



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 544.6.018

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_312-17

Ильина Е.А. *, Шевелин П.Ю., Расковалов А.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург, Российская Федерация
*E-mail: koksharova.zh@mail.ru

Токи обмена на границе $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

В ходе работы по цитрат-нитратной технологии был получен твердый электролит $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ тетрагональной модификации. Однофазность полученного соединения подтверждена методом рентгенофазового анализа. Компактные образцы были получены с помощью гидростатического прессования при давлении 500 МПа и последующим отжигом при 1180 °С в течение 1 часа. Отсутствие сквозной пористости в полученных образцах установлено с помощью керосина при комнатной температуре. Для определения токов обмена на границе $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ была собрана симметричная электрохимическая ячейка с обратимыми литиевыми электродами. С помощью линейной развертки потенциала были получены поляризационные кривые для исследуемой ячейки. Внешний вид полученных кривых близок к тафелевской зависимости, на основании этого предположено, что лимитирующая стадия протекания электрического тока в системе $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} | \text{Li}$ относится к процессу переноса лития на границе. Из полученных поляризационных кривых рассчитаны токи обмена для границы $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. При температуре выше 400 °С плотности токов обмена превышают значение 30 мА/см². Полученные значения плотностей тока достаточны для практического применения твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, как в первичных, так и вторичных источниках тока с литиевым анодом.

Ключевые слова: твердый электролит; $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; токи обмена; источник тока.

Ильина Е.А., Шевелин П.Ю., Расковалов А.А.

Ресей ғылым академиясының Урал бөлімінің жоғары
температуралы электрохимия институты, Екатеринбург қ.,
Ресей Федерациясы

$\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ шегіндегі алмасу токтары

Жұмыс барысында цитрат-нитратты технологиясы бойынша тетрагональды модификациялы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ қатты электролиті алынды. Алынған қосылыстың бір фазалығы рентгенофазалық талдау әдісімен расталды. 500 МПа қысыммен гидростатистикалық қысу кезінде және одан кейін 1180 °С 1 сағат бойы күйдіру көмегімен компактты үлгілер алынды. Алынған үлгілердегі өтпелі кеуектіліктің болмауы керосин көмегімен бөлме температурасында дәлелденді. $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ шекарасындағы алмасу токтарын анықтау үшін қайтымды литийлі электродтары бар симметриялық электрохимиялық ұяшық жиналынды. Потенциалдың сызықтық ұңғу көмегімен зерттелінетін

ұяшық үшін поляризациялық қисықтар алынды. Алынған қисықтардың сыртқы көрінісі тафелевтік тәуелділікке жақын, осының негізінде $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ жүйесіндегі электр тогының өтуінің шектеуші сатысы шекарадан литийді тасымалдау процесі болатыны ұсынылды. Алынған поляризациялық қисықтардан $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ шекарасы үшін алмасу токтары есептелді. 400°C жоғары температура кезінде алмасу тогының тығыздығы 30 mA/cm^2 мәнінен артады. Алынған ток тығыздықтарының мәндері $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ қатты электролитін литийлі аноды бар біріншілікті де және екіншілікті де ток көздерінде тәжірибелік қолдануға болатыны көрсетті.

Түйін сөздер: қатты электролит; $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; алмасу токтары; ток көзі.

Irina E.A., Shevelin P.Yu., Raskovalov A.A.

Institute of high-temperature electrochemistry of Ural branch of Russian academy of science,
Ekaterinburg, Russian Federation

Exchange current densities at $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ interface

Solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ was synthesized by a citrate-nitrate technique. Single-phase of the synthesized compound was established by X-ray diffraction method. The pellets of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ were hydrostatically pressed at 500 MPa and annealed at 1180°C for 1 h. Absence of through porosity in the obtained samples was confirmed by a kerosene technique at room temperature. Symmetrical electrochemical cell with reversible lithium electrodes was assembled to determine the current exchange densities at $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ interface. Polarization curves were obtained by the linear potential sweep for the studied cell. The form of the obtained curves is close to the Tafel form. Therefore, it was concluded that a rate-determining step in the system $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} | \text{Li}$ refers to the process of lithium transfer at the interface. From the obtained polarization curves, exchange current densities reach values of 30 mA/cm^2 at temperatures above 400°C . The obtained values of the current densities are sufficient for practical application of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as solid electrolyte in primary and secondary lithium current sources.

