

УДК 541.135.4

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ Al-ЗАМЕЩЕННОГО $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ <sup>1</sup>

© 2019 г. Г. Б. Куншина<sup>a</sup>, \*, В. И. Иваненко<sup>a</sup>, И. В. Бочарова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” Академгородок, 2ба, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

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

Поступила в редакцию 03.10.2018 г.

После доработки 21.11.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

Методом твердофазного спекания синтезированы образцы литийпроводящего твердого электролита со структурой граната состава  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . За счет использования в качестве исходных веществ низкоплавких кристаллогидратов нитратов  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  достигается повышение технологичности способа синтеза: образование расплава значительно интенсифицирует взаимодействие, снижает длительность и энергоемкость способа и обеспечивает однофазность порошкообразного твердого электролита с высокой Li-ионной проводимостью. Для компенсации потерь лития в процессе высокотемпературной обработки варьировали в шихте избыток литийсодержащего компонента ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Удельная ионная проводимость  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  была определена методом импедансной спектроскопии и составила  $2 \times 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре.

**Ключевые слова:** литийпроводящий твердый электролит, цирконат лития-лантана, синтез, ионная проводимость, электрохимический импеданс

DOI: 10.1134/S0424857019060136

### ВВЕДЕНИЕ

Для создания альтернативных источников энергии актуален поиск и разработка новых материалов для использования их в качестве электролитов, электролитов и мембран в электрохимических устройствах превращения энергии. Важным условием для практического использования твердого электролита с литий-ионной проводимостью является его химическая стабильность в контакте с металлическим литием. Известные твердые электролиты с высокой Li-ионной проводимостью ( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ) нестабильны в контакте с металлическим литием из-за восстановления ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в составе твердого электролита [1]. С целью повышения химической стабильности  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  авторами [2] проведено замещение В-позиций  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Zr}^{4+}$  и показано, что фазы со структурой перовскита состава  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{ZrO}_3$  не существует. Полного замещения титана на цирконий в соединении не происходит, несмотря на небольшое различие в ионных радиусах у  $\text{Ti}^{4+}$  (0.605 Å) и у  $\text{Zr}^{4+}$  (0.72 Å),

по-видимому, из-за различной степени искажения октаэдров  $\text{ZrO}_6$  и  $\text{TiO}_6$ . Образец состава  $\text{Li}_{0.39}\text{La}_{0.53}\text{ZrO}_3$  оказался трехфазным и содержал твердый раствор на основе  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  и  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [2].

Недавно открытый твердый электролит со структурой граната и общей формулой  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  привлек много внимания с момента первой публикации [3]. Высокая литий-ионная проводимость в сочетании с устойчивостью в контакте с металлическим литием, высокое напряжение разложения (6 В относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), доступность и низкая стоимость исходных материалов делают цирконат лития-лантана  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  перспективным в качестве твердого электролита для полностью твердофазных литий-ионных аккумуляторов [3–7]. В этой связи синтез и исследование ионной проводимости  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  являются актуальными.

В настоящее время опубликованы 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-жидкостной, метод совместного осаждения, метод сжигания, синтез из расплавленных солей в эвтектике  $\text{LiCl-KCl}$ ) [8–13].

<sup>1</sup> Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

Наиболее широкое распространение получили способ высокотемпературного твердофазного спекания многокомпонентной шихты из исходных реагентов в виде оксидов лантана, циркония и солей лития, а также золь-гель метод. Недостатком традиционного метода твердофазного синтеза цирконата лития-лантана  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  из тугоплавких оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $T$  плав.  $\sim 2320^\circ\text{C}$ ) и  $\text{ZrO}_2$  ( $T$  плав.  $\sim 2700^\circ\text{C}$ ) и карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  является высокая температура спекания ( $1230^\circ\text{C}$ ) в течение продолжительного времени и необходимость неоднократных перешихтовок для получения гомогенного конечного продукта. Так, для получения  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  в работе [3] исходные порошки  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{LiOH}$  измельчали на шаровой мельнице в течение 12 ч, этот процесс повторяли дважды после термообработки при  $900^\circ\text{C}$  и после термообработки при  $1125^\circ\text{C}$ . Продукт реакции прессовали в таблетки и отжигали при  $1230^\circ\text{C}$  в течение 36 ч под маточным порошком. Ионная проводимость ( $3 \times 10^{-4}$  См/см при  $25^\circ\text{C}$ ) была измерена на таблетках плотностью 92%. Это значение удельной ионной проводимости нового литий-ионного проводника  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  со структурой граната выше, чем ионная проводимость всех ранее описанных литиевых гранатов [3]. Однако получение такой структуры связано с длительной выдержкой литийсодержащего материала при высокой температуре (36 ч при  $1230^\circ\text{C}$ ). Суммарное время синтеза составляло более 90 ч. Следует отметить, что в данном случае кубическую модификацию авторы получали отжигом при высокой температуре со значительным временем выдержки. 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  $\text{Al}^{3+}$ . В последующих работах для стабилизации высокопроводящей кубической модификации применялось легирование твердого электролита на основе цирконата лития и лантана оксидом алюминия.

