

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ Al-ЗАМЕЩЕННОГО $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

© Г. Б. Куншина, И. В. Бочарова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр РАН», 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а
E-mail: g.kunshina@ksc.ru

Поступила в Редакцию 29 марта 2022 г.
После доработки 1 сентября 2022 г.
Принята к публикации 8 сентября 2022 г.

Синтезированы образцы литийпроводящего твердого электролита со структурой граната тетрагональной модификации состава $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и кубической модификации состава $\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Установлены особенности формирования высокопроводящей кубической модификации твердого электролита $\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Методом спектроскопии электрохимического импеданса и потенциостатической хроноамперометрии определены ионная и электронная проводимость $\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ кубической модификации с ионной проводимостью $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ и электронной проводимостью менее $3 \cdot 10^{-9}$ См·см⁻¹ при 20°С является перспективным материалом для полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: литийпроводящий твердый электролит; синтез; спекание; ионная проводимость; электрохимический импеданс

DOI: 10.31857/S0044461822060032, EDN: DJUUCR

Литийсодержащие гранаты $\text{Li}_x\text{A}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (A = La, Y; M = Zr, Nb, Sn, Sb, Te, Hf, Ta; x = 3–7) привлекают большой интерес в качестве потенциальных электролитов для твердотельных литий-ионных аккумуляторов [1]. Ионная проводимость в этих соединениях зависит от нескольких факторов: общего содержания Li, полиморфной структуры, занятости Li в этих структурах на различных позициях (октаэдрическая и тетраэдрическая координация) и соотношения Li/вакансия. Ионная проводимость гранатов кубической модификации $\text{Li}_x\text{A}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (x = 3–7), как правило, возрастает с увеличением содержания иона Li [2, 3]. Твердый электролит со структурой граната с общей формулой $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ привлек много внимания с момента первой публикации [2]. В настоя-

щее время это наиболее перспективный и изучаемый структурный тип среди твердых электролитов [4–6]. В обзоре [7] подробно представлены последние целенаправленные исследования синтеза электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и его применение в различных типах твердотельных аккумуляторов.

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ имеет две кристаллические модификации: кубическую и тетрагональную. Установлено, что проводимость кубического $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ при комнатной температуре на несколько порядков выше, чем тетрагонального [3, 8, 9]. Низкопроводящая тетрагональная модификация является более термодинамически стабильной, поэтому необходима стабилизация кубической модификации. Значения ионной проводимости тетрагональной и кубической модификаций

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ при температуре выше 300°C становятся практически одинаковыми [10].

Известны различные способы синтеза $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (твердофазный, золь-гель, твердофазный с предварительной механической активацией, комбинированный твердофазно-жидкостный, метод совместного осаждения, метод сжигания, синтез из расплавленных солей в эвтектике LiCl-KCl) [11, 12]. В работе [2] для получения $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ исходные порошки LiOH и тугоплавкие оксиды La_2O_3 ($T_{\text{пл}} \sim 2320^\circ\text{C}$) и ZrO_2 ($T_{\text{пл}} \sim 2700^\circ\text{C}$) измельчали на шаровой мельнице в течение 12 ч, этот процесс повторяли дважды после термообработки при 900°C и после термообработки при 1125°C . Следует отметить, что кубическую модификацию авторы получали в результате спекания таблеток при высокой температуре со значительным временем выдержки (36 ч при 1230°C). Формированию кубической модификации $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ способствовал также синтез твердого электролита в корундовом тигле, поскольку материал тигля взаимодействовал с реакционной смесью, что приводило к неконтролируемому допированию $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ионами Al^{3+} . В последующих работах для стабилизации высокопроводящей кубической модификации применялось легирование твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ионами алюминия, галлия, тантала.

Распределение иона лития является ключевым фактором в определении модификации $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [13]. Тетрагональный $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ содержит полностью упорядоченное распределение Li^+ и кристаллизуется в пространственной группе $I41/acd$. Кубический $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ кристаллизуется в пространственной группе $Ia3d$ и демонстрирует неупорядоченное распределение ионов лития и вакансии, вызванные дефицитом лития. Допирование катионами увеличивает количество вакансий и приводит к разупорядоченной подрешетке Li , в которой позиции Li частично заняты. Ионы Al^{3+} и Ga^{3+} , которые замещают Li^+ , а также Ta^{5+} и Nb^{5+} , которые замещают Zr^{4+} в подрешетке, используются для стабилизации кубической фазы.

Эффект стабилизации кубической фазы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ионами Al^{3+} был изучен авторами [14] и на основе рентгеноструктурного анализа сделан вывод, что для стабилизации кубической модификации требуется содержание Al в составе твердого электролита $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) в количестве не менее $x = 0.204$ моль. По мере увеличения концентрации Al выше $x = 0.389$ моль наряду с кубическим LLZO образуется примесная фаза LaAlO_3 . Считается, что при такой концентрации предел растворимости

Al в кубическом LLZO превышен и образуется примесная фаза LaAlO_3 . В работе [15] при твердофазном синтезе $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с уровнем легирования Al $x \leq 0.35$ моль в образцах присутствовала также небольшая доля тетрагональной фазы. Авторы [16] установили оптимальной добавку Al ~ 1.2 мас% (~ 0.4 моль) для стабилизации кубического LLZO с ионной проводимостью $2 \cdot 10^{-4}$ См·см $^{-1}$.

