

Б.О.Ліньова, С.Д.Кобилянська, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ НАНОЧАСТОК ЦИРКОНАТУ ЛАНТАНУ-ЛІТІЮ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ЗІ СТРУКТУРОЮ ГРАНАТУ МЕТОДОМ ПЕЧІНІ

Методом Печіні синтезовано систему $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату. Виявлено, що процес кристалізації структури гранату є багатостадійним і супроводжується утворенням додаткових фаз, наявність яких приводить до збільшення розмірів зерна у системі $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ під час термообробки. Розмір зерен (d) становить приблизно 10—20 нм. Встановлено, що під час термообробки при 800 °С $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ проявляє кубічну модифікацію, а при 900 °С розкладається з утворенням $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Ключові слова: іонний провідник, цирконат лантану-літію, метод Печіні, кубічна ґратка.

ВСТУП. Упродовж останніх десятиріч літєві акумулятори стали важливим компонентом ряду портативних електронних пристроїв, а саме, мобільних телефонів, ноутбуків, гібридних транспортних засобів, мініатюрних імплантатів. На сьогодні твердотільні літєві батареї, на відміну від полімерних чи рідинних, викликають інтерес через широкий діапазон робочих температур, безпечність під час експлуатації та низьку токсичність. Більшість твердих електролітів характеризуються низькою провідністю. Проте відомі тверді іонні електроліти з високою іонною провідністю при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) — титанати лантану-літію $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x-1.3-2x}\text{TiO}_3$ зі структурою дефектного перовськіту [1–3], фосфати титану-алюмінію-літію $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON [4, 5] та мало вивчені цирконати лантану-літію $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату.

Протягом останніх декількох років значну увагу було зосереджено на дослідженні літєвих іонних провідників зі структурою гранатів — $\text{A}_3\text{B}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$, де тетраедри DO_4 і октаедри BO_6 з'єднані між собою [6–8]. У загальній формулі $\text{A}_3\text{B}_2\text{D}_3\text{O}_{12}$ при збільшенні кількості іонів літію в формульній одиниці до п'яти, наприклад, у $\text{Li}_5\text{La}_3\text{B}'_2\text{O}_{12}$ ($\text{B}' = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Na}, \text{Ta}$), іонна провідність зростає на три порядки [9]. У цій же структурі іон La^{3+} може бути заміщений елементами II групи, що підвищує іонну провідність до $4 \cdot 10^{-5} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [10]. Існує також можливість збільшення вмісту Li^+ у формульній одиниці до 7 (у $\text{Li}_7\text{La}_3\text{B}''_2\text{O}_{12}$ ($\text{B}'' = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$)). Найвища іонна провідність серед сполук зі структурою гранату була

отримана для кубічного $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) ($\sigma \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при кімнатній температурі) [11]. У той же час тетрагональний $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ характеризується значно меншою провідністю. Крім того, LLZO показує хорошу термічну стабільність у контакті з металічним літєм [12], повітрям і вологою [13], додатково демонструючи свій потенціал в якості матеріалу для майбутніх літєвих іонних акумуляторів. Через це велика частина сучасних досліджень твердотільних електролітів спрямована на вивчення матеріалів зі структурою кубічного гранату.

Для електролітних та електродних матеріалів важливим є отримання їх у вигляді нанорозмірних часток, що сприяє кращій дифузії іонів літію, і, відповідно, — вищій провідності. Часто наночастки синтезують золь-гель методом, який дозволяє гомогенізувати суміш на молекулярному рівні та знизити температури синтезу. В літературі повідомляється про можливість синтезу цирконату лантану-літію $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату золь-гель методом [10], але при цьому використовуються досить дорогі та нестабільні алкоксиди металів. Метод Печіні [13, 14] дає змогу синтезувати нанорозмірні літєвипровідні матеріали, а також є простішим та дешевшим, оскільки в якості вихідних реагентів застосовують нітрати металів. Тому метою даної роботи є синтез нанорозмірних часток $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату методом Печіні та дослідження їх структурних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Синтез порошкових прекурсорів проводили методом Печіні. В якості вихідних реаген-

