

На правах рукописи

ИЛЬИНА ЕВГЕНИЯ АЛЕКСЕЕВНА

**ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ  
 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), г. Екатеринбург

Научный руководитель: **Баталов Николай Николаевич**,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией

Официальные оппоненты: **Анимица Ирина Евгеньевна**,  
доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент

**Шкерин Сергей Николаевич**,  
доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «25» декабря 2013 г. в 15<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН. Ваши отзывы в 2-х экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Нине Павловне Кулик (e-mail: [n.p.kulik@ihte.uran.ru](mailto:n.p.kulik@ihte.uran.ru); факс (343) 374-59-92).

Автореферат разослан «22» ноября 2013 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Кулик Н.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Твердые электролиты широко используются в устройствах высокотемпературной электрохимической энергетики. Особое место среди этих материалов занимают соединения с проводимостью по катионам лития, необходимые для создания литиевых источников тока, превосходящих по энергоемкости все известные электрохимические системы. Твердые литий-проводящие электролиты перспективны для использования в низкотемпературных полностью твердофазных и среднетемпературных источниках тока с расплавленным литиевым анодом, а также в качестве литий-проводящей фазы-загустителя для расплавленного солевого электролита литиевых тепловых источников тока.

В настоящее время найдены соединения, обладающие высокой литиевой проводимостью при комнатной температуре: LiPON ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  См/см [1]),  $\text{Li}_{3,4}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{0,6}\text{S}_4$  ( $6,4 \cdot 10^{-4}$  См/см [2]). Однако твердые электролиты, до сих пор не нашли коммерческого применения в литиевых источниках тока массового выпуска. Проблема заключается в том, что фазы с высокой литий-ионной проводимостью, как правило, легко восстанавливаются металлическим литием, поэтому актуальной задачей является поиск электролита, обладающего как высокой литий-ионной проводимостью, так и устойчивостью к металлическому литию.

Одним из твердых электролитов, обладающих высокой литий-ионной проводимостью в сочетании с устойчивостью к металлическому литию, является недавно обнаруженное соединение  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) [3]. LLZ обладает структурой граната и имеет две кристаллические модификации: кубическую и тетрагональную, однако их структура (а, следовательно, и механизм проводимости) к настоящему времени детально не исследованы. Установлено, что проводимость кубического LLZ при комнатной температуре на несколько порядков выше, чем тетрагонального, однако стабилизация кубической фазы в этих условиях проблематична и требует

специального исследования, тогда как тетрагональную модификацию достаточно легко синтезировать. Кроме того, нет сведений об области гомогенности LLZ; не изучено влияние нарушения стехиометрии по литию на транспортные свойства обеих модификаций. Поиск ответов на эти вопросы является актуальной задачей и интересен не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения, так как в результате будет получен новый твердый электролитический материал с требуемым комплексом физико-химических свойств, перспективный для использования в устройствах электрохимической энергетики широкого температурного диапазона.

Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований ИВТЭ УрО РАН в рамках «Программы научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 годы». Актуальность работы и важность проблематики подтверждаются поддержкой программы ОХНМ РАН № 2 «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов» (№ 12-Т-3-1007), программы Президиума РАН «Химические аспекты энергетики» (№ 12-П-3-1012) и гранта Президиума УрО РАН – «Арктика» (№ 12-3-1-006).

**Цель работы:** установление взаимосвязи состава, структуры и транспортных свойств твердых электролитов на основе цирконата лантана-лития (LLZ) тетрагональной и стабилизированной алюминием кубической модификаций при варьировании содержания лития и алюминия, а также оценка перспектив использования LLZ в литиевых источниках тока.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Синтез LLZ тетрагональной модификации с различной литиевой стехиометрией. Подбор условий синтеза и получения керамических образцов с максимальной плотностью.
2. Поиск условий стабилизации кубической модификации цирконата лантана-лития путем гетеровалентного замещения циркония на алюминий.

Синтез образцов кубического LLZ с различным содержанием лития и алюминия.

3. Аттестация структуры и фазового состава синтезированных образцов. Установление области гомогенности по литию для тетрагональной и стабилизированной кубической модификаций LLZ.

4. Исследование транспортных свойств полученных соединений в интервале температур 20 – 230 °С. Анализ влияния содержания лития и алюминия на перенос  $\text{Li}^+$  в тетрагональной и стабилизированной кубической модификациях LLZ.

5. Определение токов обмена на границе  $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

#### **Научная новизна:**

1. Впервые установлены границы области гомогенности по литию для тетрагональных электролитов  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8,5+0,5x}$ .

2. Впервые обнаружен эффект увеличения проводимости с ростом содержания сверхстехиометрического лития в тетрагональных электролитах  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8,5+0,5x}$ .

3. Впервые исследованы транспортные свойства стабилизированных кубических электролитов  $\text{Li}_8\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12,5}$  и  $\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{13}$ , содержащих сверхстехиометрическое количество лития.

4. Предложен механизм влияния сверхстехиометрического лития на ионный перенос в тетрагональной и стабилизированной кубической модификациях LLZ.

5. Впервые рассчитаны термодинамические характеристики  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ : энтальпия образования, теплоемкость, приращение энтальпии, энтропия и свободная энергия Гиббса образования данного соединения в интервале температур 298 – 800 К.

#### **Практическая значимость:**

1. Получен новый литий-проводящий электролит с проводимостью при комнатной температуре  $1,3 \cdot 10^{-4}$  См/см и предложен энергоэффективный

способ его синтеза, позволяющий снизить температуру и время термической обработки по сравнению с традиционным керамическим методом (Патент РФ № 2483398).

2. Предложен цитрат-нитратный метод синтеза, пригодный для получения электролитов на основе LLZ с тетрагональной и кубической структурами при варьировании их состава.

3. Разработана методика получения керамики на основе LLZ методом изостатического прессования.

4. Показана пригодность LLZ для практического использования в среднетемпературных литиевых источниках тока.

