

УДК 541.135.4

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, КОНСОЛИДИРОВАННОГО МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Г.Б. Куншина^{1*}, И.В. Бочарова¹, О.О. Шичалин², А.А. Белов²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья - обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Мурманской обл., Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

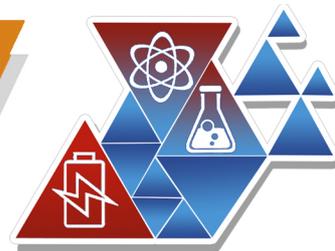
*e-mail: g.kunshina@ksc.ru

Материал литийпроводящего твердого электролита должен иметь высокую ионную проводимость и оптимальную механическую прочность, чтобы выполнять функции сепаратора (мембраны) в водных Li-воздушных батареях и препятствовать образованию трещин и росту дендритов в Li-ионных аккумуляторах [1].

Цель настоящей работы заключалась в изучении электрохимических, термических и механических свойств (модуль Юнга, микротвердость, трещиностойкость) керамического твердого электролита состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), консолидированного из монофазных порошков методом плазменно-искрового спекания.

Кристаллическую структуру образцов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu. Обработку данных методом Ритвельда выполняли с помощью ПО «SmartLab Studio II», входящего в комплект поставки дифрактометра Rigaku MiniFlex-600. Механические свойства изучали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нановердомера «NANOSKAN». Ионную проводимость керамики LATP исследовали методом спектроскопии электрохимического импеданса в ячейках с графитовыми электродами в диапазоне частот от 10 Гц до 2 МГц. Величину электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии с использованием потенциостата Р-8. Потенциал разложения LATP оценивали методом вольтамперометрии с линейной разверткой.

Монофазные хорошо окристаллизованные порошки твердого электролита состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) были получены из жидкофазного нитратно-пероксидного прекурсора. По данным ДТА кристаллизация LATP из раствора начинается при 600 °С [2]. Гранулометрический анализ пресс-порошков после спекания при 800 °С демонстрирует узкое распределение частиц по размерам в интервале 0,3–0,9 мкм с максимумом 0,5 мкм. Для монофазного порошка LATP после спекания при 800 °С в течение 2 ч был выполнен анализ по методу Ритвельда (рис. 1). Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм (WPPF) были рассчитаны параметры кристаллической решетки ромбоэдрического LATP со структурой NASICON с пространственной группой $R\bar{3}c$ ($a = b = 8,4965 \text{ \AA}$; $c =$



$20,8230 \text{ \AA}$ и $\alpha = \beta = 90,00^\circ$, $\gamma = 120,00^\circ$; $V = 1302 \text{ \AA}^3$), которые хорошо согласуются с литературными данными [3]. Значения параметров WPPF, обычно используемых для оценки качества подгонки профиля ($R_p = 9,38 \%$ и $R_{wp} = 12,37 \%$), подтверждают хорошее качество полученных результатов. Наличие единственной фазы ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$), обнаруженной в синтезированном LATP, можно объяснить однородным смешиванием компонентов раствора-прекурсора на молекулярном уровне.

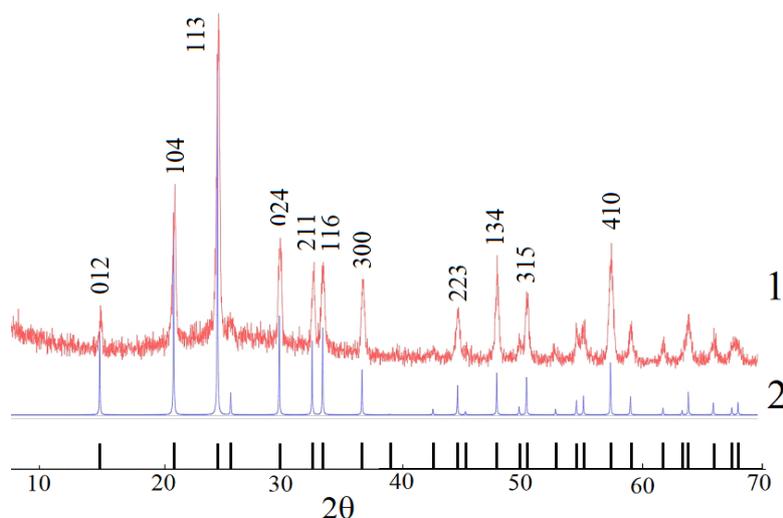


Рисунок 1. Анализ Ритвельда для порошка LATP: 1 – экспериментальная рентгенограмма, 2 – карточка ICDD 00-066-0872.