Во многих публикациях с использованием метода ЯМР и дифракции нейтронов было показано, что разновалентное допирование ионами Al^{3+} (замещение трех ионов Li^+ одним катионом Al^{3+}) создает в структуре граната $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ компенсирующие заряд дополнительные Li-вакансии, и именно эти вакансии определяют фазовую устойчивость кубической фазы [14, 17]. Информация об условиях формирования (температуре и количестве допанта) двух модификаций $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ неоднозначна [18, 19]. Длительность высокотемпературного процесса и уровень допирования Al могут быть определяющими факторами стабилизации кубической структуры и, следовательно, повышения ионной проводимости.

Цель работы — получение Al-замещенного твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ кубической модификации с высокой ионной проводимостью с возможностью масштабирования процесса без использования сложного технологического оборудования.

Экспериментальная часть

Синтезированные порошки LLZO были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, измерением ионной и электронной проводимости. Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu), для расшифровки дифрактограмм применяли международную базу данных ICDD PDF-4.

Ионную проводимость (σ) изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне частот $10\text{--}2 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 0.1 В импедансметром Z-2000 (ООО «Элинс»). Для измерения ионной проводимости из порошков LLZO прессовали без связующего цилиндрические таблетки в пресс-форме диаметром 12 мм, высотой $\sim 1\text{--}2$ мм и спекали их в муфельной печи МИМП-3П (ООО «Миус») под маточным порошком того же состава. После спекания таблетки шлифовали, измеряли плотность и наносили на их торцы графитовые электроды [20]. Спекание массивных керамических мишеней (диаметром ≥ 14 мм и толщиной 6–8 мм) осуществляли аналогично спеканию таблеток в корундовых тиглях под маточным порошком. Плотность

таблеток измеряли гидростатическим взвешиванием в растворителе CCl_4 (ч.д.а., АО «Вектон»). Плотность таблеток составляла 80–86% от теоретической.

Значение удельной ионной проводимости LLZO рассчитывали с учетом геометрических размеров таблетки по формуле

$$\sigma_{\text{total}} = \frac{h}{R_{\text{total}}S}, \quad (1)$$

где h — толщина таблетки, S — площадь таблетки, R_{total} — сопротивление таблетки.

Для изучения вклада и измерения величины электронной проводимости LLZO, которая контролирует саморазряд литиевого аккумулятора, использовали метод потенциостатической хроноамперометрии [21]. Постоянное напряжение 1.0 В от потенциостата Р-8 (ООО «Элинс») прикладывали к симметричной ячейке С/LLZO/С с блокирующими ионный ток графитовыми электродами. В первые 10 мин происходило резкое снижение тока и затем постепенно в течение 60 мин устанавливалось стационарное значение. Поскольку графитовый электрод блокирует ионы лития, ток в установившемся состоянии обусловлен перемещением электронов и возникает только за счет электронной проводимости.

Значение электронной проводимости LLZO рассчитывали по формуле

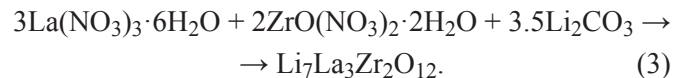
$$\sigma_{\text{эл}} = \frac{I_{\text{ст}}h}{US}, \quad (2)$$

где $I_{\text{ст}}$ — стационарный ток, U — приложенное постоянное напряжение, h — толщина таблетки, S — площадь поперечного сечения таблетки.

Для изучения микроструктуры образцов LLZO использовали двухлучевой сканирующий электронно-ионный микроскоп FIB-SEM Tescan Amber (TESCAN).

Синтез LLZO тетрагональной модификации состава $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (без легирования Al) проводили в кварцевом тигле, поскольку при нагревании в платиновом тигле происходило взаимодействие шихты с платиной с образованием на дне тигля двойного оксида Li_2PtO_3 (ICDD № 29-820). В качестве литий-содержащего компонента можно использовать Li_2CO_3 и $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Однако $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ гигроскопичен, на воздухе легко поглощает CO_2 с образованием неконтролируемого количества Li_2CO_3 , что затрудняет дальнейшие расчеты. Оксид La_2O_3 требовалось предварительно прокалить при 900–1000°C в течение нескольких часов до постоянного веса, так как в исходном реактиве присутствуют гидроксид и карбонат лантана в значительном количестве (потеря веса при прокаливании составляла 14%). В связи

с этим в качестве исходных веществ для синтеза $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ были выбраны следующие реактивы: $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., АО «Вектон»), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «НеваРеактив») и Li_2CO_3 (х.ч., ООО «НеваРеактив»). Все реактивы использовали без дополнительной очистки. Состав шихты рассчитывали по стехиометрии, за исключением Li_2CO_3 , который был взят в 20%-ном избытке.



Шихту нагревали в муфельной печи (скорость нагрева 10 град·мин⁻¹) и выдерживали 4 ч при температуре 900°C. В интервале температур 300–400°C происходило разложение нитратов без плавления шихты. По данным рентгенофазового анализа после 900°C образуется $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ тетрагональной модификации с присутствием примесной фазы La_2O_3 (ICDD № 74-2430) в количестве, практически соизмеримом с целевым продуктом из-за неполного взаимодействия исходных веществ (рис. 1, а). Далее спек кремового цвета измельчали и в виде таблеток дополнительно спекали в кварцевом тигле при температуре 1150°C 6 ч. В этих условиях, по данным рентгенофазового анализа, образуется однофазный $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ тетрагональной модификации (рис. 1, б).