Для синтеза  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  цитратно-нитратным способом в работе [9] использовали в качестве исходных материалов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и водный раствор  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ . Эти компоненты растворяли в смеси разбавленной азотной и лимонной кислот. Коллективный раствор выпаривали при  $80^\circ\text{C}$  до прозрачного геля. На следующей стадии гель высушивали и подвергали пиролизу при  $\sim 200^\circ\text{C}$ . Затем порошок отжигали при  $900^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, однако в конечном продукте присутствовала примесная непроводящая фаза  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Цитратно-нитратный способ позволяет получить однородный по гранулометрическому составу продукт. К недостаткам данного способа следует отнести

длительную стадию образования геля и низкое значение ионной проводимости. Проводимость  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , синтезированного цитратно-нитратным методом, составляла  $5.2 \times 10^{-6}$  См/см при  $20^\circ\text{C}$ . Проводимость  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  измеряли на таблетках плотностью  $\sim 70\%$  от теоретической после спекания их при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Известен способ получения порошкообразного Al-замещенного  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , включающий 2 стадии спекания [10]. Введение Al в виде порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на заключительной стадии требует многочасового измельчения в шаровой мельнице. Максимальное значение ионной проводимости Al-замещенного  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , измеренное на таблетках плотностью 90%, составило  $1.6 \times 10^{-4}$  См/см.

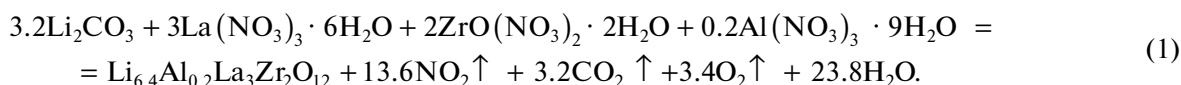
Как уже отмечалось,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  обладает структурой граната и имеет две кристаллические модификации: кубическую и тетрагональную. Установлено, что проводимость кубического  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  при комнатной температуре на несколько порядков выше, чем тетрагонального [14, 15]. Для стабилизации кубической структуры граната при комнатной температуре наиболее изученным элементом является алюминий. Для приготовления кубического Al-замещенного  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  с высокой плотностью авторы [12] предлагают новый метод "самоуплотнения" без использования прессования. Метод холодного или горячего изостатического прессования не выгоден экономически из-за ультравысокого давления и низкой производительности. Относительная плотность Al-замещенного образца  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (0.10 моль Al) составляла  $\sim 93\text{--}96\%$ , а общая удельная ионная проводимость  $1.41 \times 10^{-4}$  См/см при  $30^\circ\text{C}$ .

Причины значительного разброса значений проводимости Al-замещенного  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  обсуждаются в работе [16]. Многочисленные образцы  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (в количестве 44) с одинаковым содержанием Al были приготовлены одинаковым твердофазным способом при температуре 1150 и  $1230^\circ\text{C}$ . В лучшем случае, проводимость образцов составляла  $\sigma \sim 8 \times 10^{-4}$  См/см, что является максимальным значением среди Al-замещенного  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , в остальных случаях были определены значения проводимости  $\sigma < 10^{-4}$  См/см. Методом РФА не представлялось возможным установить причины такого разброса значений ионной проводимости. Пространственная неоднородность ионной проводимости была установлена авторами [16] методом электрохимической импедансной спектроскопии. Вероятно, что градиент в распределении элементов ответственен за неоднородность ионной проводимости. Это предположение подтверждено распределением элементов, полученным методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абля-

цией проб (LA-ICP-MS). Непреднамеренные изменения состава могут также быть причиной большого разброса значений ионной проводимости номинально идентичных образцов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  [16].