#### **На защиту выносятся:**

1. Разработка методики синтеза твердых электролитов на основе  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  по золь-гель технологии и получения керамики из данного материала.

2. Результаты синтеза твердых электролитов на основе  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  тетрагональной и кубической (стабилизированной алюминием) модификаций, аттестация их структуры, фазового и химического состава.

3. Экспериментальные результаты исследования транспортных свойств тетрагональных ( $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8,5+0,5x}$ ,  $x=6-10$ ) и кубических ( $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{8,5+0,5x}$ ,  $x=7-9$ ,  $y=0,05-0,30$ ) твердых электролитов в интервале температур 20 – 230 °С.

4. Результаты измерения токов обмена на межфазной границе  $\text{Li}|\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

**Апробация работы.** Основные результаты работы были доложены и обсуждены на VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2011), XII международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Краснодар, 2011), Научно-практической конференции «Актуальные

проблемы и перспективы развития литиевых ХИТ» (Алматы, 2012), II Всероссийской молодёжной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013), XVI Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2013).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 10 печатных работ, в том числе 1 патент, 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и 6 тезисов докладов российских и международных конференций.

**Личный вклад автора.** Синтез и аттестация всех исследованных в работе соединений, измерение их транспортных характеристик, разработка методики синтеза и получения керамики LLZ, математическая обработка полученных результатов, обобщение и формулировка основных выводов выполнены лично автором. Съёмка дифрактограмм выполнена к.х.н. Антоновым Б.Д. (ИВТЭ УрО РАН), электронная микроскопия – к.х.н. Малковым В.Б. (ИВТЭ УрО РАН), термический анализ – к.х.н. Резницких О.Г. (ИВТЭ УрО РАН), измерения токов обмена на границе Li|LLZ – к.х.н. Шевелиным П.Ю. (ИВТЭ УрО РАН). Нейтронографические исследования были выполнены и обсуждены с к.х.н. Ворониным В.И. (ИФМ УрО РАН). Исследования методом ядерного магнитного резонанса были выполнены Невмывако Р.Д. и обсуждены с д.х.н. Денисовой Т.А. (ИХТТ УрО РАН). Гидравлическое прессование образцов было проведено Александровым А.В. (ИФМ УрО РАН). Термодинамическое моделирование выполнено совместно с к.х.н. Расковаловым А.А. (ИВТЭ УрО РАН). Обсуждение полученных результатов и подготовка научных публикаций проведено автором совместно с научным руководителем, к.х.н. Баталовым Н.Н. при участии к.х.н. Расковалова А.А.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), методик исследования (глава 2),

результатов и их обсуждения (главы 3 – 5), заключения, выводов и списка цитируемой литературы (107 наименований). Работа изложена на 130 страницах и включает 64 рисунка и 10 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы, научной новизны и практической значимости диссертационной работы; приведена информация об объеме и структуре работы.

В **главе 1** описаны классы литий-проводящих твердых электролитов и их особенности. Более подробно рассмотрено несколько классов сложнооксидных кристаллических твердых литий-ионных проводников с различной структурой, которые представляют интерес как потенциальные твердые электролиты для литиевых электрохимических устройств. Детально описаны транспортные свойства ряда соединений с гранатоподобной структурой, в том числе  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . Проведен анализ литературных сведений об условиях получения, структурных особенностях, физико-химических и транспортных свойствах гранатов различных кристаллических модификаций на основе  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  различных модификаций, включая допированный LLZ. Показано, что в литературе нет сведений о стехиометрии по литию твердых электролитов на основе LLZ. Сформулирована постановка задачи исследования и обоснован выбор объектов исследования.

В **главе 2** даны описания методик синтеза и аттестации образцов. Твердый электролит стехиометрического состава  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  получен твердофазным и цитрат-нитратным методами синтеза. Для синтеза электролитов с различным содержанием лития, тетрагональных  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8,5+0,5x}$  ( $x = 6-10$ ) и стабилизированных алюминием кубических  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{8,5+0,5x}$  ( $x=7-9$ ;  $y=0,05-0,30$ ), использован цитрат-нитратный метод синтеза. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре

Rigaku с вертикальным гониометром, интервал углов рассеяния  $2\theta$  от 10 до 70°, Cu-K $_{\alpha}$  излучение. Нейтроннографические измерения проводили на дифрактометре D7a с высокой разрешающей способностью реактора ИВВ 2М, в интервале углов  $2\theta$  от 10 до 125° с шагом 0,05°. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) осуществляли с помощью электронного микроскопа JSM-5900 (LV) в режиме вторичных электронов. Оптические фотографии порошков и поверхности керамических образцов были получены на микроскопе В100В-MS-Р (AMSCOPE, США) с 4х- и 10-кратными объективами. Съёмку микрофотографий проводили в отраженном свете, в светлом поле. Распределение частиц по размеру определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора гранулометрического состава Malvern Mastersizer 2000. Измерения теплоёмкости проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSK 204 F1 Phoenix Netzsch, продуваемом аргоном со скоростью 30 мл/мин, в интервале температур 35 – 500 °С. Электрическое сопротивление образцов измеряли методом импедансной спектроскопии (ИСС) в двухэлектродной ячейке с необратимыми электродами в диапазоне частот 12 Гц – 100 кГц на измерителе иммитанса LCR – 819 (Goodwill instruments, Тайвань) в температурном интервале 25 – 350 °С. Измерения сопротивления ячейки Li|LLZ|Li проводили с использованием модульной электрохимической станции AutoLab 302N (Metrohm, Нидерланды) в частотном диапазоне от 1 Гц до 300 кГц. Статические спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) были сняты в температурном интервале от -150 до 150 °С с помощью спектрометра широких линий высокого разрешения BS-487В «Tesla» с рабочей частотой 34 МГц. Расчет термодинамических параметров Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> выполнен методом термодинамического моделирования (ТМ) с использованием программного комплекса ASTRA.

