

Е. Д. Лялин<sup>1,2</sup>, Е. А. Ильина<sup>2</sup>, Б. Д. Антонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

<sup>2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

г. Екатеринбург

[efim.lyalin.2013@inbox.ru](mailto:efim.lyalin.2013@inbox.ru)

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ( $x=0.1-0.7$ )

*Твердые электролиты  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0.1-0.7$ ) были синтезированы с помощью золь-гель метода. Полученные соединения имеют кубическую структуру Ia-3d. В исследуемой системе наибольшей электропроводностью при 25 °С обладает твердый электролит  $\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ ,  $1.2 \cdot 10^{-4}$  См/см.*

*Ключевые слова: химический источник тока; литий-ионная проводимость; твердые электролиты; гранатоподобная структура; золь-гель синтез.*

E. D. Lyalin<sup>1,2</sup>, E. A. Il'ina<sup>2</sup>, B. D. Antonov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ural Federal University, Ekaterinburg

<sup>2</sup> Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg

## SOL-GEL SYNTHESIS OF $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ( $x=0.1-0.7$ ) SOLID ELECTROLYTES

*$\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0.1-0.7$ ) solid electrolytes have been synthesized by sol-gel method. The obtaining compounds have a cubic structure Ia-3d. The  $\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$  solid electrolyte has the highest total conductivity,  $1.2 \cdot 10^{-4}$  S/cm at 25 °C.*

*Keywords: power sources; lithium-ion conductivity; solid electrolytes; garnet-like structure; sol-gel synthesis.*

Твёрдые электролиты на основе соединения  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  имеют

гранатоподобную структуру и обладают высокими значениями литий-ионной проводимости  $\sim 10^{-4}$  См/см при 25 °С [1]. Кроме того, данное соединение является устойчивым в контакте с металлическим литием, что делает его перспективным твердым электролитом для литиевых источников тока. Стоит отметить, что  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  обладает двумя модификациями: тетрагональной и кубической. Проводимость тетрагональной модификации составляет  $\sim 10^{-6}$ – $10^{-7}$  См/см при комнатной температуре, в то время как высокопроводящая кубическая модификация обладает проводимостью  $\sim 10^{-4}$  См/см. С целью повышения литий-ионной проводимости  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  было проведено большое количество исследований по химическому замещению с использованием различных допантов [1]. Было показано, что подобные замещения ведут к резкому увеличению проводимости и стабилизации высокопроводящей кубической модификации. Одним из перспективных является замещение части  $\text{Zr}^{4+}$  на  $\text{Ta}^{5+}$ . Из литературных данных известно, что у разных авторов полученные значения проводимости соединения  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  примерно равны [1]. Так, например, в работе [2]  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , допированный Ta, имел общую проводимость в диапазоне от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $9 \cdot 10^{-4}$  См/см в зависимости от условий спекания. Керамика  $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), спеченная при 1230 °С в течение 1 ч, имеет самую высокую общую электропроводность  $6.0 \cdot 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре и самую низкую энергию активации 0.27 эВ [3]. Стоит отметить, что при спекании твердых электролитов в алундовых тиглях при высоких температурах в течение длительного времени выдержки, возможен неконтролируемый переход части алюминия в керамику, что в свою очередь может повлиять на общую проводимость конечного продукта. В литературе, для получения твердых электролитов на основе LLZ, используются разные методики синтеза, наиболее часто – твердофазный метод, в данной же работе рассматривается золь-гель метод синтеза, т. к. данная методика имеет ряд значительных преимуществ, таких как снижение времени спекания, температуры выдержки и размера керамических зёрен.

В качестве исходных реагентов для синтеза твердых электролитов  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  использовали лимонную кислоту (х.ч.), цирконил азотнокислый (ч.д.а.), оксид лантана (ч.д.а.), карбонат лития (ос.ч.) и оксид тантала (ос.ч.). В дистиллированной воде растворяли лимонную кислоту и цирконил азотнокислый, а в азотной кислоте (разбавленная 1:5) – оксид лантана и карбонат лития. Нерастворимый оксид тантала добавляли после смешения полученных ранее растворов. Полученную смесь выпаривали до гелеобразного состояния при температуре 80 °С в течение 7–8 ч. Затем нагревали до 200 °С для удаления соединений азота. Следующим этапом синтеза являлся ступенчатый отжиг при температурах 500, 700, 800, 900 °С, необходимый для удаления органических остатков и сажи. Полученный порошок прессовали в таблетки при давлении 240 МПа и отжигали при температуре 1150 °С в течение 1 ч на Pt подложке. Согласно данным РФА, синтезированные твердые электролиты имели кубическую структуру *Ia-3d*, рис. 1. При небольшом введении тантала наблюдалось появление дополнительных пиков, относящихся к  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ; интенсивность примесных пиков уменьшалась с ростом добавки Та. На рис. 2а представлены температурные зависимости электропроводности для исследуемых электролитов и энергия активации проводимости на рис. 2б.