Таким образом, несмотря на значительное количество публикаций о синтезе и свойствах цирконата лития-лантана со структурой граната остается много вопросов, которые требуют дальнейших исследований. В частности, необходим метод синтеза  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  с воспроизводимыми результатами, который может использоваться для получения твердого электролита в массовом производстве.

Цель настоящей работы заключалась в разработке эффективного и доступного способа синтеза Al-замещенного твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  кубической модификации с высокой ионной проводимостью.



Исключение составил  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , который был взят в 20% избытке (во всех экспериментах, если не оговорено особо). Смесь исходных веществ помещали в корундовый тигель и подвергали термообработке в муфельной печи МИМП-3П с программным управлением со скоростью нагрева 10 град/мин в течение 4 ч при температуре 900°C. Выход продукта составил 98.2–99.2% от теоретического. После спекания при 900°C в течение 4 ч продукт в виде рыхлого спека кремового цвета измельчали на шаровой лабораторной мельнице типа КМ1 и получали пресс-порошок со средним размером частиц 1.2–1.4 мкм, из которого пресовали таблетки и спекали их при температуре 1100–1150°C с последующим измерением ионной проводимости.

Синтезированные порошки цирконата лития-лантана были охарактеризованы методами РФА, совмещенного анализа ДСК/ТГ, ИК-спектроскопии, измерением ионной проводимости. Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) и дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Термические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия) в интервале 25–1000°C в атмосфере Ar. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США). Удельную поверхность порошков определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300 (Micromeritics). Распределение частиц порошков  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  по размерам опре-

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно данным работы [16], 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 нами был выбран указанный состав  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . В качестве исходных веществ для синтеза  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  твердофазным методом использовали нитраты  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  “ч.”,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  “ч. д. а.”,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  “ч. д. а.”. В качестве литийсодержащего компонента наиболее технологично использование  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , поскольку гидроксид лития  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  гигроскопичен, на воздухе легко поглощает  $\text{CO}_2$  с образованием неконтролируемого количества  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , что затрудняет дальнейшие расчеты. Состав шихты рассчитывали в соответствии со стехиометрией реакций:

деляли методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-201V (Shimadzu, Япония). Содержание лития, циркония, лантана и алюминия определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000 (Shimadzu, Япония). Для изучения проводимости исследовали дисперсию комплексного импеданса таблеток  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  в диапазоне частот  $1-2 \times 10^6$  Гц с амплитудой переменного сигнала до 0.1 В [9, 16] импедансметром Z-2000 (Elins, Россия). Результаты измерений через интерфейс выводились непосредственно на компьютер [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты термического анализа шихты для синтеза  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) после спекания при 300°C. Как известно, в несколько стадий протекает последовательное разложение  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и при 300°C образуется рентгеноаморфный  $\text{ZrO}_2$  [18]. Далее в интервале 400–450°C происходило плавление шихты с последующим термическим разложением нитратов с выделением оксидов азота. Плавление шихты и образование рентгеноаморфных оксидов интенсифицирует процесс взаимодействия компонентов шихты с образованием цирконата лития-лантана при невысокой температуре. Потери массы при температуре выше 650°C не наблюдалось. Ярко выраженного экзотермического образования цирконата лития-лантана на кривой ДСК не зафиксировано по причине вероятной растянутости процесса во времени и

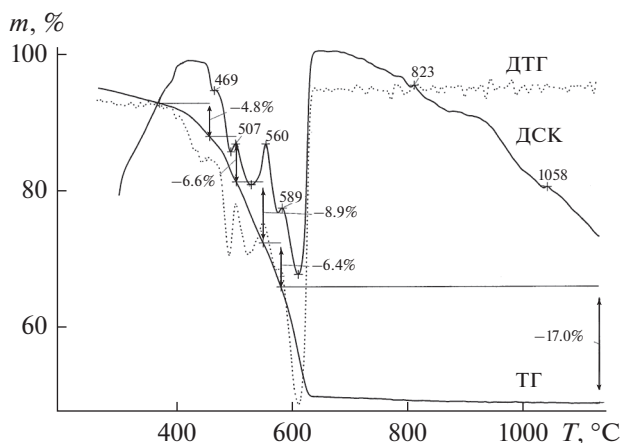


Рис. 1. Результаты термического анализа шихты для синтеза LLZ после спекания при 300°C.

