УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИИ

На правах рукописи

Ильина Евгения Алексеевна

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

1.4.6. Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Екатеринбург – 2025

Оглавление

Введение 6

Глава 1. Материалы для полностью твердотельных литиевых источников тока. Литературный обзор 26

1.1. Литий-проводящие твердые электролиты 26

1.1.1. Стабилизация кубической модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 30

1.1.1.1. Допирование по различным подрешеткам 31

1.1.1.2. Допирование по нескольким подрешеткам $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 38

1.1.2. Композиционные твердые электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 42

1.3. Анодные материалы и проблемы формирования границы анод │ твердый электролит 52

1.3.1. Переход к композиционным твердым электролитам 54

1.3.2. Использование металлических сплавов на основе лития 55

1.3.3. Использование буферных слоев 57

1.4. Катодные материалы и проблемы формирования границы катод │ твердый электролит 62

1.5. Выбор объектов исследования, постановка цели и задач 70

Глава 2. Методическая часть 75

2.1. Методы синтеза 75

2.1.1. Твердофазный синтез 75

2.1.2. Цитрат-нитратный синтез (золь-гель метод) 75

2.1.3. Получение композиционных твердых электролитов 76

2.1.4. Li-In сплав 77

2.1.5. Композиционные катодные материалы 78

2.2. Методы аттестации материалов 80

2.2.1. Рентгенофазовый анализ 80

2.2.2. Рамановская спектроскопия 80

2.2.3. Нейтронографический анализ 80

2.2.4. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой 81

2.2.5. Анализ гранулометрического состава 81

2.2.6. Волюмометрические измерения 81
2.2.7. Оптическая и растровая электронная микроскопия 82
2.2.8. Атомная силовая микроскопия 83
2.2.9. Оптическая дилатометрия 83
2.2.10. Термический анализ 83
2.2.11. Калориметрические измерения 84
2.3. Электрохимические методы исследования 85
2.3.1. Метод электрохимической импедансной спектроскопии 85
2.3.2. Измерения электронной составляющей проводимости 86
2.3.3. Метод прерывания постоянного тока 87
2.3.4. Электрохимические испытания ячеек 88
2.4. Расчетные методы исследования 88
2.4.1. Моделирование структуры соединения с помощью теории функционала плотности (DFT) 88
2.4.2. Инкрементные методы расчета термодинамических параметров 90
2.4.3. Расчет термодинамических параметров для термодинамического моделирования 90
2.4.4. Термодинамическое моделирование химических взаимодействий в многофазных многокомпонентных системах 92
Глава 3. Функциональные свойства тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и композиционных электролитов на его основе 97
3.1. Тетрагональная модификация $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 99
3.2. Композиционные твердые электролиты на основе тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 106
3.3. Выводы по главе 3 124
Глава 4. Функциональные свойства кубического цирконата лантана-лития и композиционных электролитов на его основе 126
4.1. Допирование $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ионами Al^{3+}, Ta^{5+} или Nb^{5+} по подрешетке циркония 126
4.1.1. Фазовый состав и структура 126
4.1.2. Проводимость 132

4.2. Совместное допирование $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ионами Al^{3+} и Ta^{5+}(Nb^{5+}) по подрешеткам лития и циркония соответственно 141
4.2.1. Фазовый состав и микроструктура 141
4.2.2. Проводимость 145
4.3. Композиционные твердые электролиты на основе кубического $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 151
4.3.1. Фазовый состав и микроструктура 151
4.3.2. Проводимость и устойчивость 157
4.4. Заключение по главе 4 161
Глава 5. Термодинамические характеристики тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и моделирование его взаимодействия с электродными материалами и атмосферой воздуха 163
5.1. Определение термодинамических характеристик соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 163
5.2. Термодинамическое моделирование 180
5.2.1 Термическая устойчивость $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 180
5.2.2 Устойчивость в контакте с анодными материалами 181
5.2.3 Устойчивость в контакте с катодными материалами 183
5.2.4 Устойчивость в контакте с компонентами окружающей среды 187
5.3. Выводы по главе 5 192
Глава 6. Формирование границы кубического $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с анодными материалами 194
6.1. Влияние толщины буферного слоя – Al на сопротивление границы $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с литиевым анодом 194
6.2. Влияние состава литий-индиевого анода на сопротивление границы с $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 202
6.2.1. Li-In сплав с низким содержанием Li 202
6.2.2. Li-In сплав с высоким содержанием Li 209
6.3. Выводы по главе 6 219
Глава 7. Формирование границы кубического $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с композиционными катодными материалами 221
7.1. Термическая стабильность компонентов 221