Основные принципы синтеза LLZO кубической модификации опубликованы в предыдущих работах [22, 23]. Оптимальный состав твердого электролита $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ был выбран на основе анализа литературных данных. Согласно данным работы [24], максимальная проводимость для Al-замещенного $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ достигается при $x = 0.2$, поэтому был выбран указанный состав $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

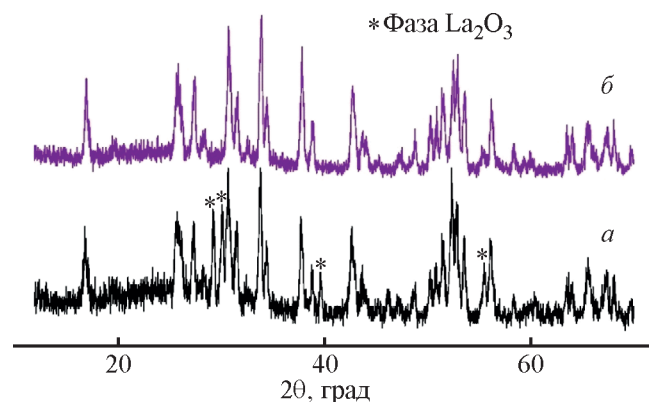


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ тетрагональной модификации после спекания при 900 (а) и 1150°C (б).

Для синтеза использовали те же реактивы и дополнительно $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО «НеваРеактив»).

Смесь исходных веществ после предварительного измельчения помещали в корундовый тигель и подвергали термообработке в муфельной печи. В результате плавления при температуре 400–450°C и последующего разложения нитратов происходило ускорение процесса взаимодействия компонентов шихты. Смачивание расплавом приводило к тесному контакту фаз — необходимому условию для развития процессов химического взаимодействия на границе раздела. Перечисленные факторы способствовали образованию кристаллического LLZO за одну стадию. По данным рентгенофазового анализа, в результате спекания шихты при температуре 900°C в течение 4 ч происходило образование продукта со структурой граната, не содержащего исходных непрореагировавших веществ и непроводящих примесных фаз (La_2O_3 , ZrO_2 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), однако на этой стадии получается смесь двух модификаций: тетрагональной и кубической в соизмеримых количествах (рис. 2, а).

К формированию однофазного продукта кубической модификации (рис. 2, б) приводило последующее спекание в таблетках в следующем режиме: нагрев от комнатной температуры до 1050°C со скоростью 10 град·мин⁻¹, далее нагрев от 1050 до 1150°C со скоростью 2 град·мин⁻¹ и изотермическая выдержка при 1150°C в течение 6–8 ч. Выход продукта составил 98,2–99,2% от теоретического.

Разработанная схема получения твердого электролита $\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ кубической модификации, которая легко масштабируется, представлена на рис. 3 и защищена патентом РФ [25].

Использование низкоплавкого кристаллогидрата $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ способствует плавлению шихты

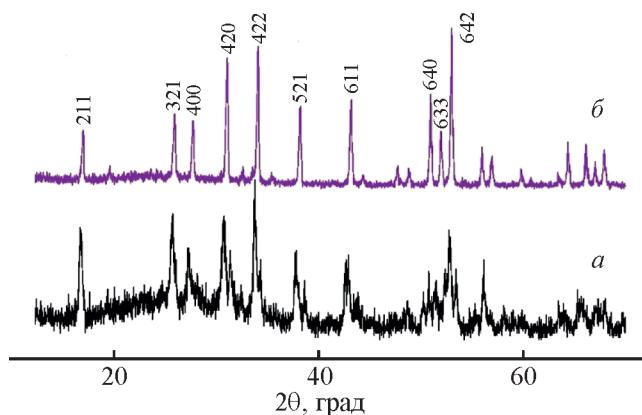


Рис. 2. Дифрактограммы образца $\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ после спекания при 900°C в течение 4 ч (а) и после дополнительного спекания при 1150°C в течение 6 ч (б).

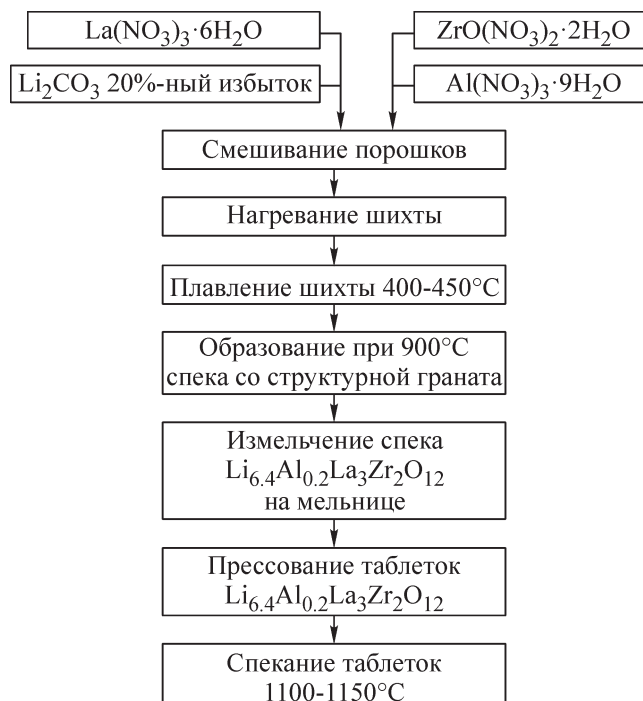


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения $\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ кубической модификации.

