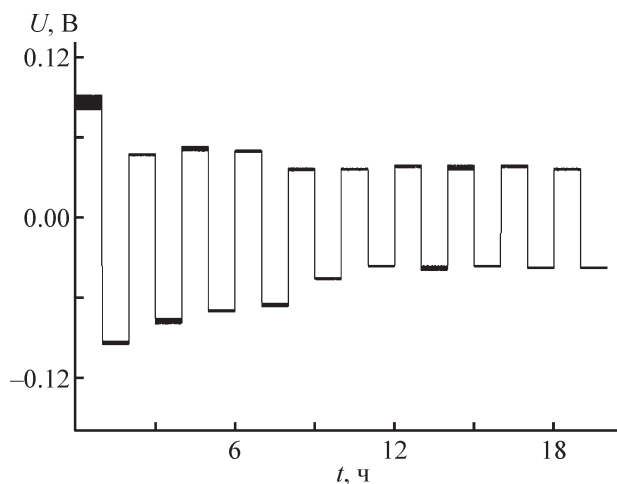


Рис. 6. Данные гальваностатического циклирования симметричной ячейки $\text{Li}|\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}|\text{Li}$ с приложенным током ± 5 мА при 200°C.

дуремых образцов при 1150°C в течение 1 ч является оптимальным для формирования высокопроводящих и плотных керамических мембран.

В течение первых 7 ч гальваностатического циклирования симметричной ячейки $\text{Li}|\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}|\text{Li}$ наблюдаются колебания от среднего значения напряжения (рис. 6). С увеличением времени прохождения тока наблюдается более стабильная работа ячейки. Следует отметить, что нестабильное поведение в начале циклирования может быть связано с процессами формирования границы между твердым электролитом и литиевым анодом. После окончания эксперимента ячейка была разобрана в боксе, при этом после измерений литий сохранял металлический блеск при неизменном цвете.

Выводы

Твердые электролиты в системе $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0.05-0.20$), полученные золь-гель методом с использованием в качестве одного из исходных соединений труднорастворимого Ta_2O_5 , имеют кубическую структуру с пространственной группой $Ia-3d$. В структуре исследованных твердых электролитов обнаружены области гомогенности по ионам алюминия, связанные с образованием примесной фазы $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$. В системе $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.3-0.6$, $y = 0.05-0.20$) максимальные значения литий-ионной проводимости достигнуты для составов с $x = 0.3$ ($y = 0.15$), $x = 0.4$ ($y = 0.10$), $x = 0.5$ ($y = 0.10$) и $x = 0.6$ ($y = 0.05$) и составляют $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C. Установлено, что увеличение содержания Al^{3+} в исследуемой структуре необходимо для достижения высоких значений проводимости из-за снижения количества Ta^{5+} . Следовательно, оптимальное содержание Li в структуре $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ составляет от 6.15 до 6.30 моль на формульную единицу. Определено, что увеличение времени спекания (более 1 ч при 1150°C) керамических образцов $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ приводит к образованию примесной фазы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а снижение температуры отжига до 1000°C приводит к падению плотности образцов и, как следствие, низким значениям проводимости твердых электролитов ($4.9 \cdot 10^{-7}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C). Таким образом, отжиг образцов при 1150°C в течение 1 ч является оптимальной термообработкой для формирования высокопроводящих и плотных керамических мембран. Показана стабильная работа твердого электролита $\text{Li}_{6.3}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ в симметричной ячейке с литиевыми электродами, полученные электролиты

на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, содопированные Al и Ta , могут быть использованы в литиевых и литий-ионных источниках тока.

Благодарности

Аттестацию полученных материалов проводили с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Финансирование работы

Синтез и исследование фазового состава, морфологии и электропроводности твердых электролитов выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660015. Исследование поведения симметричной ячейки с Li выполнено в рамках государственной бюджетной тематики ИВТЭ УрО РАН (программа исследований № 122020100210-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Ильина Евгения Алексеевна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1759-5234>

Лялин Ефим Дмитриевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0539-506X>

Антонов Борис Дмитриевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6793-1561>

Панкратов Александр Алексеевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3407-5580>

Список литературы

- [1] Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Nature*. 2001. V. 414. P. 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [2] Ярославцев А. Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1276 [Yaroslavtsev A. B. Solid electrolytes: Main prospects of research and development // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. P. 1255–1276. <http://iopscience.iop.org/article/10.1070/RCR4634/pdf>].
- [3] Bensalah N., Dawood H. Review on synthesis, characterizations, and electrochemical properties of

