ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СТЕКЛА $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3\cdot 27\text{SiO}_2$ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Е.А. Ильина^{1*}, Н.С. Саетова¹, К.В. Дружинин^{1,2}¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия²УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: koksharova.zh@mail.ru

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 энергоёмкости 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. Одним из твердых электролитов, обладающих высокой литий-ионной проводимостью ($3,0\cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С) в сочетании с устойчивостью к металлическому литию, является соединение $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) [1]. LLZ обладает структурой граната и имеет две кристаллические модификации: кубическую [2] и тетрагональную [3]. Установлено, что проводимость кубического LLZ при комнатной температуре ~ на 2-3 порядка выше, чем тетрагонального, однако стабилизация кубической кубической фазы LLZ возможна только за счёт допирования данного соединения [4]. Тогда как тетрагональную модификацию достаточно легко синтезировать и ее электропроводность при 290 °С достигает $1,6\cdot 10^{-2}$ См/см [3].

В литературе описано использование спекающих добавок в виде стекол для уменьшения температуры и времени спекания и увеличения проводимости LLZ с кубической структурой [5, 6]. В данной работе в качестве спекающей добавки выбрано стекло системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Ранее было проведено систематическое исследование ряда стекол с различным содержанием оксида лития, по результатам которого был выбран состав $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ (LBS), обладающий проводимостью $3,6\cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре [7]. Целью данной работы являлось изучения влияния добавки стекла LBS на физико-химические свойства тетрагональной и кубической модификаций $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1,89}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{12}$ синтезировали цитрат-нитратным методом [8, 9]. По данным рентгено-фазового анализа (РФА), был получен однофазный продукт. Стекло $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ было получено традиционным способом закаливания расплава [7]. LLZ тетрагональной и кубической модификаций смешивали со стеклом LBS и гомогенизировали в планетарной мельнице FRITSCH с агатовыми шарами. Таблетки получали

прессованием порошкообразного материала при давлении 240 МПа, после чего их спекали в течение 1 часа при различных температурах 900 – 1150 °С.

В ходе работы были получены композиционные электролиты в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x$ масс.% стекла $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ($x = 1 - 10$) и $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1,89}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{12} - y$ масс.% стекла $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ($y = 1 - 10$). Методом РФА изучен их фазовый состав. Дифференциальная сканирующая калориметрия была использована для определения наличия стеклофазы в полученных образцах. Поверхность композитов была изучена с помощью растровой электронной микроскопии. Электропроводность измеряли методом электрохимического импеданса в интервале температур 25 – 250 °С на воздухе. В ходе работы была осуществлена проверка устойчивости к металлическому литию лучших составов в исследуемых системах, критерием устойчивости композита являлась стабильность его электрического сопротивления во времени.

Список литературы

1. Zeier W.G. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 16133–16138.
2. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7778–7781.
3. Awaka J., Kijima N., Hayakawa H., Akimoto J. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2046–2052.
4. Rangasamy E., Wolfenstine J., Sakamoto J. // Solid State Ionics. 2012. V.206. P. 28–32.
5. Janani N., Deviannapoorani C., Dhivya L., Murugan R. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 51228–51238.
6. Yang C., Yi-Qiu L., Xiang-Xin G. // Chin. Phys. B. 2013. V. 22. P. 0782011–0782015.
7. Saetova N.S., Raskovalov A.A., Antonov B.D., Yaroslavtseva T.V. et. al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 443. P. 75–81.
8. Il'ina E.A., Andreev O.L., Antonov B.D., Batalov N.N. // J. Power Sources. 2012. V. 201. P. 169–173.
9. Raskovalov A.A., Il'ina E.A., Antonov B.D. // J. Power Sources. 2013. V. 238. P. 48–52.