его протекания в широком интервале температур. Отсутствие экзоэффекта образования цирконата лития-лантана на кривой ДСК может быть связано с относительно небольшой величиной эффекта, а также с невысокой скоростью реакции. Поэтому финальную температуру образования LLZ далее устанавливали по данным РФА.

Синтезированный LLZ был идентифицирован методом РФА. Измеренную порошковую рентгенограмму LLZ сравнивали со стандартным образцом фазы со структурой граната состава  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  кубической модификации, представленным в картотеке ICDD (45-0109). Дифрактограмма  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  полностью соответствует стандартному образцу известной фазы граната  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ , что указывает на способность структуры граната размещать катионы различной валентности и размеров без существенного изменения симметрии. На рис. 2 представлены рентгенограммы порошков после спекания шихты при 900°C в течение 4 ч (а), а также после спекания LLZ в виде таблеток при температуре 1100°C в течение 4 и 8 ч (б, в). Видно, что структура граната образуется в результате взаимодействия компонентов шихты за 1 стадию при температуре 900°C. Сопоставление рентгенограмм показывает, как повышается кристалличность образцов с повышением температуры и продолжительности спекания. По данным рентгенофазового анализа, в результате спекания при температуре 1100°C происходило образование хорошо окристаллизованного монофазного продукта, не содержащего непроводящих примесных фаз ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ). Все рентгеновские рефлексы образца после спекания таблеток при температуре 1150°C в течение 6 ч со скоростью нагрева 1 град/мин в интервале 900–1150°C были отчетливо разрешены, а увеличение интенсивности и узкие пики свидетельствуют о росте зерен керамики в резуль-

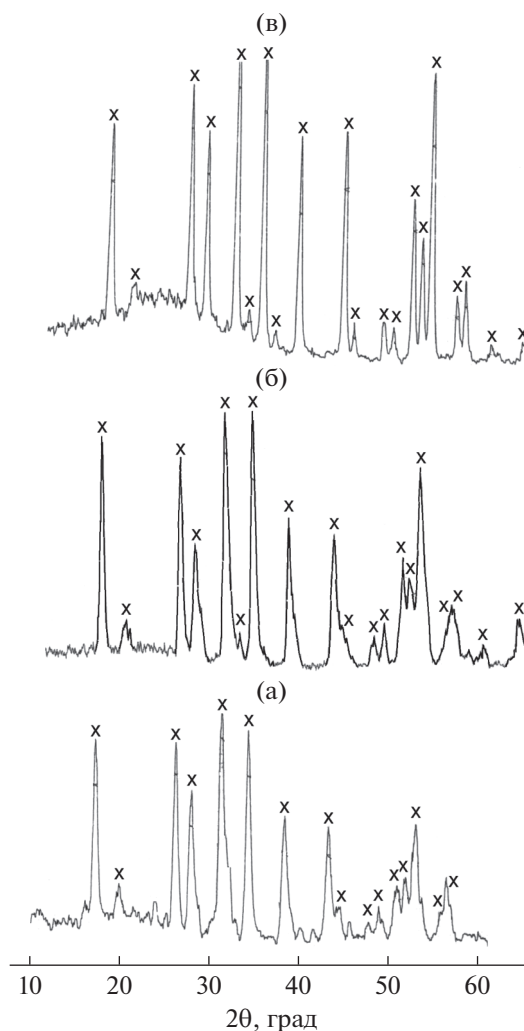
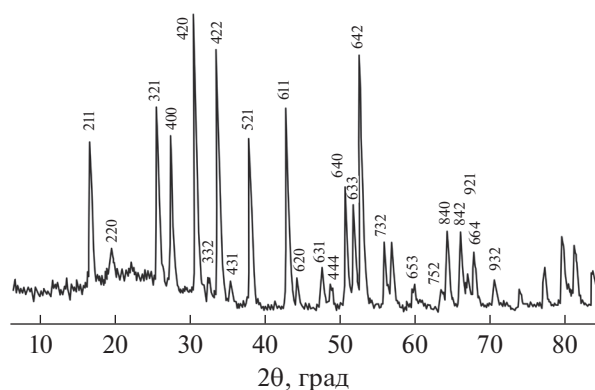