Keywords: solid electrolyte; $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; exchange currents; power source.

Введение

Цирконат лантана-лития $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) является одним из самых высокопроводящих твердых электролитов среди литий-ионных проводников со структурой граната. Кроме того, согласно работе Муругана [1], данное соединение устойчиво к восстанавливающему действию металлического лития. Сочетание высокой электропроводности и устойчивости к литию делают LLZ уникальным твердым электролитом, перспективным для создания литиевых химических источников тока [1,2]. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ обладает кубической и тетрагональной структурными модификациями. При комнатной температуре электропроводность керамики из кубического LLZ достигает значений порядка 10^{-4} См/см [2]. Проводимость тетрагональной модификации при данной температуре существенно ниже [3], но уже при 300°C и выше электропроводности обеих структурных форм становятся сопоставимы [4]. Кроме того, стабилизация кубического LLZ без допирующих добавок практически невозможна [5,6], тогда как тетрагональная модифи-

кация может быть легко синтезирована. Таким образом, в области средних температур использование тетрагонального LLZ в качестве твердого электролита для литиевого химического источника тока вполне оправдано и перспективно. Целью данной работы является исследование поведения керамики на основе тетрагонального $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ в электрохимической ячейке с обратимым электродами (металлическим литием) для оценки электрохимических характеристик этого материала.

Эксперимент

Реактивы и оборудование. Li_2CO_3 (осч), La_2O_3 (чда), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (хч), HNO_3 (осч), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (хч), дифрактометр Rigaku с Cu K_α -излучением, интервал $2\theta = 10-70^\circ$, модульная электрохимическая станция AutoLab 302N.

Методика синтеза. В качестве исходных материалов для синтеза LLZ цитрат-нитратным методом использовали Li_2CO_3 (осч), La_2O_3 (чда) и подкисленный водный раствор $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (хч).

Исходные реактивы растворяли в разбавленной азотной кислоте (осч) и добавляли двукратный избыток лимонной кислоты. Полученный раствор выпаривали при 80 °С до образования прозрачного геля. Образовавшийся гель высушивали и отжигали при ~ 200 °С. Последующие этапы синтеза проводили в алундовом тигле, поэтапно повышая температуру до 900 °С в течение 2 ч. Выдержка при конечной температуре составила 1 ч. После каждого этапа синтеза реакционную смесь тщательно перетирали в агатовой ступке. Полученный порошок гидростатически спрессовали при давлении 500 МПа и спекали при 1180 °С в течение 1 ч для получения компактных образцов.

Определение сквозной пористости керамики. Наличие сквозной пористости в исследуемых керамических образцах LLZ определяли по намоканию в керосине при комнатной температуре. С этой целью на поверхность образца, массой порядка 0,5 г с толщиной ~ 1 мм, наносили каплю керосина. По истечении 10 мин лист промокательной бумаги, находящийся под образцом, оставался сухим, что свидетельствует об отсутствии сквозной пористости. Опыт проведен в нескольких параллелях.

Методика определения токов обмена. Методом циклической линейной развертки потенциала (скорость 0,1 мВ/с, 3 цикла) были получены вольтамперные характеристики в двухэлектродной симметричной ячейке Li⁰ | LLZ | Li⁰. Перед съемкой вольтамперных характеристик для каждой температуры методом разрыва цепи было измерено сопротивление электролита, которое аппаратно вычиталось из снятых кривых. При измерении с обратимыми литиевыми электродами использовали герметичную ячейку с атмосферой осушенного Ar. Была проведена серия измерений в диапазоне температур 25 – 475 °С с шагом 50 °С. Обработку полученного экспериментального материала проводили с применением программы NOVA 1.8, входящей в программный пакет электрохимического комплекса AutoLab.