и обеспечивает равномерное распределение иона Al^{3+} , стабилизирующего кубическую модификацию LLZO с высокой Li-ионной проводимостью. Характеристическая энергия рентгеновского излучения элемента Li находится за пределами диапазона обнаружения энергодисперсионного рентгеновского анализа, поэтому приводятся данные только по элементам La, Zr, Al, O (рис. 4). Довольно равномерное распределение элементов La, Zr, Al и O по объему частиц предполагает однородный химический состав образца LLZO. При практически равномерном распределении элементов в микроструктуре образца встречаются единичные зерна с повышенной концентрацией Al и O, что может свидетельствовать о присутствии фазы LiAlO_2 [26].

Обсуждение результатов

Годограф кубической модификации LLZO (рис. 5, б) демонстрирует полуокружность, которая характеризует зернограничное сопротивление образца. Полуокружность, которая характеризует объемное (внутри зерна) сопротивление образца, на годографе не наблюдается, потому что выходит за пределы частотного диапазона импедансметра (2 МГц). В работе [2] полуокружность, характеризующая объемное сопротивление LLZO, наблюдалась в высокочастотном интервале 2–13 МГц. Таким образом, объем-

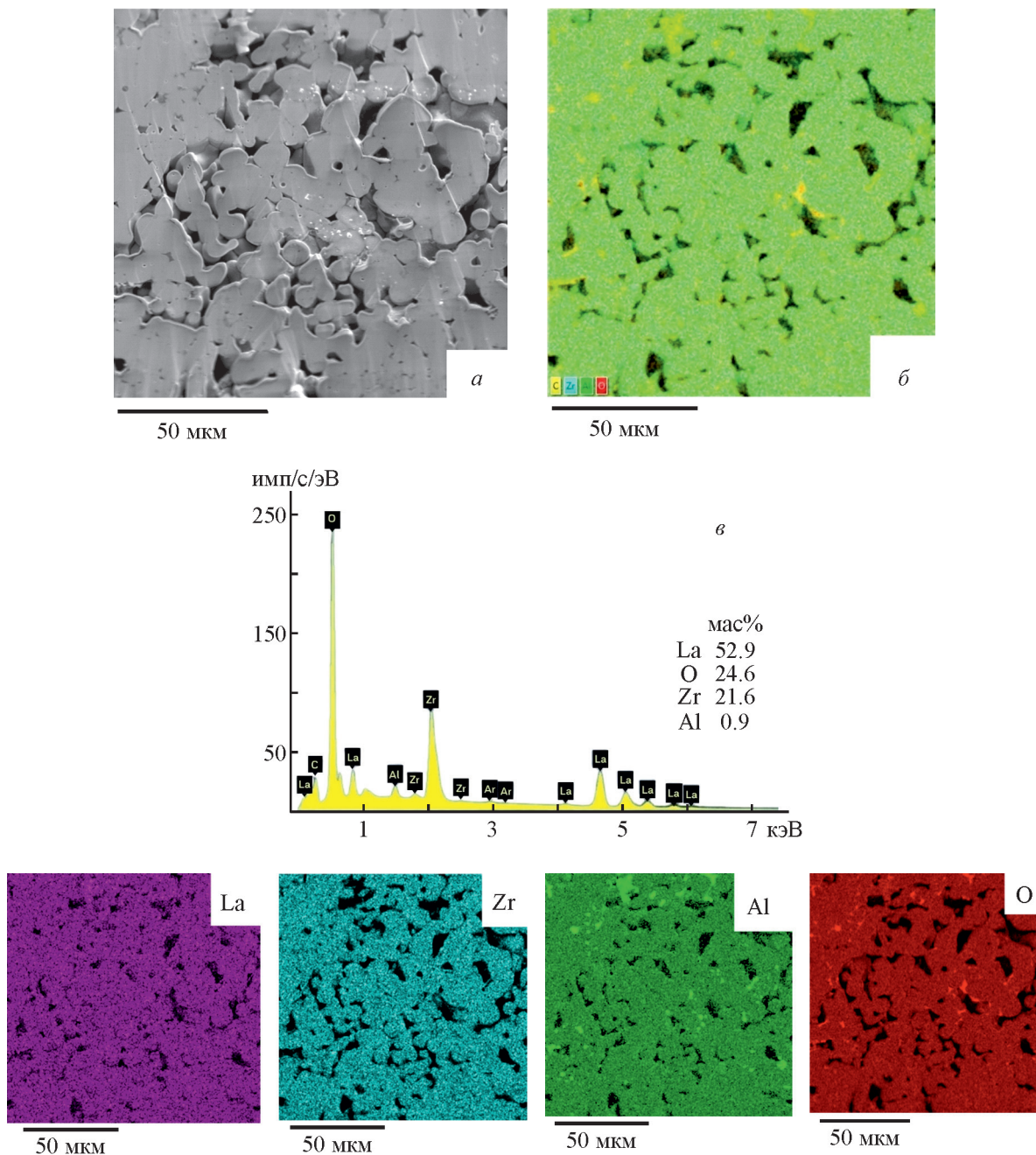


Рис. 4. Микроструктура $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (а), многослойное изображение исследуемого участка микроструктуры $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (б), энергодисперсионный рентгеновский спектр $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (в) и карты распределения концентраций La, Zr, Al, O.

