

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТОВ В ТВЕРДЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ПРИМЕРЕ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$**

© Е. А. Ильина, А. А. Расковалов, П. Ю. Шевелин, Н. Н. Баталов, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, koksharova.zh@mail.ru

Литиевые сложные оксиды на основе циркония, вольфрама, тантала и др. элементов зачастую содержат примесную фазу в виде карбоната лития [1,2]. С помощью рентгеннофазового анализа определить небольшое количество карбоната лития практически невозможно из-за низкой рассеивающей способности легких атомов. Оценить содержание Li_2CO_3 можно с помощью нейтронографии, однако, выполнение такого анализа – трудоёмкий и дорогостоящий процесс. Кроме того, количественный анализ с помощью дифракционных методов сопряжен с рядом трудностей. Поэтому актуально предложить более простой и надежный способ для определения содержания карбонатов в синтезированных твердых электролитах. Нами была отработана методика волюмометрического определения содержания карбонатов, которая затем была применена к синтезированному соединению $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ). Данное вещество является перспективным твердым электролитом для создания полностью твердофазного источника тока, так как обладает высокими значениями электропроводности и устойчивостью к металлическому литию [3].

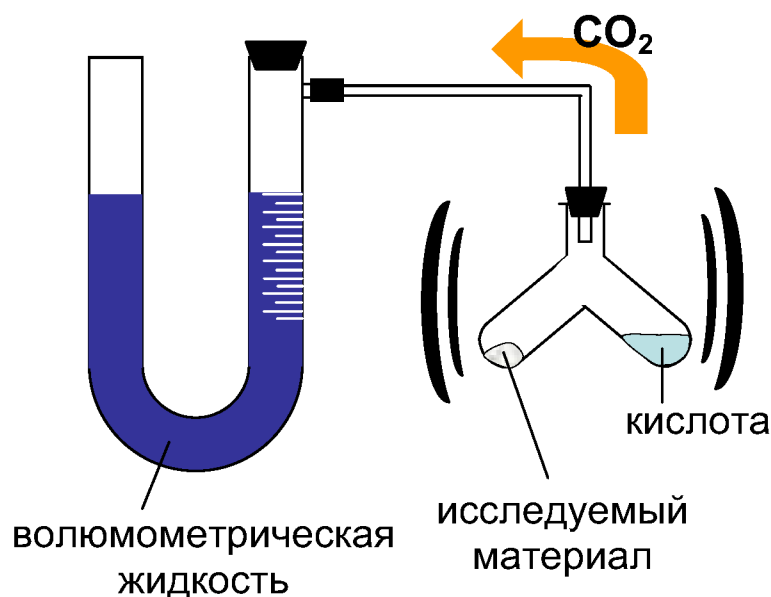


Рис. 1. Схема ячейки для определения объема углекислого газа, выделившегося в результате взаимодействия исследуемого электролита с кислотой

Волюмометрия, как методика химического анализа, основана на измерении объема выделившегося газа. Количество выделившегося углекислого газа в ходе реакции исследуемого материала с кислотой определяли в жидкостном волюметре (рис. 1). В качестве

волюмометрической жидкости использовали насыщенный водный раствор KCl, для предотвращения растворения CO₂ в воде.

Для определения количества газа согласно закону Авогадро необходимо привести объём выделившегося в ходе эксперимента газа к нормальным условиям. Для этого пользовались следующей формулой:

$$V_0 = \frac{V_T \cdot T_0 \cdot (P - \Delta - P_{\text{п}})}{P_0 \cdot T},$$

где V_0 – объём газа, приведенный к нормальным условиям; V_T – объём, выделившегося в ходе реакции газа; T – комнатная температура; T_0 – нормальная температура (0 °C); P_0 – нормальное давление (760 мм.рт.ст.); P – барометрическое давление; Δ – поправка к показаниям барометра; $P_{\text{п}}$ – давления паров над волюмометрической жидкостью при температуре T [4].

Методику отработывали на определенных навесках различных карбонатов: Li₂CO₃ (х.ч.), Na₂CO₃ (х.ч.) и K₂CO₃ (х.ч.), а также их смесях с инертным веществом (SiO₂). Для выделения углекислого газа образцы обрабатывали разбавленной соляной (1:10) или уксусной кислотой (1:10). Отношение экспериментально измеренного выделившегося количества CO₂ в ходе реакции к рассчитанному составило ~ 97.5 %.

Li₇La₃Zr₂O₁₂ был синтезирован по золь-гель методике. В качестве исходных материалов для синтеза использовали Li₂CO₃ (х.ч.), La₂O₃ (ч.д.а.) и подкисленный водный раствор ZrO(NO₃)₂ (х.ч.). Исходные реактивы растворяли в разбавленной азотной кислоте (о.с.ч.) и добавляли двукратный избыток лимонной кислоты. Полученный раствор выпаривали при 80 °C до образования геля, затем высушивали при ~ 200 °C. Порошок отжигали, ступенчато повышая температуру (700 °C – 2 ч; 800 °C – 2 ч; 900 °C – 1 ч). После каждого этапа синтеза реакцию смесь тщательно перетирали в агатовой ступке.

Был проведен эксперимент по определению доли карбоната лития в полученном соединении. Навески растворяли в разбавленной соляной кислоте (1:10), и фиксировали объём газа, выделившегося в ходе реакции. В ходе эксперимента было определено, что при синтезе в атмосфере воздуха твердый электролит Li₇La₃Zr₂O₁₂ содержит 1.32 ± 0.04 масс.% Li₂CO₃.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов». Проект номер 12-Т-3-1007.

Список литературы

1. Cussen E.J. // Chem. Commun. 2006. p. 412–413.
2. O’Callaghan M.P., Cussen E.J. // Solid State Sciences. 2008. V. 39. P. 390–395.
3. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7778–7781.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Изд-во «Химия». 1978. с. 392.