**Глава 3** посвящена исследованию транспортных и термодинамических свойств базового соединения – тетрагонального  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , а также оптимизации методов синтеза твердых электролитов на основе данного соединения и разработке методики получения керамики. Кроме того, в главе дана оценка возможности применения тетрагонального LLZ в химических источниках тока с литиевым анодом.

Твердый электролит стехиометрического состава  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  был синтезирован по твердофазной и цитрат-нитратной технологиям. Комбинацией методов (седиментационный анализ, оптическая и электронная микроскопия) сопоставлены размер и морфология частиц, полученных двумя способами синтеза. Показано, что оптимальным является цитрат-нитратный метод синтеза LLZ, так как он позволяет получить однородный по гранулометрическому составу продукт со средним размером частиц 8 мкм, снизив при этом температуру (с 1250 °С до 900 °С) и время отжига (с 10 ч до 5 ч) по сравнению с твердофазным синтезом. Показано, что полученный продукт является оптимальным сырьем для изготовления керамики LLZ методом изостатического прессования (метод горячего прессования не использовали во избежание потерь лития). При давлении 500 МПа и последующем отжиге в течение 1 ч при 1180 °С была достигнута максимальная плотность керамики LLZ, которая составляла ~ 82 % от теоретической. Пористость образцов, определённая по намоканию в керосине, является закрытой, что позволяет использовать такую керамику в качестве твердого электролита/сепаратора для электрохимических устройств.

Рассчитаны термодинамические параметры стехиометрического  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  с помощью аддитивных методов и термодинамического моделирования [4]. Методом ДСК измерена температурная зависимость изобарной теплоемкости тетрагонального LLZ,  $C_p$ . Показано, что расчетные значения теплоемкости близки к экспериментально полученным, что подтверждает достоверность расчетов  $C_p$  (табл. 1).

Таблица 1

Рассчитанные термодинамические характеристики  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ :

$C_p$  – изобарная теплоёмкость,  $S$  – энтропия,  $H-H_0$  – приращение энтальпии,  $\Delta G_{\text{обр.}}$  – энергия Гиббса образования

$T$ , К	$S$ , Дж/(К·моль)	$H-H_0$ , кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр.}}$ , кДж	$C_p$ , расчёт, Дж/(К·моль)	$C_p$ , эксперимент, Дж/(К·моль)
298	423,5	72,65	-6 612,11	464,5	-
300	426,4	73,51	-6 609,78	466,1	-
400	569,8	123,53	-6 483,89	526,6	515,7
500	691,2	177,97	-6 356,22	559,8	550,3
600	795,4	235,18	-6 226,43	583,4	565,2
700	886,9	294,53	-6 097,24	603,4	600,0
800	968,7	355,83	-5 968,78	622,5	-

С помощью установленных термодинамических характеристик методом ТМ оценена устойчивость твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  к воздуху,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и металлическому литию. Согласно расчетам, LLZ термодинамически не устойчив к указанным веществам. Однако результаты РЭМ, РФА и измерения проводимости указывают на отсутствие изменений свойств материала при его хранении на воздухе в течение 12 суток при 25 °С. При ежедневном циклировании электрохимической ячейки  $\text{Li}|\text{LLZ}|\text{Li}$  в течение 1 месяца при комнатной температуре сопротивление не изменялось, что говорит об устойчивости LLZ к металлическому литию; визуальные и микроскопические исследования подтверждают данный вывод. Расхождение экспериментальных и термодинамических данных может быть обусловлено тем, что в действительности существуют кинетические затруднения взаимодействия LLZ с компонентами воздуха и металлическим литием. Это обстоятельство делает LLZ пригодным для практического применения в электрохимических устройствах с металлическим литием.

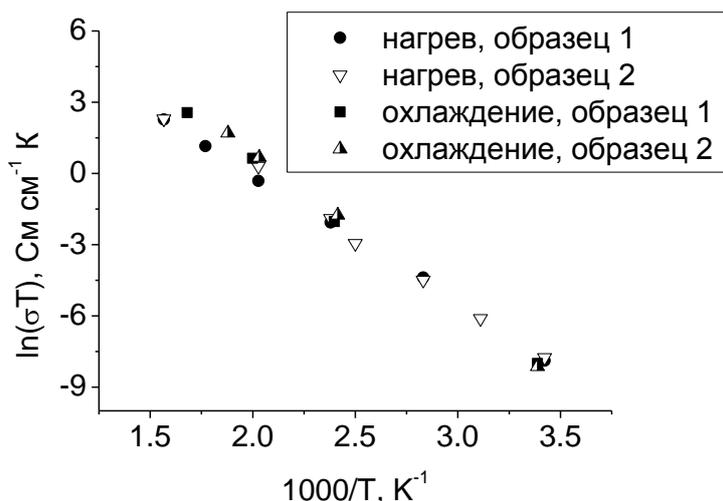


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  в координатах Аррениуса, измеренные в режимах нагрева и охлаждения для двух параллелей.

Транспортные свойства тетрагонального твердого электролита стехиометрического состава  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  были исследованы методом электрохимического импеданса в интервале 25 – 350 °С. Во всем изученном интервале температур зависимости общей ионной проводимости в координатах Аррениуса являются прямолинейными, что указывает на отсутствие фазовых переходов (рис.1). На зависимостях, полученных при измерениях на воздухе в режимах нагрева и охлаждения, гистерезиса не наблюдается; это говорит об отсутствии влияния на электропроводность адсорбированной воды. Измерения электронной составляющей проводимости при комнатной температуре и при 500 °С показали, что доля электронной проводимости в обоих случаях пренебрежимо мала ( $\leq 0,001\%$ ).

Методом электрохимического импеданса в интервале 25 – 475 °С измерены токи обмена на межфазной границе  $\text{Li}|\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . Из рис. 2 видно, что с повышением температуры выше температуры плавления лития (180,5 °С) электрохимическая активность на границе  $\text{Li}|\text{LLZ}$  начинает быстро расти и при температурах выше 350 °С токи обмена достигают значений 200 – 400  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Такие величины достаточны для практического использования LLZ в среднетемпературных химических источниках тока.