ное и зернограничное сопротивление LLZO не были дифференцированы. В дальнейшем сравнивали и использовали для расчета ионной проводимости общее сопротивление (R_{total}), включающее объемное сопротивление зерен (R_{bulk}) и зернограничное сопротивление (R_{gb}) керамики LLZO тетрагональной и кубической модификации. Общее сопротивление R_{total} образцов LLZO определяли из пересечения правой точки полуокружности с осью абсцисс (рис. 5).

Удельная ионная электропроводность тетрагонального LLZO составила при комнатной температуре $3.8 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что соответствует значениям, которые приводятся в литературе [8, 16, 27]. Рассчитанное значение удельной общей ионной проводимости (σ_{total}) таблеток LLZO кубической модификации при 20°C составляло $\sigma \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что более чем в 50 раз превосходит величину ионной проводимости LLZO тетрагональной модификации.

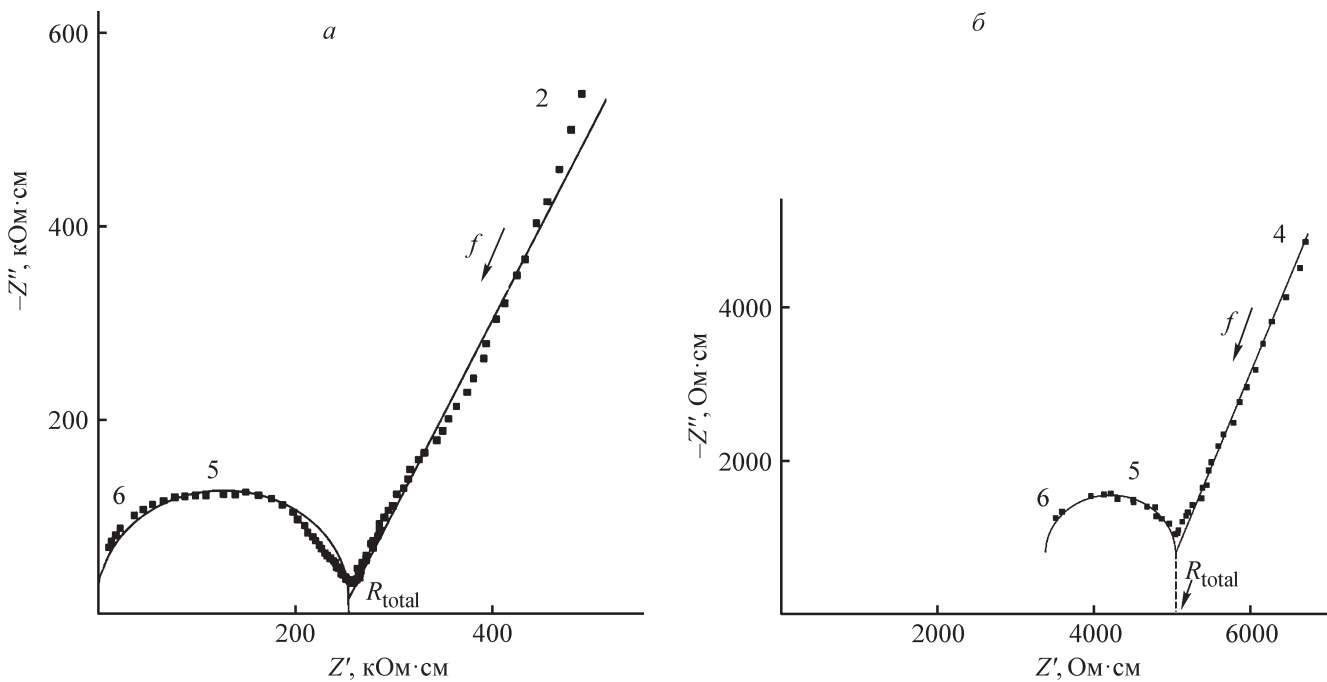


Рис. 5. Годографы тетрагонального $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (а) и кубического $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (б) при 20°C (цифрами обозначены показатели степени частоты).

Значение электронной проводимости LLZO не превышало $3 \cdot 10^{-9} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что коррелирует с литературными данными [14, 21, 28, 29] и на 5 порядков ниже величины ионной проводимости. Экспериментально измеренный вклад электронной составляющей проводимости пренебрежимо мал, а соотношение между ионной и электронной проводимостью LLZO кубической модификации удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для разработки твердотельных устройств на их основе.