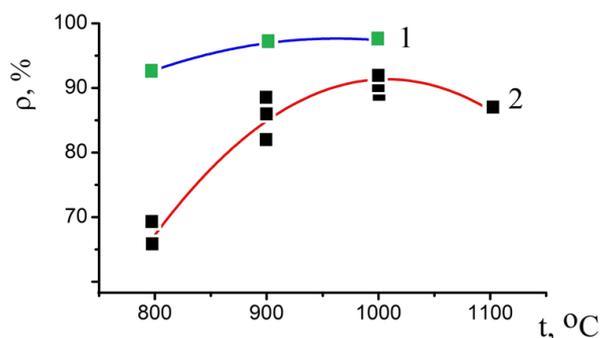
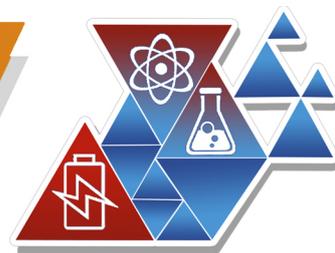


Рисунок 2. Зависимость плотности таблеток LATP от температуры спекания методом ИПС (1) и твердофазным спеканием (2)

Полученные порошки LATP использовали для приготовления образцов керамики методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке SPS-515S фирмы «Dr.Sinter·LAB™» (Япония). ИПС консолидацию порошков LATP проводили в диапазоне 800–1000 °C [4]. По данным ДТА никаких термических эф-



фектов, фазовых переходов и изменения массы не было обнаружено на термометрии керамики LATP вплоть до температуры плавления (~ 1380 °C). Фазовый состав керамики по результатам РФА после ИПС не изменился, дифракционные пики полностью соответствуют эталонному образцу $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$. Высокая относительная плотность керамики LATP (>92 %) достигается в результате ИПС консолидации порошков из разных партий одного состава при 800 °C в течение 5 мин и увеличивается до 97 – 98 % от теоретического значения ($\rho = 2,95$ г/см³) при повышении температуры до 900 – 1000 °C. Максимально достигнутые значения плотности LATP, определенной гидростатическим методом, составляли 98 % (рис. 2).

Микроструктуру керамики LATP изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Размеры зерен керамики LATP, полученной методом ИПС оценивали с помощью программы Scan Master для математической обработки СЭМ-изображений. Основную массу составляли зерна до 1.0 мкм, с элементами огранки, присущими ромбоэдрической сингонии, а средний размер зерен $\sim 0,6$ мкм. Критический размер зерна для образования микротрещин LATP, которые снижают ионную проводимость, согласно [5] составлял $\leq 1,6$ мкм.

На основе энергодисперсионного рентгеновского микроанализа было установлено равномерное распределение элементов (Ti, P, Al и O) по объему частиц, что предполагает однородный химический состав образца LATP в объеме и на границах зерен.

Таблица. Механические характеристики и проводимость керамики LATP.

LATP	ρ , %	Микротверд., Н, ГПа	Модуль Юнга, Е, ГПа	Трещиностойкость K_{IC} , МПа м ^{0.5}	σ , См·см ⁻¹
после ИПС 10 мин	95	$4,4 \pm 0,7$	411 ± 3	$1,2 \pm 0,1$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
+ отжиг 2 ч	90	$4,4 \pm 0,4$	276 ± 10	$1,1 \pm 0,2$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
после ТКТ 1 ч	91	$5,8 \pm 1,2$	$76,8 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,2$	$0,6 \cdot 10^{-4}$
после ТКТ 6 ч	91	$4,5 \pm 0,6$	$117,4 \pm 2,0$	$1,4 \pm 0,2$	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Результаты расчетов механических характеристик и измерения ионной проводимости σ образцов LATP, полученных методом ИПС и ТКТ (традиционной керамической технологии) показаны в таблице. Кратковременное ИПС (в течение 5–10 мин) обеспечивает консолидацию порошков и получение таблеток LATP с высокой плотностью, однако в этом случае формируются мелкодисперсные частицы и высок вклад зернограницного сопротивления в ионную проводимость керамики. Было установлено, что пост-отжиг после ИПС способствует росту зерен керамики, снижению зернограницного сопротивления, и, следовательно, повышению общей ионной проводимости LATP в 2 раза.



Список литературы

1. *Sun Y.* // *Nano Energy*. 2013. V. 2. Issue 5. P. 801-816.
2. *Куншина Г.Б., Громов О.Г., Локшин Э.П., Калинин В.Т.* // *Неорган. матер.* 2013. Т. 49. № 1. С. 59–64.
3. *Pogosova M.A., Krasnikova I.V., Sanin A.O., Lipovskikh S.A., Eliseev A.A., Sergeev A.V. and Stevenson K.J.* // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 3723–3732.
4. *Куншина Г.Б., Шичалин О.О., Белов А.А., Папынов Е.К., Бочарова И.В., Щербина О.Б.* // *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 3. С. 123–133.
5. *Jackman S.D. and Cutler R.A.* // *J. Power Sources*. 2012. V. 218. P. 65–72.