Результаты и обсуждение

Идентификацию синтезированного соединения осуществляли путём сравнения дифрактограмм с базой данных PDF-2 и литературными данными [1,2]. Из рисунка 1 видно, что получен Li₇La₃Zr₂O₁₂ тетрагональной модификации, посторонних фаз не наблюдается.

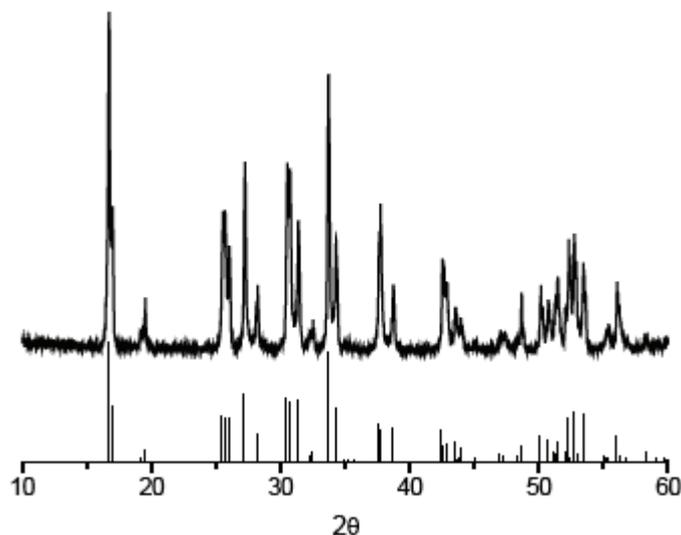


Рисунок 1 – Дифрактограмма и штрих-дифрактограмма Li₇La₃Zr₂O₁₂

Полученные поляризационные кривые представлены на рисунках 2 (сопоставление нескольких кривых для разных температур) и 3

(общий вид кривой). Как видно из рисунка 2, перенапряжение при одних и тех же плотностях тока существенно уменьшается с увеличением

температуры. Наиболее вероятными причинами экспоненциального роста на зависимостях плотности тока от перенапряжения (рисунок 3) могут являться либо активационные затруднения [7], либо деградация твердого электролита под действием внешнего электрического поля. Однако в течение всех трех циклов отклонения поляризационных кривых друг от друга не превышали

3 %, кроме того, рентгенофазовый анализ образцов, проведенный после измерений, не показал наличия других фаз. На основании этого можно было предположить, что образец в процессе электрохимических измерений не претерпевал каких-либо изменений. Из этого можно сделать вывод, что лимитирующая стадия относится к кинетическому процессу на границе $\text{Li} | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$:

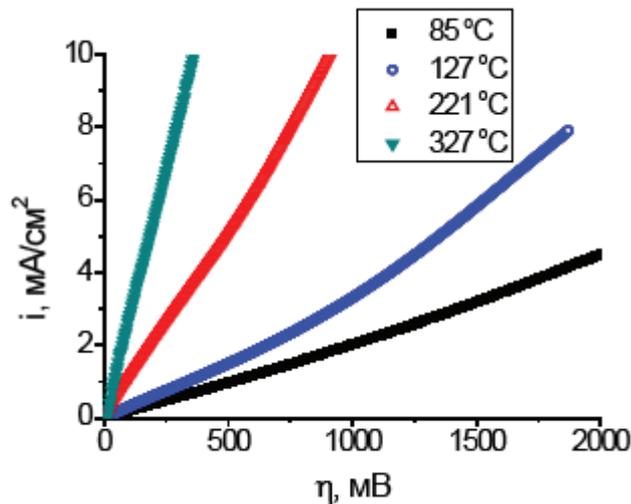


Рисунок 2 – Поляризационные кривые на границе $\text{Li} | \text{LLZ}$ при различных температурах