Анализ литературы [2] и собственные эксперименты убедили нас в том, что трансформация тетрагональной фазы в кубическую, помимо прочего, будет зависеть от количества вещества, подвергаемого спеканию. В работе [2] указывается, что проводимость, определенная для тонких таблеток (0.18 см), была незначительно выше, чем проводимость толстых таблеток (1.02 см) одинакового диаметра (вес толстых таблеток был примерно в 6 раз больше, чем у тонких). Это может свидетельствовать о наличии в толстых образцах незначительного количества LLZO тетрагональной модификации, которая снижает ионную проводимость. После дополнительного исследования образцов LLZO кубической модификации с использованием методов рамановской спектроскопии, дифракции нейтронов и спектроскопии электрохимического импеданса авторы [30] также установили наличие незначительного количества тетрагональной фазы. Таким образом, спектроскопия электрохимического

импеданса может дополнять результаты рентгенофазового анализа и указывать на наличие тетрагональной модификации в случае высокого сопротивления в образцах LLZO.

На рентгенограммах тетрагональную фазу LLZO можно идентифицировать по расщеплению пиков с индексами Миллера 211 при $2\theta = 16.5^\circ$ и пика с индексами Миллера 420 при $2\theta = 30.5^\circ$ (наиболее выражено). У кубической модификации LLZO расщепленный пик при $2\theta = 30.5^\circ$ сливается в один хорошо разрешенный пик [14]. Кроме того, уширение пиков может свидетельствовать о присутствии тетрагональной фазы [31]. Расширенный пик тетрагональной фазы в интервале $55 \leq 2\theta \leq 57$ превращается в хорошо разрешенные (732) и (800) пики кубической модификации (рис. 6).

При одинаковом температурном режиме спекания таблеток и мишеней, спрессованных из шихты одной и той же партии, получали образцы LLZO с одинаковой плотностью (в пределах погрешности измерения). Все образцы LLZO в виде тонких таблеток были кубической модификации с высокой ионной проводимостью (рис. 6, а). Однако сопротивление мишеней оказалось чрезвычайно высоким, что может косвенно свидетельствовать об образовании смеси кубической и тетрагональной модификаций LLZO (рис. 6, б).

По-видимому, установленный ранее оптимальный уровень замещения Al ($x = 0.2$) и продолжительность

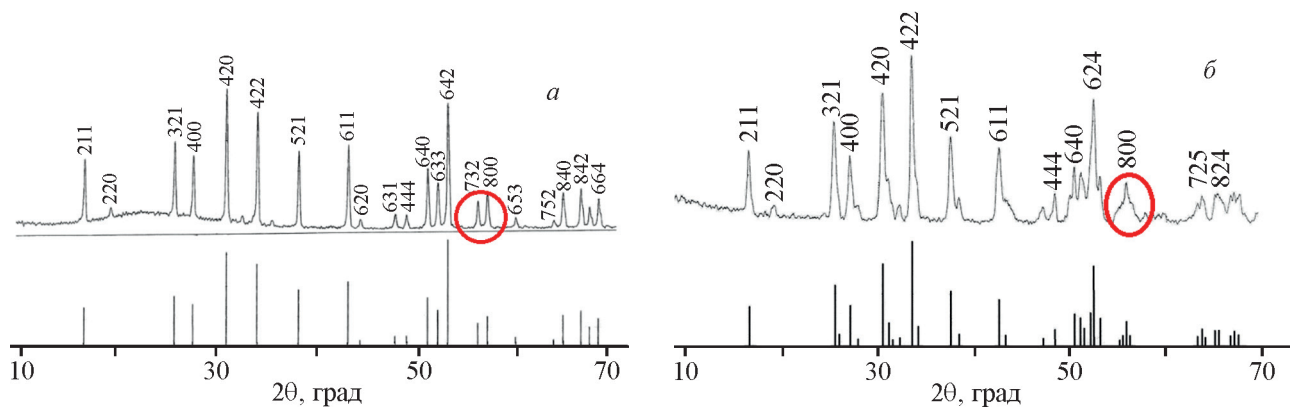


Рис. 6. Дифрактограммы таблеток (а) и мишеней (б) после спекания $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ в одинаковых условиях.

Характеристики таблеток и мишеней $\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Состав	Содержание Al, моль	Масса m , г	Плотность ρ , г·см ⁻³ (%)	Сопротивление R_{total} , Ом	Проводимость σ_{total} , См·см ⁻¹
$\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	0.2	0.655	4.28 (84)	050	$1.9 \cdot 10^{-4}$
		4.707	4.34 (85)	3000	$0.8 \cdot 10^{-5}$
			4.34 (85)	400*	$0.9 \cdot 10^{-4}$
		0.556	4.23 (83)	810	$2.0 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}_{6.1}\text{Al}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	0.3	4.53	4.18 (82)	62000	$0.9 \cdot 10^{-5}$
			4.18 (82)	4000*	$1.4 \cdot 10^{-4}$
		1.698	4.08 (80)	9100	$2.2 \cdot 10^{-5}$
			4.08 (80)	2200*	$0.9 \cdot 10^{-4}$

* Обозначены значения сопротивления $\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ после дополнительного спекания.

спекания (6–8 ч) при 1150°C оказались недостаточными, чтобы полностью стабилизировать кубическую модификацию $\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ при спекании массивных мишеней, вес которых почти в 10 раз превосходил средний вес таблеток (см. таблицу). Это предположение нашло подтверждение в дальнейших экспериментах.

