



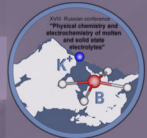
УДК 544.6.018.462.4

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА
ОСНОВЕ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ СОДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ta И Al**Е.А. Ильина^{1,*}, Е.Д. Лялин^{1,2}¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия²Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ilyina@ihte.uran.ru

Среди большого разнообразия твердых электролитов, таких как гранаты, перовскиты, LISICONы, сульфидные стекла, перспективными для применения в литиевых и литий-ионных источниках тока являются оксидные проводники на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ со структурой граната [1, 2]. Твердые электролиты на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, имеющие высокопроводящую кубическую модификацию, могут быть стабилизированы за счёт введения различных допантов, в том числе при замещении части ионов Zr^{4+} на Ta^{5+} [1]. Синтез данных электролитов наиболее часто проводят твердофазным методом, который требует спекания при высоких температурах в течение длительного времени. Стоит отметить, что при данных условиях зачастую наблюдается неконтролируемый переход части алюминия из материала тигля в структуру керамики на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [1, 3]. Так, например, при твердофазном синтезе твердого электролита $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$ с конечной стадией отжига при 1120 °С в течение 8 ч, наблюдался переход части Al из тигля в количестве 1.3 масс% Al^{3+} , проводимость данного электролита при комнатной температуре составила – $1.8 \cdot 10^{-4}$ См/см [3]. В ряде работ [4, 5] оксид алюминия вводится дополнительно, в качестве спекающей добавки.

Золь-гель методом синтеза были получены твёрдые электролиты в системе $\text{Li}_{7-3x-y}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_{12}$ ($x=0-0.20$, $y=0.3-0.6$). Полученный порошок подвергался поэтапному отжигу на воздухе при температурах 700, 800 и 900 °С в течение 1 ч. Спрессованные образцы (одноосное прессование при давлении 240 МПа) отжигали при 1150 °С в течение 1 ч на воздухе на Pt подложке. Согласно данным РФА полученные твердые электролиты имели кубическую структуру Ia-3d. Для измерения электропроводности в качестве электродов на торцы образцов наносили Ga-Ag пасту. Электропроводность измеряли методом электрохимического импеданса с помощью измерителя E7-25 (MNPI, Беларусь) в частотном диапазоне 0.025 – 1000 кГц. Измерения проводили в интервале температур 20 – 180 °С на воздухе. На рисунке представлены температурные зависимости общей литий-ионной проводимости для составов, имеющих наиболее высокие значения проводимости в каждой системе с содержанием Ta^{5+} от 0.6 до 0.3. Интересной особенностью являлось то, что при уменьшении концентрации ионов тантала в структуре



$\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ для достижения оптимального значения проводимости требовалось большее введение ионов Al^{3+} . При этом содержание носителей заряда в структуре твердого электролита колеблется от 6.1 до 6.25 ионов лития на формульную единицу $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$. Максимальные значения общей проводимости достигнуты для состава $\text{Li}_{6.15}\text{Al}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ – $2.3 \cdot 10^{-4}$ См/см при 20 °С, в то время как другие составы имеют близкие значения литий-ионной проводимости во всем исследуемом температурном диапазоне.

Полученные в ходе работы твердые электролиты могут быть использованы для создания низко- и среднетемпературных литиевых и литий-ионных источников тока.

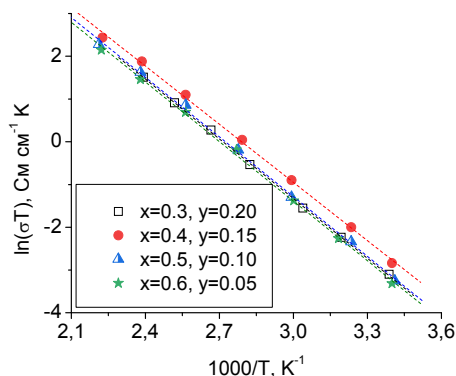


Рисунок. Температурные зависимости электропроводности твердых электролитов в системе $\text{Li}_{7-x-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.3-0.5$, $y=0.05-0.20$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660015.

Список литературы

1. Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L.S., Murugan R. // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 88. P. 325–411.
 2. Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M.O., Lu L. // J Power Sources. 2018. V. 389. P. 198–213.
 3. Li Y., Wang C.A., Xie H., Cheng J., Goodenough J.B. // Electrochem. Comm. 2011. V. 13. P. 1289–1292.
 4. Huang M., Shoji M., Shen Y., Nan C.W., Munakata H., Kanamura K. // J. Power Sources. 2014. V. 261. P. 206–211.
 5. Tsai C.L., Roddatis V., Chandran C. V., Ma Q., Uhlenbruck S. et. al. // ACS Appl. Mater. Inter. 2016. V. 8. P. 10617–10626.
- УДК 544.6.018.462.4