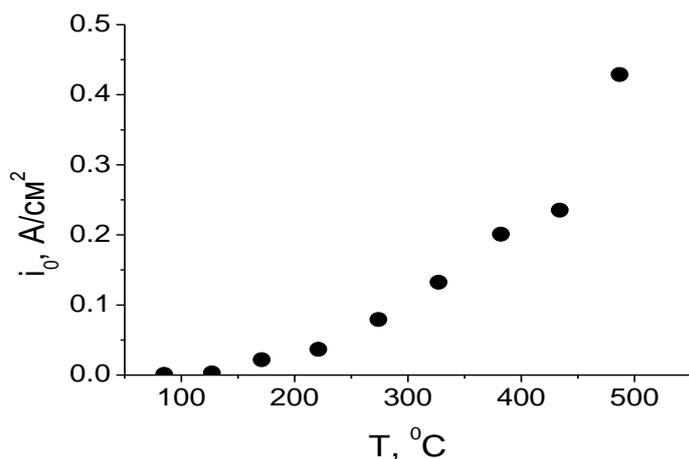


Рис. 2. Зависимость плотности тока обмена на границе Li|Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> от температуры.

**Глава 4** посвящена поиску возможностей улучшения транспортных характеристик тетрагонального LLZ путем изменения содержания лития в данной фазе, так как известно, что структурный тип граната позволяет варьировать содержание катиона щелочного металла. При этом исходили из предположения, что литий-ионную проводимость можно увеличить за счет введения дополнительных носителей заряда (сверхстехиометрического лития) в структуру тетрагональной модификации LLZ. В связи с этим, возникает проблема определения границ области гомогенности тетрагонального LLZ по литию. С этой целью цитрат-нитратным методом были получены образцы LLZ номинального состава Li<sub>x</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8,5+0,5x</sub> в широком диапазоне значений  $x=6-10$ , которые и послужили объектами исследования.

Для установления фазового состава образцов Li<sub>x</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8,5+0,5x</sub> использовали комбинацию методов РФА и нейтронографии. Результаты РФА показали, что образцы номинального состава Li<sub>6</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>11,5</sub> оказались двухфазными (LLZ + La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), Li<sub>10</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>13,5</sub> содержали неидентифицированную примесь, тогда как все остальные образцы были однофазны и обладали структурой тетрагонального LLZ (рис. 3). Таким образом, можно заключить, что тетрагональная модификация Li<sub>x</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8,5+0,5x</sub> существует в интервале концентраций лития  $x=7-9$ .

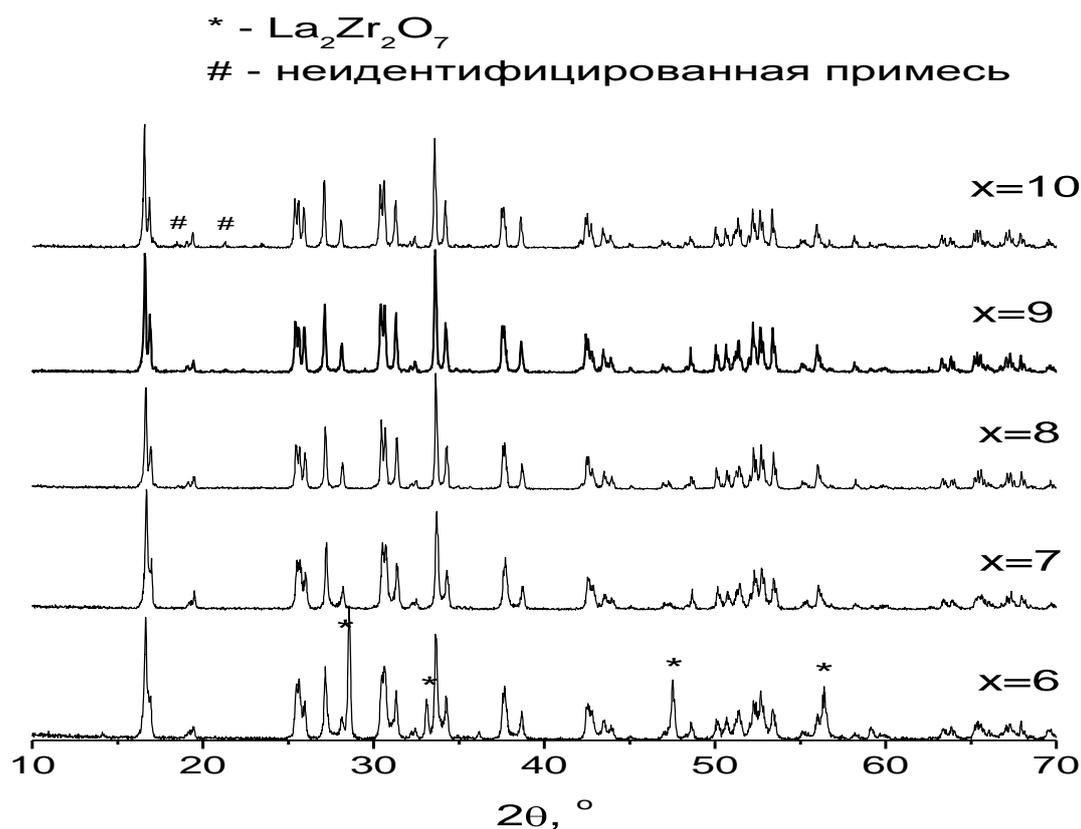


Рис. 3. Дифрактограммы твердых электролитов номинального состава  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.5+0.5x}$  в интервале  $x=6-10$ ).

К сожалению, метод РФА недостаточно чувствителен к фазовому составу соединений лития из-за малой амплитуды рассеяния рентгеновских лучей атомами Li, в особенности, на фоне тяжелых атомов, таких как La. Поэтому данные РФА были дополнены результатами нейтронографических исследований, лишенных указанного недостатка. Было обнаружено, что образцы  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.5+0.5x}$  с  $x=7-9$ , гомогенные по данным РФА, в действительности содержат примесную фазу –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Присутствие карбоната лития, вероятнее всего, является следствием взаимодействия компонентов реакционной смеси с углекислым газом при синтезе LLZ на воздухе.