Дополнительное спекание мишеней при 1150°C приводит к значительному снижению сопротивления (в 4–15 раз), что может свидетельствовать о трансформации кубической модификации LLZO в тетрагональную (см. таблицу). Повышение содержания Al в составе твердого электролита $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с $x = 0.2$ до 0.3 моль в меньшей степени влияет на ионную проводимость мишеней. Таким образом, длительность высокотемпературного процесса спекания и содержание Al могут быть определяющими факторами стабилизации кубической структуры и, следовательно, повышения ионной проводимости $\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [16].

Выводы

Методами рентгенофазового анализа и спектроскопии электрохимического импеданса изучены особенности формирования кубической модификации литийпроводящего твердого электролита состава $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Использование низкоплавких кристаллогидратов $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в составе шихты при синтезе $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) ускоряет процесс взаимодействия компонентов за счет плавления шихты, способствует равномерному распределению добавки прекурсора Al, стабилизирующего кубическую модификацию, и обеспечивает получение кристаллических монофазных порошков LLZO за одну стадию при $T = 900^\circ\text{C}$, что значительно ниже температуры классического твердофазного синтеза (1200°C). На этой стадии синтеза порошки представляли собой смесь тетрагональной и кубической модификаций LLZO в соизмеримых количествах.

К формированию кубической модификации LLZO с высокой ионной проводимостью приводило последующее спекание прессованных таблеток LLZO в следующем режиме: нагрев от комнатной температуры до 1050°C со скоростью $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$, далее нагрев от 1050 до 1150°C со скоростью $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ и изотермическая выдержка в течение 6–8 ч. Полная трансформация тетрагональной модификации LLZO в кубическую зависит от массы образцов, подвергаемой спеканию. Кубическая модификация LLZO (с ионной проводимостью $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ и электронной проводимостью $< 3 \cdot 10^{-9} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 20°C) удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для разработки твердотельных устройств на их основе.

Благодарности

Авторы благодарят демонстрационно-методический центр ООО «ТЕСКАН» (г. Санкт-Петербург) за предоставленное оборудование для энергодисперсионного рентгеновского анализа образцов. Рентгенографические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кунишина Галина Борисовна, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6530-7607>

Бочарова Ирина Витальевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2421-4295>

Список литературы

- [1] Abouali S., Yim C.-H., Merati A., Abu-Lebdeh Y., Thangadurai V. Garnet-based solid-state Li batteries: From materials design to battery architecture // ACS Energy Lett. 2021. V. 6. P. 1920–1941. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00401>
- [2] 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>
- [3] Thangadurai V., Narayanan S., Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 4714–4727. <https://doi.org/10.1039/c4cs00020j>
- [4] Kumar P. J., Nishimura K., Senna M., Düvel A., Heitjans P., Kawaguchi T., Sakamoto N., Wakiya N., Suzuki H. A Novel low-temperature solid-state route for nanostructured cubic garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and its application to Li-ion battery // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 6265–62667. <https://doi.org/10.1039/c6ra09695f>
- [5] Shao C., Liu H., Yu Z., Zheng Z., Sun N., Diao C. Structure and ionic conductivity of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte prepared by chemical co-precipitation method // Solid State Ionics. 2016. V. 287. P. 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.042>
- [6] Gonzalez Puente P. M., Song S., Cao S., Rannalter L. Z., Pan Z., Xiang X., Shen Q., Chen F. Garnet-type solid electrolyte: Advances of ionic transport performance and its application in all-solid-state batteries // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. P. 933–972. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0489-7>
- [7] Wang C., Fu K., Kammampata S. P., McOwen D. W., Samson A. J., Zhang L., Hitz G. T., Nolan A. M., Wachsman E. D., Mo Y., Thangadurai V., Hu L. Garnet-type solid-state electrolytes: Materials, interfaces, and batteries // Chem. Rev. 2020. V. 120. N 10. P. 4257–4300. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00427>
- [8] Awaka J., Kijima N., Hayakawa H., Akimoto J. Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the garnet-related type structure // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2046–2052. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.020>
- [9] Ильина Е. А., Александров А. В., Расковалов А. А., Баталов Н. Н. Оптимизация условий приготовления керамического $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ для литиевых источников тока // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 8. С. 1250–1254 [Il'ina E. A., Raskovalov A. A., Batalov N. N., Aleksandrov A. V. Optimization of the preparation conditions of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolyte for lithium power cells // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 8. P. 1225–1229. <https://doi.org/10.1134/S1070427213080120>]
- [10] Geiger C. A., Alekseev E., Lazic B., Fisch M., Armbruster T., Langner R., Fechtelkord M., Kim N., Petke T., Weppner W. Crystal chemistry and stability of « $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ » garnet: A Fast lithium-ion conductor // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 1089–1097. <https://doi.org/10.1021/ic101914e>
- [11] Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L. S., Murugan R. Lithium garnets: Synthesis, structure, Li^+ conductivity, Li^+ dynamics and applications // Progress Mater. Sci. 2017. V. 88. P. 325–411. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.007>
- [12] Weller J. M., Whetten J. A., Chan C. K. Synthesis of fine cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ powders in molten LiCl-KCl eutectic and facile densification by reversal of Li^+/H^+ exchange // ACS Appl. Energy Mater. 2018. V. 1. P. 552–560. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00133>
- [13] Wu J.-F., Chen E.-Y., Yu Y., Liu L., Wu Y., Pang W.-K., Peterson V. K., Guo X. Gallium-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