Рис. 2. Дифрактограммы образцов LLZ после спекания порошков при 900°C в течение 4 ч (а) и после спекания таблеток при 1100°C в течение 4 ч (б) и 8 ч (в).

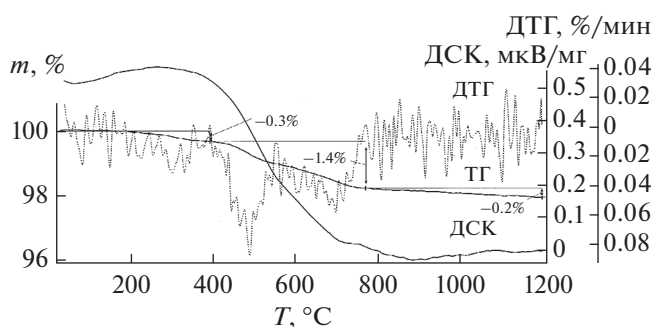
тате длительного спекания (рис. 3). Повышение температуры до 1150°C использовали для получения керамических образцов LLZ с максимальной плотностью.

Термическая стабильность синтезированной керамики LLZ была подтверждена методом дифференциально-термического анализа. Никаких термических эффектов, фазовых переходов и значительного изменения массы не было обнаружено на термограмме синтезированной керамики LLZ в температурном интервале до 1200°C (рис. 4). Незначительная убыль массы по данным ТГ (до 1.9%) может быть связана с удалением при нагревании образца поверхностно адсорбированной  $\text{H}_2\text{O}$  и атмосферного  $\text{CO}_2$ .

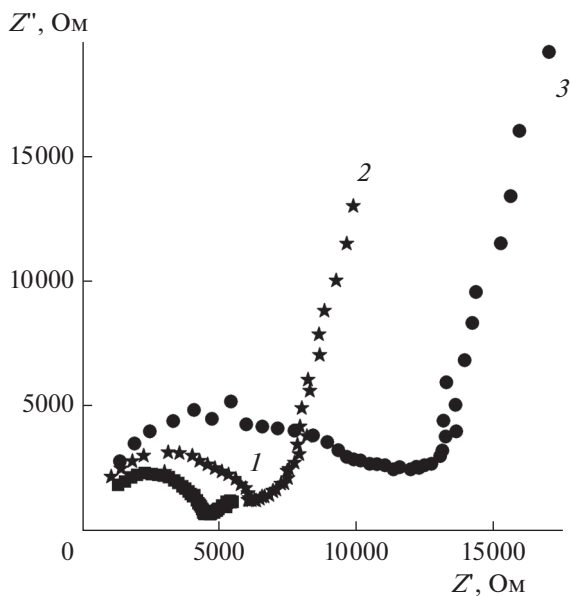
Соответствие химическому составу синтезированных при 900°C в течение 4 ч образцов LLZ было установлено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.



**Рис. 3.** Дифрактограмма LLZ после спекания при 1150°C в течение 6 ч. Индексы Миллера определены в соответствии со стандартной карточкой, представленной в картотеке JСDD (45-0109).