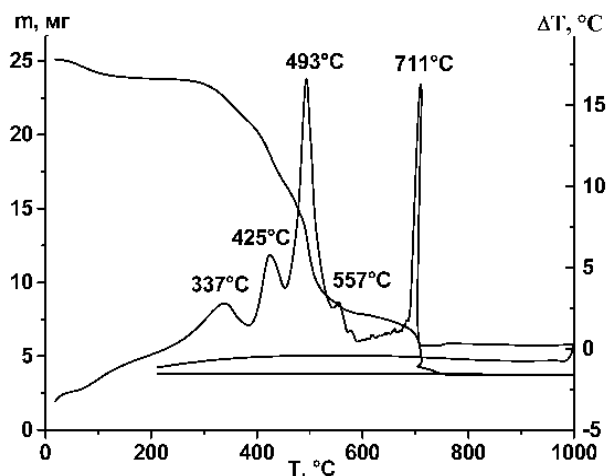


Рис. 1. Результати ДТА системи $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, синтезованої методом Печіні.

тів використовували карбонат літію Li_2CO_3 (ос. ч.), оксид лантану La_2O_3 (ос.ч.), висушені при 350, 850 °С, відповідно, та ізопропоксид цирконію $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$. Як органічний комплексоутворюючий агент було взято лимонну кислоту, гелеутворювач — етиленгліколь. Дані реагенти були використані у молярному співвідношенні 7.7:3:2. Li_2CO_3 і La_2O_3 розчиняли в розведений HNO_3 і $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$ — в етанолі. Обидва розчини змішували з додаванням лимонної кислоти і етиленгліколю. Отриманий розчин інтенсивно перемішували при нагріванні до температури 75 °С протягом 3 год. Потім розчинник повільно випаровували при 150 °С. Жовтуваті прозорі гелі висушували і розкладали при 300 °С упродовж 24 год з одержанням високореакційного коричневого порошку прекурсору. Продукт подрібнювали і прожарювали 2 год при 500–900 °С.

Термічний аналіз здійснювали на обладнанні TGDТА 92 Setaram, швидкість нагрівання — 5 °С хв^{-1} . Фазовий склад отриманих продуктів визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, CuK_α -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^\circ$; час експозиції кожної точки складав б с). Напруга на рентгеновській трубці становила 40 кВ, сила струму — 18 мА, середня швидкість — 10^4 імпульсів/с; швидкість обертання гоніометра — $0.5^\circ/\text{хв}$. Як зовнішні стандарти використовували SiO_2 (стандарт 2 θ) і Nist SRM1976- Al_2O_3 (сертифікований стандарт інтенсивності). Відносна похибка при розрахун-

ку імпульсів рентгеновського випромінювання не перевищувала 0.5 % (у межах допустимих норм, які пред'являються до приладу по експлуатаційній документації).

Результати диференційно-термічного аналізу порошку прекурсору LLZO представлені на рис. 1. На термогравіметричній кривій (ТГ) спостерігаються три області втрати маси в інтервалі температур 20–100, 290–560 та 693–715 °С. Втрату ваги у першій області при відносно низьких температурах від 20 до 100 °С можна пояснити випаровуванням з гелю води та органічних розчинників. У другій області (290–560 °С) втрата ваги відбувається у три етапи і супроводжується п'ятьма різними екзотермічними ефектами при 337, 425, 493, 557 °С відповідно. Екзотермічні піки при 337 і 425 °С, які супроводжуються втратою ваги (приблизно 28 %), пов'язані з розкладанням та окисненням двох типів лінійних полімерів, що утворюються при взаємодії лимонної кислоти з етиленгліколем [15]. Втрати ваги, які починаються в інтервалі температур 470–520 °С і відповідають екзотермічному піку при 493 °С, обумовлені деградацією та окисненням залишків органічних сполук [16]. Третій етап втрати ваги, що пов'язаний з незначним екзотермічним піком при 557 °С, можна пояснити утворенням проміжної сполуки Li_7LaO_5 .