Несмотря на высокую чувствительность нейтронографии к наличию примесей, данный метод малоприменим для их количественного

определения. Поэтому для установления массовой доли карбоната лития в синтезированных твердых электролитах был использован простой и чувствительный метод – волюмометрия. Он основан на измерении объема углекислого газа, выделившегося в результате взаимодействия исследуемого материала с кислотой. При тестировании метода в качестве эталонных образцов использовали карбонаты щелочных металлов квалификации х.ч. ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), а также их искусственные смеси с инертным веществом ( $\text{SiO}_2$ ). Относительная погрешность определения объема углекислого газа не превышала 3 %. Твердые электролиты номинального состава  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_8\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12,5}$  и  $\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$  содержат  $1,3\pm 0,1$ ,  $2,0\pm 0,1$  и  $3,5\pm 0,1$  % (масс.)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , соответственно. Количественное определение массовой доли карбоната лития в образцах позволяет внести уточнения в химические формулы исследуемых твердых электролитов. Согласно расчетам, составы с номинальными значениями  $x=7, 8, 9$  фактически соответствуют формулам  $\text{Li}_{6,7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{11,85}$ ,  $\text{Li}_{7,5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12,25}$  и  $\text{Li}_{8,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12,6}$ , соответственно. Из уточненных формул видно, что не весь избыточный литий в электролите превратился в карбонат лития, значительная его часть оказалась внедрена в структуру LLZ.

Нейтроннографические исследования образцов  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8,5+0,5x}$  ( $x=7, 8, 9$ ) показали уменьшение параметров и объема решетки (рис. 4) с ростом содержания лития ( $x$ ) в структуре тетрагонального LLZ, что косвенно подтверждает изменение его стехиометрии по литию (в случае перехода сверхстехиометричного лития в другую фазу параметры решётки LLZ оставались бы неизменными). Уменьшение объема элементарной ячейки с ростом  $x$  может быть связано с более сильным взаимодействием сверхстехиометричных ионов лития с анионами кислорода; это подтверждает и уменьшение расстояния между атомами Li – O (табл. 2).

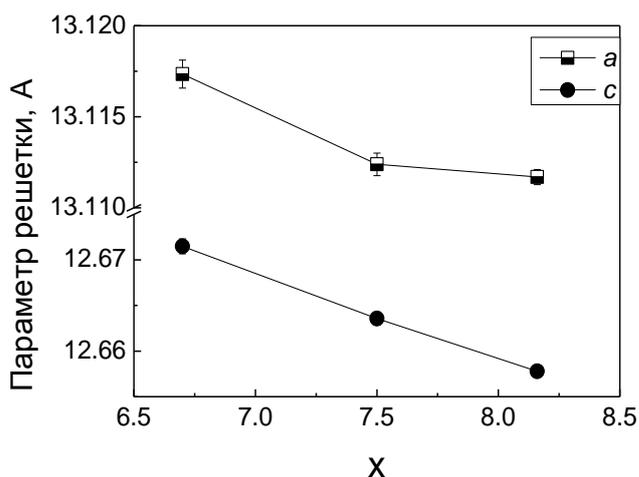


Рис. 4. Зависимость параметров элементарной ячейки от содержания лития в  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.5+0.5x}$ .

Таблица 2

Расстояние Li – O в твердых электролитах  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.5+0.5x}$   
(по данным нейтронографии)

x	6,7	7,5	8,2
$\langle\text{Li1-O}\rangle$ , Å	1,909(1)	1,912(2)	1,911(2)
$\langle\text{Li2-O}\rangle$ , Å	2,265(1)	2,261(1)	2,256(2)
$\langle\text{Li3-O}\rangle$ , Å	3,313(2)	3,311(2)	3,305(2)

Методами ИСС и ЯМР исследованы транспортные свойства тетрагональных электролитов  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.5+0.5x}$ . При увеличении содержания лития электропроводность увеличивается, проходя через максимум при номинальном значении  $x=9$ , отвечающем верхней границе области гомогенности LLZ по литию (рис. 5). Этот рост, по-видимому, связан с увеличением числа носителей заряда – ионов лития в структуре тетрагонального LLZ. При  $x=10$  электропроводность снижается, что вполне очевидно связано с присутствием заметных количеств второй фазы.

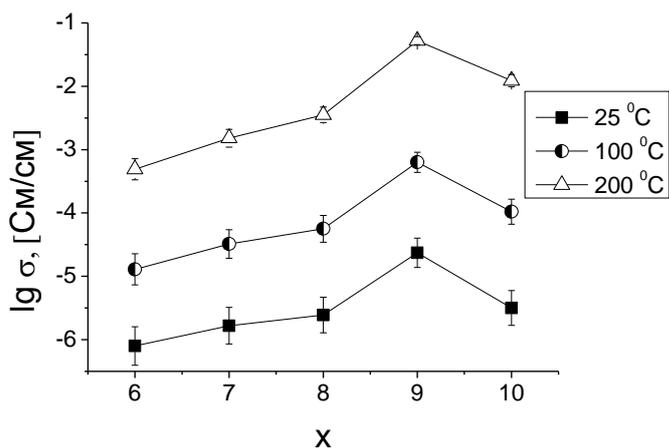


Рис. 5. Изотермы общей электропроводности  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.5+0.5x}$ , измеренной методом электрохимического импеданса.

Линии ЯМР для образца номинального состава  $\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$  шире, чем для  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (рис. 6). Уширение ЯМР-сигнала свидетельствует об усилении диполь-дипольного взаимодействия. Такое усиление может быть следствием уменьшения межатомного расстояния, установленного нейтронографически. Более сильное межчастичное взаимодействие, в свою очередь, снижает подвижность ионов лития в  $\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$ . Несмотря на это, электропроводность образца состава  $\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$  оказывается существенно выше, чем стехиометрического  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . Это возможно в том случае, если увеличение концентрации носителей заряда,  $\text{Li}^+$ , оказывает большее влияние на величину электропроводности, чем уменьшение их подвижности.