**Рис. 4.** Результаты термического анализа синтезированной керамики LLZ после спекания при 1150°C.



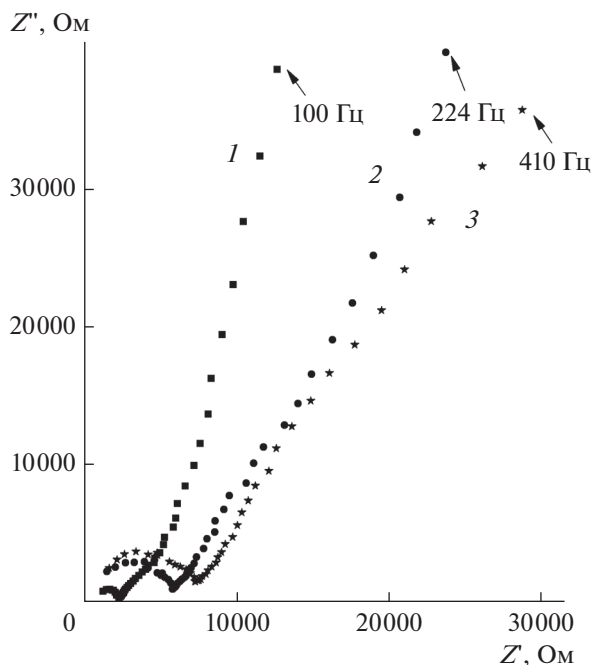
**Рис. 5.** Годограф образцов LLZ, синтезированных с различным избытком  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в шихте: 20% избыток  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1), 30% избыток  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (2), 40% избыток  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (3).

Монофазный пресс-порошок LLZ, полученный после спекания при 900°C в течение 4 ч, обеспечивал в дальнейшем получение таблеток для измерения ионной проводимости без деформации и растрескивания. Средний размер частиц пресс-порошка, рассчитанный по величине удельной поверхности ( $0.9 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), составлял 1.2–1.4 мкм. Анализ распределения по размерам частиц пресс-порошка после спекания при 900°C в течение 4 ч показывает, что система полидисперсная (размеры частиц изменяются в интервале от 0.5 до 10 мкм). Согласно гистограмме распределения 25% частиц LLZ имеют размеры <2.24 мкм, 50% частиц LLZ – <3.90 мкм, 75% частиц LLZ – <6.38 мкм. Вследствие агломерации частиц LLZ оценивается не распределение отдельных частиц, а распределение агломератов частиц по размерам.

Для измерения ионной проводимости синтезированного твердого электролита из полученного монофазного порошка LLZ прессовали цилиндрические таблетки диаметром 12 мм, высотой ~2 мм. Таблетки спекали под маточным порошком в следующем режиме: нагрев до 1050°C со скоростью 10 град/мин, далее нагрев от 1050 до 1150°C со скоростью 2 град/мин и изотермическая выдержка при 1150°C в течение 5–6 ч. После спекания измеряли плотность таблеток и наносили на их торцы графитовые электроды, которые используются при измерениях импеданса наряду с Au- или Ag-пастой. Плотность таблеток рассчитывали как частное от деления массы спеченного образца на его объем, вычисленный из геометрических размеров цилиндрической таблетки. Размеры предварительно отшлифованного образца измеряли микрометром с точностью  $\pm 0.01$  мм, взвешивали на электронных весах ЛВ-210А с точностью  $\pm 0.0005$  г. В связи с высокой пористостью образцов определять плотность методом гидростатического взвешивания не целесообразно. Измерения проводимости были выполнены в экранированной ячейке зажимной конструкции.

С целью получения однофазного образца для компенсации потерь лития в процессе высокотемпературной обработки варьировали в исходной шихте избыток литийсодержащего компонента ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), поскольку приводимые в литературе данные противоречивы [7]. На основе данных РФА и измерения проводимости синтезированных образцов LLZ было установлено, что оптимальным является 20%-ный избыток  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . При использовании избытка  $\text{Li}_2\text{CO}_3 > 20\%$  на рентгенограммах фиксировали фазу  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и, соответственно, высокое сопротивление на годографах импеданса (рис. 5). Использование избытка  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в количестве <20% не обеспечивало получение монофазного продукта, на рентгенограмме присутствовала примесная фаза  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