Втрата ваги у діапазоні температур 693–715 °С характеризується сильним піком при 711 °С, який виник внаслідок утворення $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, що

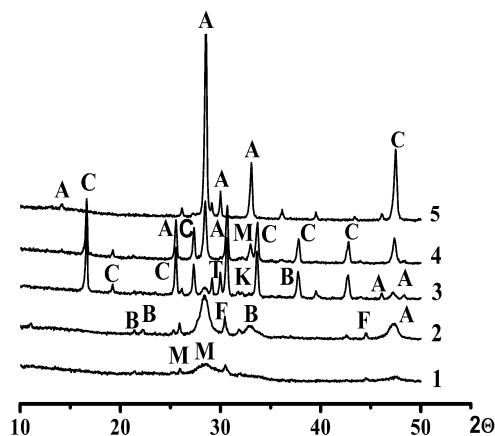
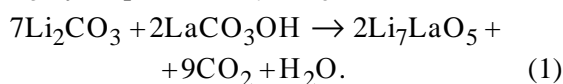


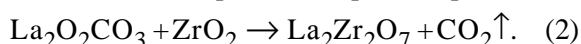
Рис. 2. Результати рентгенофазового аналізу системи $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ зі структурою гранату LLZO, спеченого при: 1 — 500, 2 — 600, 3 — 700, 4 — 800, 5 — 900 °С. А — $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; В — Li_2CO_3 ; F — LaCO_3OH ; D — $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; M — ZrO_2 ; C — кубічна модифікація системи $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

також підтверджується результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2). На рисунку наведено дані рентгенофазового аналізу системи $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ після термообробки при температурах від 500 до 900 °С. Як видно, в температурному інтервалі 500–700 °С система є багатофазною, оскільки наявні піки інших фаз $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2CO_3 , LaCO_3OH , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, ZrO_2 . Кристалізація фази зі структурою кубічного гранату $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ відбувається при 800 °С та є багатостадійним (через утворення ряду проміжних сполук) процесом.

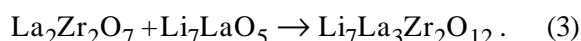
У результаті розкладу полімерних комплексів лантану і літію з лимонною кислотою при 300–500 °С утворюється лантан гідроксикарбонат LaCO_3OH , літій карбонат Li_2CO_3 та цирконій оксид ZrO_2 (рис. 2, крива 1). При температурі 600 °С частина отриманого лантану гідроксикарбонату LaCO_3OH реагує з літій карбонатом Li_2CO_3 з утворенням Li_7LaO_5 [17]:



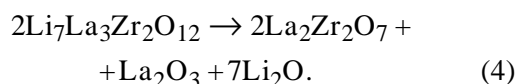
Решта лантану оксокарбонату взаємодіє з цирконій оксидом при 700 °С (рис. 2, крива 3):



Взаємодія одержаного лантан цирконату $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ та літій–лантан оксиду Li_7LaO_5 при 800 °С приводить до формування цирконату лантану–літію $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, що характеризується кубічною сингонією (рис. 2, крива 4):



Однак при подальшому нагріванні отриманого гранату $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ до 900 °С відбувається випаровування літій оксиду та утворення сполуки $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 2, крива 5):



Аналіз мікроструктури показав, що для порошоків LLZO термообробка при 500–700 °С впливає на середній розмір часток. При збільшенні температури розміри часток зростають від 10 до 20 нм (рис. 3). Присутність значної кількості проміжних фаз при синтезі, очевидно, сповільнює одержання однофазного продукту та зумовлює ріст зерен у процесі термічної обробки LLZO. З рис. 3, а, б видно, що за рахунок неповного вигорання органічних компонентів, які бу-

ли взяті під час синтезу, з порошку утворюються групи агломератів. Збільшення температури до 650–700 °С (рис. 3, в, г) викликає цілковите вигорання органічних компонентів і утворення наночасток з розмірами 10–20 нм.