- cathode materials for lithium ion batteries // *Mat. Sci. Eng.* 2016. V. 5. P. 1–21.
<https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000258>
- [4] Lu J., Chen Z., Pan F., Cui Y., Amine K. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries // *Electrochem. Energ. Rev.* 2018. V. 1. P. 35–53.
<https://doi.org/10.1007/s41918-018-0001-453>
- [5] Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7778–7781.
<https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
- [6] Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L. S., Murugan R. Lithium garnets: Synthesis, structure, Li^+ conductivity, Li^+ dynamics and applications // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 88. P. 325–411. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.007>
- [7] Dermenci K. B., Cekic E., Turan S. Al stabilized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes for all-solid state Li-ion batteries // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016. V. 41. P. 9860–9867.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.197>
- [8] Dermenci K. B., Turan S. A novel densification model for sintering $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -based solid electrolytes for all solid-state Li-ion batteries // *Ionics.* 2020. V. 26. P. 4757–4762.
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03685-4>
- [9] Zhao P., Xiang Y., Wen Y., Li M., Zhu X., Zhao S., Jin Z., Ming H., Cao G. Garnet-like $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.7$) solid state electrolytes enhanced by self-consolidation strategy // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. P. 5454–5462.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.037>
- [10] Zhao P., Cao G., Jin Z., Ming H., Wen Y., Xu Y., Zhu X., Xiang Y., Zhang S. Self-consolidation mechanism and its application in the preparation of Al-doped cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Mater. Des.* 2018. V. 139. P. 65–71.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.067>
- [11] Li Y., Wang C. A., Xie H., Cheng J., Goodenough J. B. High lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$ // *Electrochem. Commun.* 2011. V. 13. P. 1289–1292.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2011.07.008>
- [12] Wang Y., Lai W. High ionic conductivity lithium garnet oxides of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ compositions // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2012. V. 5. P. A68–A71.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.024205esl>
- [13] Gong Y., Liu Z. G., Jin Y. J., Ouyang J. H., Chen L., Wang Y. J. Effect of sintering process on the microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ceramics // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 18439–18444.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.061>
- [14] Janani N., Ramakumar S., Kannan S., Murugan R. Optimization of lithium content and sintering aid for maximized Li^+ conductivity and density in Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. P. 2039–2046. <https://doi.org/10.1111/jace.13578>
- [15] Tsai C.-L., Roddatis V., Chandran C. V., Ma Q., Uhlenbruck S., Bram M., Guillon O. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Interface modification for Li dendrite prevention // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 10617–10626. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b00831>
- [16] Buschmann H., Berendts S., Mogwitz B., Janek J. Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors « $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ » and $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ with garnet-type structure // *J. Power Sources.* 2012. V. 206. P. 236–244.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.094>
- [17] Huang M., Shoji M., Shen Y., Nan C. W., Munakata H., Kanamura K. Preparation and electrochemical properties of Zr-site substituted $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) solid electrolytes // *J. Power Sources.* 2014. V. 261. P. 206–211.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.070>
- [18] Li Y., Han J. T., Wang C. A., Xie H., Goodenough J. B. Optimizing Li^+ conductivity in a garnet framework // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 15357–15361.
<https://doi.org/10.1039/c2jm31413d>
- [19] Il'ina E. A., Andreev O. L., Antonov B. D., Batalov N. N. Morphology and transport properties of the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by the solid-state and citrate-nitrate methods // *J. Power Sources.* 2012. V. 201. P. 169–173.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.108>
- [20] Ильина Е. А., Лялин Е. Д., Антонов Б. Д., Панкратов А. А. Литий-проводящие твердые электролиты в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, синтезированные золь-гель методом // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 12. С. 1543–1549.
doi: 10.1134/S0044461819120041
[Il'ina E. A., Lyalin E. D., Antonov B. D., Pankratov A. A. Lithium-conducting solid electrolytes synthesized by the sol-gel method in the system $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 12. P. 1657–1663.
<https://doi.org/10.1134/S107042721912005X>].
- [21] Il'ina E. A., Lyalin E. D., Antonov B. D., Pankratov A. A., Vovkotrub E. G. Sol-gel synthesis of Al- and Nb-co-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes // *Ionics.* 2020. V. 26. P. 3239–3247.
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03492-x>
- [22] Xie H., Alonso J. A., Li Y., Fernandez-Diaz M. T., Goodenough J. B. Lithium distribution in aluminum-free cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 3587–3589. <https://doi.org/10.1021/cm201671k>