- garnet-type electrolytes with high lithium-ion conductivity // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. P. 1542–1552.
<https://doi.org/10.1021/acsmami.6b13902>
- [14] *Rangasamy E., Wolfenstine J., Sakamoto J.* The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Solid State Ionics*. 2012. V. 206. P. 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.10.022>
- [15] *David I. N., Thompson T., Wolfenstine J., Allen J. L., Sakamoto J.* Microstructure and Li-ion conductivity of hot-pressed cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. N 4. P. 1209–1214.
<https://doi.org/10.1111/jace.13455>
- [16] *Jin Y., McGinn P. J.* Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ synthesized by a polymerized complex method // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 8683–8687.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.065>
- [17] *Posch P., Lunghammer S., Berendts S., Ganschow S., Redhammer G. J., Wilkening A., Lerch M., Gadermaier B., Rettenwander D., Wilkening H. M. R.* Ion dynamics in Al-stabilized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ single crystals — macroscopic transport and the elementary steps of ion hopping // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 24. P. 220–228.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.017>
- [18] *Wang Y., Lai W.* Phase transition in lithium garnet oxide ionic conductors $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: The Role of Ta substitution and $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ exposure // *J. Power Sources*. 2015. V. 275. P. 612–620.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.062>
- [19] *Stockham M. P., Griffiths A., Dong B., Slater P. R.* Assessing the importance of cation size in the tetragonal-cubic phase transition in lithium-garnet electrolytes // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. N 6. e202103442.
<https://doi.org/10.1002/chem.202103442>
- [20] *Shao Y., Wang H., Gong Z., Wang D., Zheng B., Zhu J., Lu Y., Hu Y.-S., Guo X., Li H., Huang X., Yang Y., Nan C.-W., Chen L.* Drawing a soft interface: an effective interfacial modification strategy for garnet-type solid-state Li batteries // *ACS Energy Lett.* 2018. V. 3. P. 1212–1218.
<https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b00453>
- [21] *Han F., Westover A.S., Yue J., Fan X., Wang F., Chi M., Leonard D.N., Dudney N. J., Wang H., Wang C.* High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes // *Nature Energy*. 2019. V. 4. P. 187–196.
<https://doi.org/10.1038/s41560-018-0312-z>
- [22] *Кунишина Г. Б., Иваненко В. И., Бочарова И. В.* Синтез и изучение проводимости Al-замещенного $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Электрохимия*. 2019. Т. 55. № 6. С. 734–740.
<https://doi.org/10.1134/S0424857019060136>
[Kunshina G. B., Ivanenko V. I., Bocharova I. V.] Synthesis and study of conductivity of Al-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Russ. J. Electrochem.* 2019. V. 55. N 6. P. 558–564.
<https://doi.org/10.1134/S1023193519060132>.
- [23] *Kunshina G. B., Bocharova I. V., Ivanenko V. I.* Formation of ceramic targets for solid electrolytes sputtering // *J. Phys: Conf. Ser.* 2021. V. 1942. 012002.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012002>
- [24] *Wachter-Welzl A., Kirowitz J., Wagner R., Smetacek S., Brunauer G. C., Bonta M., Rettenwander D., Taibl S., Limbeck A., Amthauer G., Fleiga J.* The origin of conductivity variations in Al-stabilized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramics // *Solid State Ionics*. 2018. V. 319. P. 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.01.036>
- [25] Пат. РФ 2682325 (опубл. 2019). Способ получения твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, легированного алюминием
- [26] *El-Shinawi H., Paterson G. W., MacLaren D. A., Cussen E. J. Corr S. A.* Low-temperature densification of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: A Reliable and controllable synthesis of fast-ion conducting garnets // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 319–329.
<https://doi.org/10.1039/c6ta06961d>
- [27] *Il'ina E. A., Andreev O. L., Antonov B. D., Batalov N. N.* Morphology and transport properties of the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *J. Power Sources*. 2012. V. 201. P. 169–173.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.108>
- [28] *Cheng L., Hou H., Lux S., Kostecki R., Davis R., Zorba V., Mehta A., Doeff M.* Enhanced lithium ion transport in garnet-type solid state electrolytes // *J. Electroceram.* 2017. V. 38. P. 168–175.
<https://doi.org/10.1007/S10832-017-0080-3>
- [29] *Yi M., Liu T., Wang X., Li J., Wang C., Mo Y.* High densification and Li-ion conductivity of Al-free $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ garnet solid electrolyte prepared by using ultrafine powders // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 786–792.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.245>
- [30] *Thompson T., Wolfenstine J., Allen J. L., Johannes M., Huq A., David I. N., Sakamoto J.* Tetragonal vs. cubic phase stability in Al-free Ta doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 13431–13436. <https://doi.org/10.1039/C4TA02099E>
- [31] *Wolfenstine J., Rangasamy E., Allen J. L., Sakamoto J.* High conductivity of dense tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *J. Power Sources*. 2012. V. 208. P. 193–196.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.031>