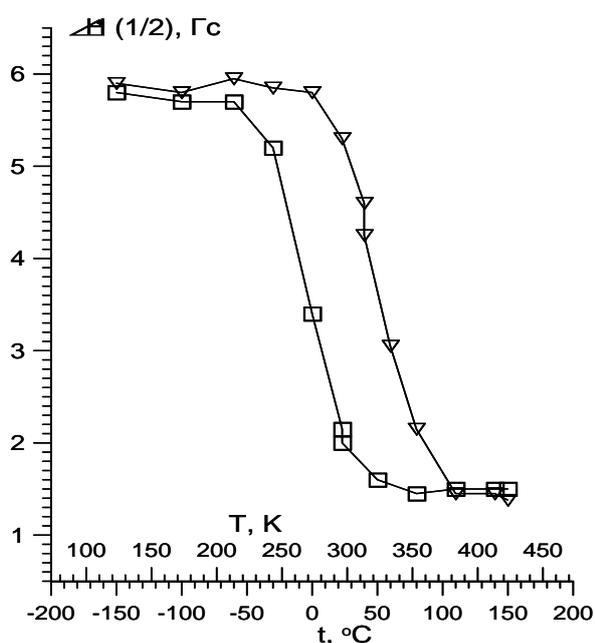


Рис. 6. Зависимость полуширины сигнала  $^7\text{Li}$ -ЯМР от температуры для  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (□) и  $\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$  (▽).

Полученные результаты говорят о том, что возможности повышения проводимости путем введения сверхстехиометрического лития в тетрагональный  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8,5+0,5x}$  исчерпываются при номинальном содержании лития  $x=9$  (или реальном  $x=8,2$ ). Дальнейшее введение лития в LLZ приводит к образованию примесных фаз, резко снижающих проводимость электролита. В связи с этим, представляет интерес изучить возможность повышения транспортных характеристик LLZ путем стабилизации высокопроводящей кубической модификации LLZ с помощью гетеровалентного допирования.

В Главе 5 описаны результаты, касающиеся стабилизации кубической фазы LLZ с помощью гетеровалентного допирования ионами алюминия по подрешетке циркония при стехиометрическом и сверхстехиометрическом содержании лития.

Образцы LLZ с номинальным химическим составом  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$  ( $y=0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30$ ) были синтезированы цитрат-нитратным методом. По данным РФА, однофазным оказался единственный образец, отвечающий  $y=0,15$ . Основной фазой всех стабилизированных алюминием электролитов является LLZ с кубической структурой типа  $Ia\bar{3}d$ . Параметр решетки  $a$  уменьшается с увеличением содержания алюминия до  $y=0,15$  и далее практически не меняется. Это говорит о насыщении твердого раствора алюминием при  $y=0,15$ ; выше этого предела обнаруживаются содержащие алюминий примесные фазы  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{La}_2\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$ . Наблюдаемое уменьшение параметра  $a$  можно объяснить, если предположить, что алюминий занимает позицию циркония, имеющего бóльший ионный радиус.

Значительный рост проводимости в системе  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$  при увеличении содержания Al от 0,00 до 0,05 является результатом перехода LLZ из тетрагональной модификации в кубическую (рис. 7), но образцы с  $y=0,05$  и 0,10 содержат примесную фазу  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Данная примесь исчезает

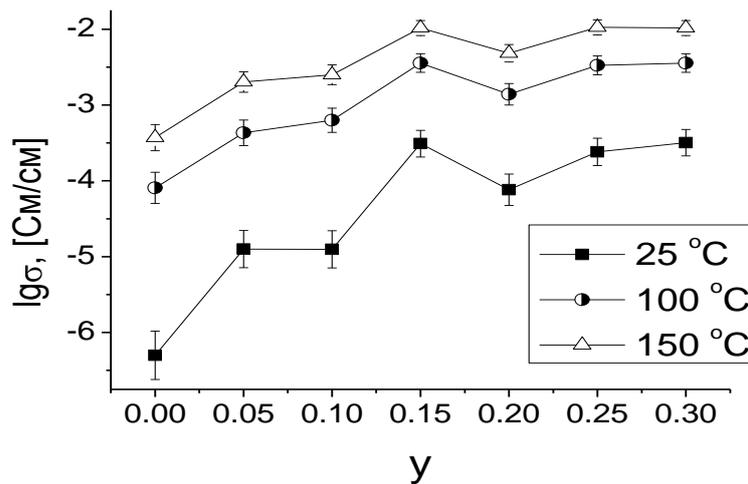


Рис. 7. Изотермы общей электропроводности электролитов номинального состава  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$ .

при  $y=0,15$  (однофазный кубический LLZ); этот состав характеризуется максимумом на изотермах проводимости. Появление примесей  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{La}_2\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$  при  $y=0,20$  несколько снижает электропроводность и увеличивает кажущуюся энергию активации. При увеличении концентрации допанта ( $y=0,25$  и  $0,30$ ) транспортные характеристики электролитов несколько улучшаются. Этот эффект может быть связан с тем, что небольшое количество примесных фаз локализуется на границах зерен LLZ и блокирует пути миграции ионов  $\text{Li}^+$ , увеличивая сопротивление образца. При  $x>0,20$  примесные фазы образуют отдельные изолированные гранулы, которые не препятствуют литий-ионному транспорту через керамику LLZ.

Для того, чтобы исследовать влияние сверхстехиометрического лития на фазовый состав и транспортные свойства кубического LLZ, цитрат-нитратным методом были синтезированы образцы номинальных составов  $\text{Li}_8\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12,5}$  и  $\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{13}$  в том же интервале  $y=0,05-0,30$ . Содержание сверхстехиометрического лития отвечает области гомогенности тетрагональной фазы LLZ.