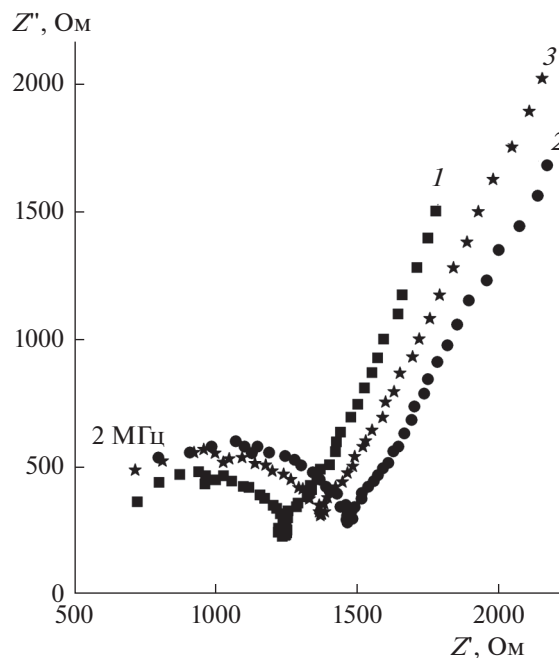
В дальнейшем было обнаружено, что первоначально однофазные по данным РФА образцы



**Рис. 6.** Годографы образцов LLZ, измеренные непосредственно после синтеза (1), спустя 1 сутки (2) и спустя 1 месяц (3) хранения в запаянной вакуумированной ампуле.

LLZ в процессе непродолжительного хранения на воздухе стали содержать примесную фазу  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Присутствие карбоната лития, вероятнее всего, является следствием взаимодействия компонентов реакционной смеси с углекислым газом [19–22]. На ИК-спектрах образцов, зарегистрированных непосредственно после синтеза LLZ при  $900^\circ\text{C}$ , карбонат-ионы не идентифицировались (практически отсутствовали полосы поглощения в области  $1475\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ , характерные для карбонат-иона). На ИК-спектре образца LLZ, полученного в результате непродолжительного хранения на воздухе, проявляются интенсивные полосы поглощения при 866, 1086 и в области  $1475\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям карбонат-иона.

Процесс образования карбоната лития в результате хранения на воздухе является обратимым, так как при повторном отжиге таблетки LLZ при температуре  $900^\circ\text{C}$  значение проводимости практически возвращалось к исходному результату. Резкое снижение проводимости синтезированных образцов при хранении на воздухе вызывает необходимость хранения и работы с образцами LLZ в условиях сухого бокса или эксикатора. Сравнительный мониторинг сохранности образцов LLZ, помещенных в запаянную вакуумированную стеклянную ампулу, показал значительное отличие от образцов, хранившихся на воздухе в обычных условиях (рис. 6).



**Рис. 7.** Годограф таблеток LLZ одинаковых геометрических размеров и одинаковой плотности (74–75%) из разных партий.

На рис. 7 представлены годографы для образцов LLZ из трех различных партий. Следует отметить, что синтезированные образцы LLZ одного состава и одинаковой плотности (74–75%) демонстрировали хорошо воспроизводимые значения проводимости.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом классического твердофазного спекания были синтезированы образцы твердого электролита со структурой граната состава  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . За счет использования в качестве исходных веществ низкоплавких кристаллогидратов  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  достигается повышение технологичности способа синтеза: образование жидкой фазы (расплава) значительно интенсифицирует взаимодействие, снижает длительность и энергоемкость способа и обеспечивает однофазность порошкообразного твердого электролита с высокой Li-ионной проводимостью. Максимальная удельная ионная проводимость  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  при комнатной температуре составила  $2 \times 10^{-4}\text{ См/см}$ .

### БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенографические и термические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ИХТРЕМС КНЦ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН № 55 “Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao, C., Li, Z.-B., Wang, X.-L., Zhao, X.-B., and Han, W.-Q., Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries, *Frontiers in energy research*, 2014, vol. 2, A.25, p. 1.
2. Пантюхина, М.И., Молчанова, Н.Г., Мартемьянова, З.С., Баталов, Н.Н. Влияние замещения В-подрешетки литий-лантан титаната  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_3$  Me – Zr на ионную проводимость. *Электрохим. Энергетика*. 2004. Т. 4. № 4. С. 215.
3. Murugan, R., Thangadurai, V., and 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, vol. 46, p. 7778.
4. Thangadurai, V., Narayanan, S., and Pinzaru, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, p. 4714.
5. Kotobuki, M., Kanamura, K., Sato, Y., and Yoshida, T., Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -added  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 7750.
6. Ильина, Е.А., Саётова, Н.С., Расковалов, А.А. Полностью твердофазный перезаряжаемый источник тока  $\text{Li-Ga-Ag}[\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + \text{Li}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2][\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3]$ . *Журн. прикладной химии*. 2016. Т. 89. Вып. 9. С. 1142. [Ильина, Е.А., Саётова, Н.С., and Raskovalov, A.A., All-Solid-State Battery  $\text{Li-Ga-Ag}[\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + \text{Li}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2][\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3]$ , *Russ. J. Applied Chemistry*, 2016, vol. 89, no. 9, p. 1434.]
7. Kumar, P.J., Nishimura, K., Senna, M., Düvel, A., Heitjans, P., Kawaguchi, T., Sakamoto, N., Wakiya, N., and 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, vol. 6, p. 62656.
8. Ramakumar, S., Deviannapoorani, C., Dhivya, L., Shankar, L.S., and Murugan, R., Lithium garnets: Synthesis, structure,  $\text{Li}^+$  conductivity,  $\text{Li}^+$  dynamics and applications, *Progress in Materials Science*, 2017, vol. 88, p. 325.
9. Ильяина, Е.А., Андреев, О.Л., Антонов, В.Д., и Баталов, Н.Н., 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 Source*, 2012, vol. 201, p. 169.
10. Yoshida, T., Honda, A., and Sato, Y., Aluminium-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte and process for producing the same, EP 2159867 A1, 2010.
11. Shao, C., Liu, H., Yu, Z., Zheng, Z., Sun, N., and 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, vol. 287, p. 13.
12. Zhao, P., Cao, G., Jin, Z., Ming, H., Wen, Y., Xu, Y., Zhu, X., Xiang, Y., and Zhang, S., Self-consolidation mechanism and its application in the preparation of Al-doped cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Materials and Design.*, 2018, vol. 139, p. 65.
13. Weller, J.M., Whetten, J.A., and Chan, C.K., Synthesis of fine cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  powders in molten  $\text{LiCl-KCl}$  eutectic and facile densification by reversal of  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  exchange, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1 (2), p. 552.
14. Awaka, J., Kijima, N., Hayakawa, H., and 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 Chemistry*, 2009, vol. 182, p. 2046.
15. 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. *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86. Вып. 8. С. 1250. [Ильина, Е.А., Raskovalov, A.A., Batalov, N.N., and 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. Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 8, p. 1225.]
16. Wachter-Welzl, A., Kirowitz, J., Wagner, R., Smetacek, S., Brunauer, G.C., Bonta, M., Rettenwander, D., Taibl, S., Limbeck, A., Amthauer, G., and 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, vol. 319, p. 203.
17. Блюменталь, У.Б. *Химия циркония*. М.: ИздатИнЛит, 1963. 345 с. [Blumental, U.B., *Zirconium chemistry* (in Russian), Moscow: IsdatInLit, 1963. 345 p.]
18. Куншина, Г.Б., Ефремов, В.В., Локшин, Э.П. Синтез и изучение ионной проводимости  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ . *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 6. С. 630. [Kunshina, G.B., Efremov, V.V., and Lokshin, E.P., Synthesis and study of ion conductivity of  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 551.]
19. Cheng, L., Wu, C.H., Jarry, A., Chen, W., Ye, Y., Zhu, J., Kostecki, R., Persson, K., Guo, J., Salmeron, M., Chen, G., and Doeff, M., Interrelationships among grain size, surface composition, air stability, and interfacial resistance of Al-substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7. (32), p. 17649.
20. Sharafi, A., Yu, S., Naguib, M., Lee, M., Ma, C., Meyer, H.M., Nanda, J., Chi, M., Siegel, D.J. and Sakamoto, J., Impact of air exposure and surface chemistry on Li –  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  interfacial resistance, 2017, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 13475.
21. Xia, W., Xu, B., Duan, H., Tang, X., Guo, Y., Kang, H., Li, H., and Liu, H., Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: The effect of humidity and  $\text{CO}_2$ , *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, issue 7, p. 2832.
22. Kobi, S. and Mukhopadhyay, A., Structural (in)stability and spontaneous cracking of Li-La-zirconate cubic garnet upon exposure to ambient atmosphere, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 38, p. 4707.