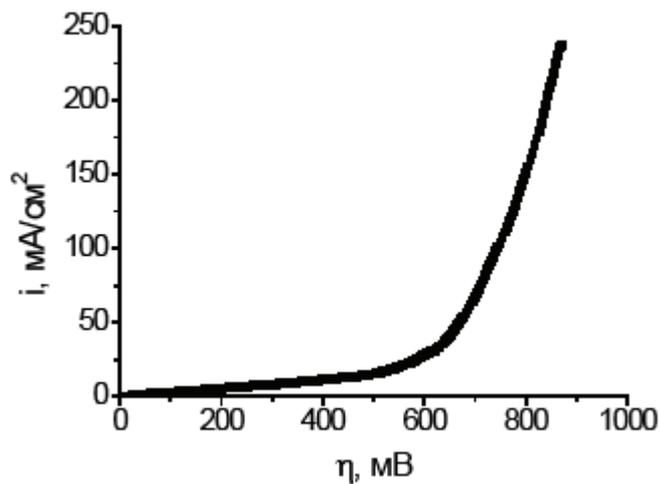


Рисунок 3 – Полный вид поляризационной кривой на границе $\text{Li} | \text{LLZ}$ при 327 °C

Полное поляризационное сопротивление ячейки Li⁰ | LLZ | Li⁰ определяли по данным циклической вольтамперометрии из наклона на-

чального линейного участка поляризационной кривой с помощью формулы [2]:

$$i = i_0 \frac{RT\eta}{nF}, \quad (2)$$

где i – ток; i_0 – ток обмена; R – газовая постоянная; T – температура; η – перенапряжение; n – количество электронов, участвующих в ходе

реакции (1); F – постоянная Фарадея. Выразив i_0 через тангенс угла наклона наблюдаемой кривой, получаем:

$$i_0 = \operatorname{tg}\alpha \frac{nF}{RT} \quad (3)$$

где $\operatorname{tg}\alpha$ – тангенс угла наклона начального ли-

нейного участка поляризационной кривой.

Из полученных кривых по уравнению (3) рассчитывали токи обмена для границы Li | LLZ. Поскольку ячейка симметрична, рассчитанную величину токов обмена умножали на 2. На рисунке 4 приведена зависимость плотности токов обмена на границе Li | LLZ от температуры в аррениусовских координатах. Прямолинейный вид аррениусовской зависимости свидетельствует о том, что механизм электродной реакции не претерпевает каких-либо изменений в исследуемом температурном интервале. Расчёт

энергии активации в данном случае нецелесообразен, поскольку она включает в себя разнообразные процессы, разделить которые в рамках данного исследования не представляется возможным. Одним из путей решения этой проблемы является использование метода импедансной спектроскопии [9], который позволил бы определить значения плотности токов обмена, непосредственно связанных с электродной реакцией (1). Такие исследования планируются в дальнейшем.