Рентгенофазовый анализ образцов  $\text{Li}_8\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12,5}$  показал, что составы с  $y=0,10-0,15$  имеют кубическую структуру и являются однофазными. Изотермы общей электропроводности  $\text{Li}_8\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12,5}$  приведены на рис. 8. Проводимость монотонно возрастает с ростом  $y$  и

достигает максимума при  $y=0,20$ , хотя этот состав не является однофазным и содержит примесь алюмината лантана. Дальнейшее введение алюминия несколько снижает проводимость, что вполне ожидаемо для неоднородных образцов. С ростом температуры разница в общей проводимости между тетрагональным  $\text{Li}_8\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12,5}$  и допированными кубическими  $\text{Li}_8\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12,5}$  постепенно уменьшается, так как тетрагональный LLZ имеет более высокие значения энергии активации.

По данным РФА, дальнейшее увеличение содержания сверхстехиометрического лития снова изменяет фазовый состав электролитов: образцы  $\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{13}$  являются однофазными в более широком интервале  $y=0,10-0,20$ , примесные фазы обнаруживаются только при  $y \geq 0,25$ , а переход от тетрагональной модификации к кубической имеет место лишь начиная с  $y=0,10$ . Суммируя результаты исследования допированного алюминием LLZ с  $x=7, 8$  и  $9$ , можно заключить, что наличие сверхстехиометрического лития существенно расширяет область гомогенности кубического LLZ по алюминию.

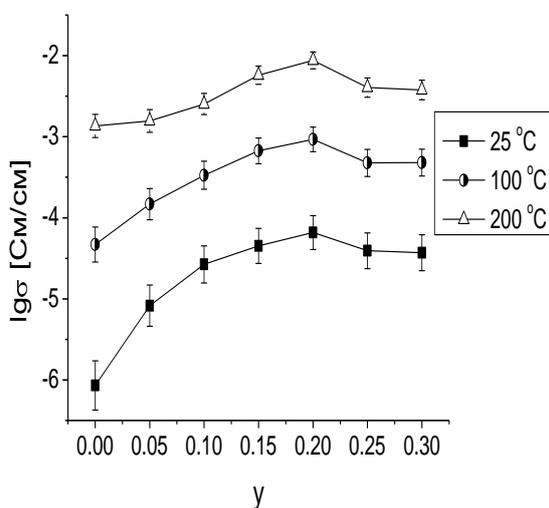


Рис. 8. Изотермы общей электропроводности электролитов номинального состава  $\text{Li}_8\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12,5}$ .

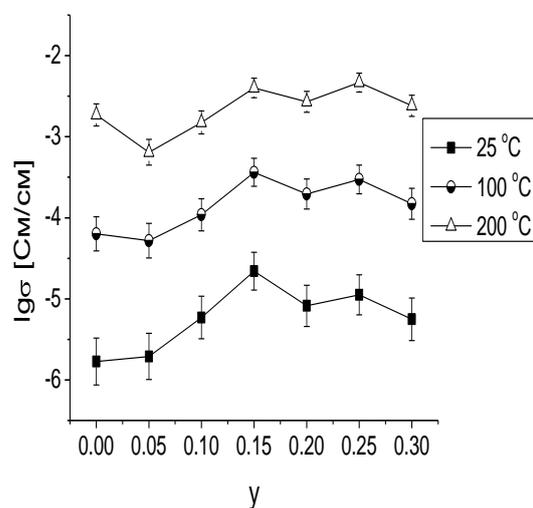


Рис. 9. Изотермы общей электропроводности электролитов номинального состава  $\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{13}$ .

На рис. 9 представлена зависимость проводимости от содержания алюминия в  $\text{Li}_9\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{13}$  при различных температурах. При увеличении содержания Al от  $y=0,00$  до  $y=0,05$  проводимость при 25-100 °C практически не изменяется, так как переход LLZ из тетрагональной модификации в кубическую не произошел; заметный рост проводимости связан с появлением кубической модификации при  $y=0,10$ . Максимальные величины проводимости отвечают  $y=0,15$ ; далее она незначительно снижается с ростом  $y$ .

На основании полученных результатов можно сделать следующий вывод: для недопированных тетрагональных электролитов  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8,5+0,5x}$  ( $x=7-9$ ) электропроводность тем больше, чем выше содержание лития, а для допированных алюминием кубических электролитов  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{8,5+0,5x}$  ( $x=7; 8; 9; y=0,05-0,30$ ) наблюдается обратная зависимость транспортных свойств от величины  $x$ . Данное явление можно объяснить особенностями механизма ионного транспорта в тетрагональной и кубической модификациях LLZ. Из литературы известно, что тетрагональная модификация характеризуется полной заселенностью позиций лития. Сверхстехиометрический литий занимает, по-видимому, не характерные для лития позиции или междоузлия, что приводит к увеличению количества ионов  $\text{Li}^+$  в единице объема фазы и, соответственно, проводимости за счет повышения концентрации носителей заряда. Для кубической модификации LLZ, напротив, степень заполнения позиций лития меньше единицы, именно свободные литиевые узлы и обеспечивают быстрый ионный транспорт. При увеличении концентрации лития эти свободные позиции все больше заполняются, что затрудняет перенос  $\text{Li}^+$  в кубической структуре.

**В заключении** суммированы различные факторы, положительно и отрицательно влияющие на транспортные свойства твердых электролитов на основе  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , а именно, литиевая нестехиометрия и введение допанта. Сформулированы рекомендации по улучшению свойств

керамических материалов на основе LLZ. Показана принципиальная возможность использования тетрагональной модификации LLZ в химическом источнике тока с литиевым анодом.