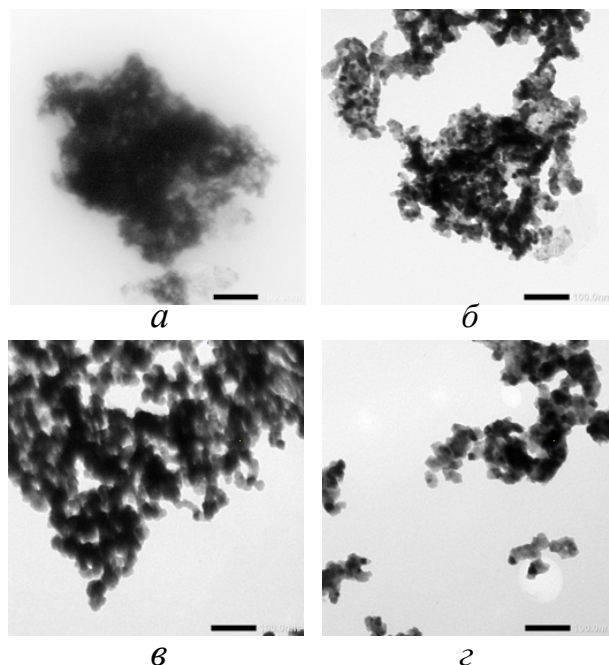


Рис. 3. Мікрофотографії порошоків LLZO після термічної обробки при 500 (а), 600 (б), 650 (в), 700 °С (г).

Мікрофотографії зроблені з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа SELMI ПЕМ-125К на вольфрамовому катоді з робочою прискорюючою напругою 100 кВ.

ВИСНОВКИ. Показано можливість синтезу наночасток літійвмісного цирконату лантану зі структурою гранату методом Печіні з використанням в якості вихідних реагентів нітратів та алкоксиду металу. Формування цирконату лантану–літію є багатостадійним процесом і супроводжується утворенням додаткових фаз, що спричиняє ріст зерен при термообробці. Отримані при 800 °С наночастки характеризуються середнім розміром $d \sim 10\text{--}20$ нм та кристалізуються в кубічну сингонію.

РЕЗЮМЕ. Методом Печіні синтезована система $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ со структурою граната. Обнаружено, что процесс кристаллизации структуры граната является многостадийным и сопровождается образованием дополнительных фаз, наличие которых приво-

дит к увеличению размеров зерна в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ при термообработке. Размер зерен (d) составляет приблизительно 10–20 нм. Установлено, что при термообработке при 800 °С $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ проявляет кубическую модификацию, а при 900 °С разлагается с образованием $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Ключевые слова: ионный проводник, цирконат лантана-лития, метод Печини, кубическая решетка.

SUMMARY. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ system has garnet-type structure and was synthesized by Pechini method. It is found that process of crystallizing of garnet-type structure $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ passes many stages and accompanied by the formation of other phases. Availability of these phases lead for an increasing of grain size in the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ system at heat treatment. Size of grain is in the range of $d \sim 10\text{--}20$ nm. It is established that $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ system crystallizes at heat treatment at 800 °С and has cubic modification.

Keywords: ionic conductor, lithium-lanthanum zirconate, Pechini method, cubic lattice.

ЛІТЕРАТУРА

1. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорган. материалы. -1987. -**23**. -С. 470—472.
2. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горни-

ков Ю.И. // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.

3. Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al. // The Institute laue Langevin Annual Report. -2002. -P. 34—35.
4. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al. // Solid State Ionics. -1990. -**40-41**, № 1. -P. 38—42.
5. Arbi K., Rojo J.M., Sanz J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2007. -**27**. -P. 15—42.
6. Thangadurai V., Weppner W. // J. Solid State Chem. -2005. -**179**. -P. 974—984.
7. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. // Angew Chem. -2007. -**119**. -P. 7925—7928.
8. Murugan R., Weppner W., Schmid-Beurmann P. et al. // Materials Sci. Eng. -2007. -**143**. -P. 14—20.
9. Kokal I., Somer M., Notten P. et al. // Solid State Ionics. -2011. -**185**. -P. 42—46.
10. Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T. // J. Power Sourc. -2011. -**196**. -P. 3342—3345.
11. Randy J., Mayuni K., Masanobu N., Toshihiro K. // Chem. Materials. -2013. -**25**. -P. 425—430.
12. Shufeng S., Bingong Y., Feng Z. et al. // Solid State Ionics. -2014. -**268**. -P. 135—139.
13. Tai L.W., Lessing P.A. // J. Materials Res. -1992. -**7**. -P. 502—510.
14. Tai L.W., Lessing P.A. // Ibid. -1992. -**7**. -P. 511—519.
15. Kakihana M. // J. Sol-gel Sci. Technol. -1996. -**6**. -P. 7—55.
16. Junji A., Kijima N., Hayakawa H., Akimoto J. // J. Solid State Chem. -2009. -**182**. -P. 2046—2052.
17. Deviannapoorani C. // Solid State Ionics. -2015. -**7**. -P. 32—40.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 30.11.2015