Согласно представленным данным увеличение доли Та приводит к росту электропроводности, и наиболее высоким значением при комнатной температуре обладает состав с  $x=0.6$  –  $1.2 \cdot 10^{-4}$  См/см. Значения энергии активации для всех составов находятся в диапазоне от 35 до 50 кДж/моль. Наиболее низкое значение энергии активации ( $37.6 \pm 0.4$  кДж/моль) имеет состав  $x=0.6$ , что хорошо согласуется с данными по проводимости.

Применение золь-гель метода позволило получить твердые электролиты в системе  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0.1-0.7$ ) при конечной температуре отжига 1150 °С в течение 1 ч. Полученные твердые электролиты могут быть использованы в низкотемпературных литиевых и литий-ионных источниках тока.

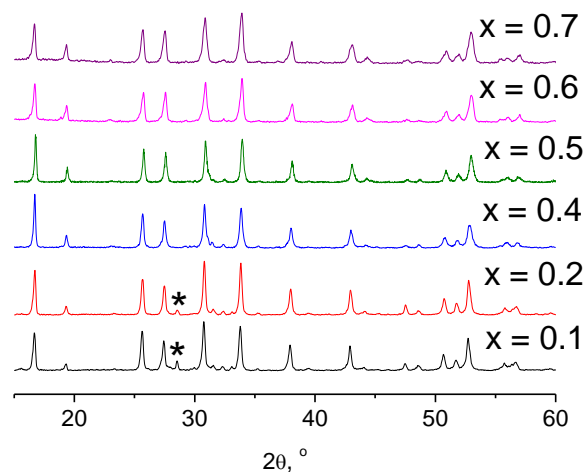


Рис. 1. Диффрактограммы твердых электролитов  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0.1-0.7$ ),  
\* –  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

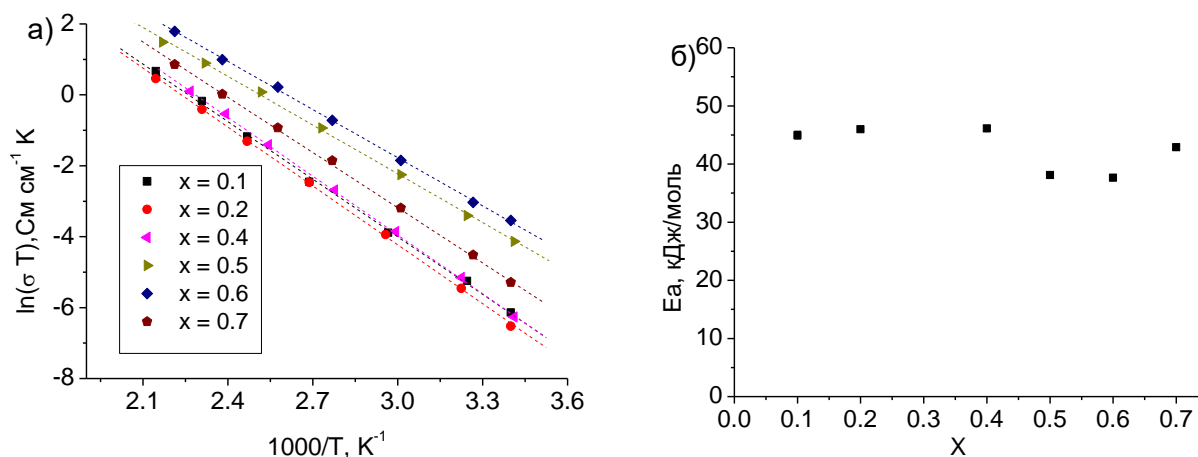


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости твердых электролитов  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  в координатах Аррениуса (а) и энергия активации электропроводности (б)

#### Список использованных источников

1. Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L. S., Murugan R. Lithium garnets: synthesis, structure,  $\text{Li}^+$  conductivity,  $\text{Li}^+$  dynamics and applications // Prog. Mater. Sci. 2017. Vol. 88. P. 325–411.
2. Gong Y., Liu Z.-G., Jin Y.-J., Ouyang J.-H., Chen L., Wang Y.-J. Effect of sintering process on the microstructure and ionic conductivity of  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  ceramics // Ceram. Int. 2019. Vol. 45, Iss. 15. P. 18439–18444. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.061>
3. El-Shinawi H., Cussen E. J., Corr S. A. Enhancement of the lithium ion conductivity of Ta-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  by incorporation of calcium // Dalton Trans. 2017. Vol. 46, Iss. 29. P. 9415–9419. DOI: 10.1039/c7dt01573a