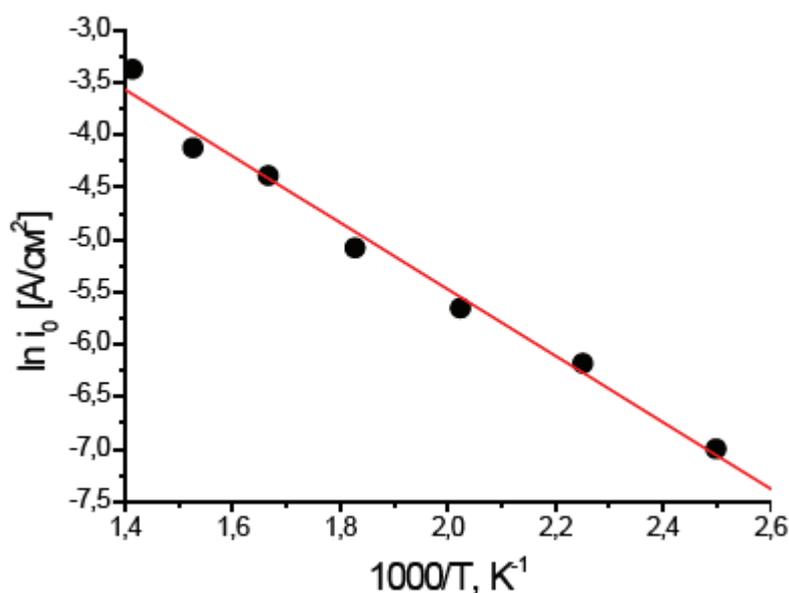


Рисунок 4 – Зависимость плотности тока обмена на границе Li | LLZ от температуры

Заключение

Синтезирован твердый электролит $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ тетрагональной модификации. Методом гидростатического прессования изготовлен компактный образец керамики LLZ без сквозной пористости для электрохимических измерений. Методом циклической вольтамперометрии была определена электрохимическая активность на границе $\text{Li} | \text{LLZ}$. Установлено, что с повышением температуры плотность тока обмена растёт

и при температуре выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ превышает значение 30 mA/cm^2 . Такие величины плотностей тока достаточны для практического применения твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ как в первичных, так и вторичных источниках тока с литиевым анодом.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН (проект № 12-Т-3-1007).

Литература

- 1 Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol.46. – P.7778-7781.
- 2 Kotobuki M., Munakata H., Kanamura K., Sato Y. Compatibility of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte to all-solid-state battery using Li metal anode // *Journal of Electrochemical Society*. – 2010. – Vol.157. – P.A1076-A1079.
- 3 Awaka J., Kijima N., Hayaka H. Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-related type structure // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – Vol.182. – P.2046-2052.
- 4 Илина Е.А., Андреев О.Л., Антонов В.Д., Баталов Н.Н. Morphology and transport properties of the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by the solid-state and citrate-nitrate methods // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol.201. – P.169-173.
- 5 Adams S., Rao R.P. Ion transport and phase transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$, $x = 0, 0,25$) // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol.22. – P.1426-1434.
- 6 Li Y., Han J., Wang C. Ionic distribution and conductivity in lithium garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol.209. – P.278-281.
- 7 Дамаскин Б.Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. – Москва: Изд-во МГУ, 1965. – 105 с.
- 8 Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Second ed. – New York: Wiley, 2001. – 833 p.
- 9 Sluyters J.H. On the impedance of galvanic cells. Theory // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1960. – Vol.79. – P.1092-1100.

References

- 1 Murugan R, Thangadurai V, Weppner W (2007) *Angew Chem Int Edit* 46:7778-7781.
- 2 Kotobuki M, Munakata H, Kanamura K, Sato Y (2010) *J Electrochem Soc* 157:A1076-A1079.
- 3 Awaka J, Kijima N, Hayaka H (2009) *J Solid State Chem* 182:2046-2052.
- 4 Илина ЕА, Андреев ОЛ, Антонов ВД, Баталов НН (2012) *J Power Sources* 201:169-173.
- 5 Adams S, Rao RP (2012) *J Mater Chem* 22:1426-1434.
- 6 Li Y, Han J, Wang C (2012) *J Power Sources* 209:278-281.
- 7 Damaskin BB (1965) Principles of modern methods of study of electrochemical reactions. [Printsipy sovremennyh metodov izucheniya elektrohimiicheskikh reaktsiy]. Publishing House of MSU, Moscow, Russia.
- 8 Bard AJ, Faulkner LR (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Second Ed. Wiley, New York, USA.
- 9 Sluyters JH (1960) *Recl Trav Chim Pay-B* 79:1092-1100.