## ВЫВОДЫ

1. Предложена методика цитрат-нитратного синтеза твердых электролитов на основе цирконата лантана-лития, позволяющая получить однородные по гранулометрическому составу продукты при смягчении условий синтеза по сравнению с твердофазным (900 °С, 5 ч). Разработана методика получения керамики с закрытой пористостью и плотностью около 82 % (изостатическое прессование, 500 МПа, отжиг в течение 1 ч при 1180 °С).
2. Синтезированы твердые электролиты с тетрагональной структурой  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8,5+0,5x}$  ( $x=6-10$ ) и электролиты с кубической структурой  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{8,5+0,5x}$  ( $x=7; 8; 9; y=0,05-0,30$ ). Определен их фазовый и химический состав. Показано, что синтезированные на воздухе образцы содержат незначительное количество карбоната лития (1-4 % (масс.)).
3. Впервые установлены границы области гомогенности для тетрагональных электролитов  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8,5+0,5x}$  при варьировании  $x$  и для кубических электролитов  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{8,5+0,5x}$  при варьировании  $x$  и  $y$ . Показано, что для тетрагонального LLZ область гомогенности отвечает интервалу  $x=7-9$ , тогда как для кубического LLZ обнаружена взаимосвязь между  $x$  и  $y$ : с ростом содержания сверхстехиометрического лития область гомогенности по алюминию расширяется.
4. Методом электрохимического импеданса измерены транспортные характеристики тетрагональных и кубических электролитов при варьировании их состава в интервале 25 – 230 °С. Впервые обнаружен эффект повышения проводимости с ростом  $x$  для  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8,5+0,5x}$  и обратный эффект для  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{8,5+0,5x}$ . Предположено, что рост проводимости в тетрагональном LLZ при введении сверхстехиометрического лития, занимающего не характерные для него

позиции или междоузлия, может быть связан с увеличением концентрации носителей заряда, причем этот эффект вносит бóльший вклад, чем уменьшение их подвижности. В кубической структуре LLZ сверхстехиометрический литий занимает и блокирует свободные позиции лития, обеспечивающие быстрый перенос ионов, что и приводит к падению проводимости.

5. Получен новый литий-проводящий электролит на основе кубического LLZ с суперионной литиевой проводимостью при комнатной температуре  $1,3 \cdot 10^{-4}$  См/см и энергией активации  $34,1 \pm 0,8$  кДж/моль (Патент РФ № 2483398).

6. Впервые рассчитаны термодинамические характеристики стехиометрического цирконата лантана-лития  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ( $S=423,5-968,7$  Дж/(К·моль),  $C_p=464,5-622,5$  Дж/(К·моль),  $H-H_0=72,65-355,83$  кДж/моль,  $\Delta G_{обр.} = (-6612,11) - (-5968,78)$  кДж при  $T=298-800$  К). Экспериментально показана устойчивость тетрагонального  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  на воздухе в течение 12 суток при  $25^\circ\text{C}$ , в контакте с металлическим литием в течение 1 месяца.

7. Измерены токи обмена на границе  $\text{Li}|\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  в интервале температур  $25-475^\circ\text{C}$ , обнаружен их быстрый рост выше температуры плавления лития ( $180,5^\circ\text{C}$ ). Выше  $350^\circ\text{C}$  токи обмена достигают величины  $200 - 400$  мА/см<sup>2</sup>, что говорит о возможности использования  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  и его производных в качестве сепаратора в среднетемпературных источниках тока.

### **Цитированная литература:**

1. Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview // Solid State Ionics. V. 180. 2009. P. 911-916.
2. Murayama M., Kanno R., Irie M., Ito S. Synthesis of new lithium ionic conductor thio-LISICON-Lithium silicon sulfides system // J. Solid State Chemistry. 2002. V. 168. P. 140-148.
3. 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.
4. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчёта термодинамических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 108 с.

### Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Патент 2483398 РФ, МПК H01M 10/00. Твердый электролит с литий-ионной проводимостью / Андреев О.Л., Ильина Е.А. (Россия). 2011147462/07; Заявлено 22.11.2011; Опубл. 27.05.2013. Бюл. №15. Приоритет 22.11.2011.
2. Ильина Е.А., 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.
3. Raskovalov A.A., Ильина Е.А., Antonov B.D. Structure and transport properties of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0.75x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$  superionic solid electrolytes // J. Power Sources. 2013. V. 238. p. 48-52.
4. Ильина Е.А., Александров А.В., Расковалов А.А., Баталов Н.Н. Оптимизация условий приготовления керамического электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  для литиевых источников тока // ЖПХ. 2013. Т. 86. с. 1250-1254.
5. Ильина Е.А., Андреев О.Л., Баталов Н.Н. Транспортные свойства литий-проводящего твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Тезисы докладов. 3-7 октября 2011. Саратов. с. 173-176.
6. Ильина Е.А., Шевелин П.Ю., Баталов Н.Н. Устойчивость твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  к металлическому литию // Актуальные проблемы и перспективы развития литиевых ХИТ: Материалы научно-практической конференции. 17-19 сентября 2012 г. Алматы. с. 164-167.
7. Ильина Е.А., Антонов Б.Д., Баталов Н.Н. Транспортные свойства твердых электролитов системы  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.5+0.5x}$  ( $x=6-10$ ) // Актуальные проблемы и перспективы развития литиевых ХИТ: Материалы научно-практической конференции. 17-19 сентября 2012 г. Алматы. с. 168-171.
8. Ильина Е.А., Андреев О.Л., Антонов Б.Д. Устойчивость твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  к дистиллированной воде // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах. Материалы XII междунар. конф. 1-6 октября 2012. Краснодар. с. 249-251.
9. Ильина Е.А., Расковалов А.А., Резницких О.Г., Баталов Н.Н. Теплоёмкость твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  // Сб. тезисов докладов на II Всероссийской молодёжной конференции "Успехи химической физики". 19-24 мая 2013. Черноголовка. с. 202.
10. Ильина Е.А., Расковалов А.А., Шевелин П.Ю., Баталов Н.Н. Определение содержания карбонатов в твердых электролитах на примере  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы XVI Рос. конф. 16-20 сентября 2013 г. Екатеринбург. Т. II. с 102-103.

Подписано в печать 20.11.2013 г. Формат 60×84 1/16

Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 1,0

Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