7.2. Влияние добавок в катодный материал на сопротивление его границы с $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 225
7.2.1 Добавка аморфного бората лития 225
7.2.2 Добавка стеклообразного электролита $65Li_2O \cdot 27B_2O_3 \cdot 8SiO_2$ 231
7.2.3. Комбинированная добавка 236
7.3. Макеты полностью твердотельных источников тока 240
7.4. Выводы по главе 7 246
Заключение 248
Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы 250
Список литературы 251
Приложение А 293

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Литий-ионные и литиевые аккумуляторы находят широкое применение как электрохимические источники тока в компактных электронных устройствах, для питания электродвигателей транспортных средств, в системах накопления и преобразования энергии. Литий-ионные аккумуляторы обладают высокой удельной емкостью, высоким ресурсом и низким саморазрядом. Однако в настоящее время электролитами в литиевых и литий-ионных аккумуляторах являются растворы солей лития в жидких органических растворителях. Это определяет недостатки таких устройств, основными из которых являются возможность самовоспламенения или даже взрыва в процессе эксплуатации, узкий температурный интервал работы, склонность к деградации в течение времени. Указанных недостатков лишены так называемые полностью твердотельные источники тока, в которых как электроды, так и электролит являются твердыми телами. Разработка полностью твердотельных источников тока в настоящее время является одной из актуальных задач электрохимии, и работы, направленные на решение возникающих при этом проблем, активно ведутся во всем мире.

Основным недостатком полностью твердотельных источников тока являются низкие выходные характеристики из-за омических потерь в слое твердого электролита, а также поляризационных потерь и затруднений переноса заряда на границах электрод | электролит. Согласно многочисленным литературным данным, рекордные значения энергоемкости имеют место при использовании в качестве материала анода металлического лития, благодаря его высокой теоретической удельной емкости (3860 мА·ч/г). Однако металлический литий активно взаимодействует с большинством известных литий-катионных твердых электролитов, что резко ограничивает число возможных кандидатов для использования в полностью твердотельных химических источниках тока (ХИТ) с литиевыми анодами. Кроме того, важнейшим требованием, предъявляемым к твердым электролитам для литиевых ХИТ, является высокая литий-катионная проводимость в низкотемпературной области.

Твердым электролитом, сочетающим устойчивость в контакте с металлическим литием и высокую литий-катионную проводимость, является относительно недавно исследованное соединение $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, имеющее гранатоподобную структуру. Производные этого соединения были выбраны нами в качестве исходных при разработке полностью твердотельного ХИТ.

В качестве активных материалов катодов были использованы вещества, хорошо зарекомендовавшие себя в литиевых и литий-ионных ХИТ с жидкими электролитами – $LiFePO_4$, $LiCoO_2$ и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$.

Представляемая диссертационная работа основана на результатах исследований, проведенных в течение 2014 – 2025 гг. Тематика исследований находится в русле приоритетных исследований, согласно "Прогнозу научно-технологического развития России: 2030. Энергоэффективность и энергосбережение". Работа выполнялась в рамках бюджетной темы «Разработка научных основ создания и совершенствования химических источников тока с расплавленными, твердыми и жидкими электролитами»» (государственная регистрация №АААА 122020100210-9), проектов РФФИ № 16-33-00409 мол_а («Термодинамика литий-проводящего твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ для современных аккумуляторов»), № 20-43-660015 р_а («Научные основы создания полностью-твердофазных литиевых источников тока: модификация электрических свойств твердых электролитов и исследование их интерфейса с композиционными катодами»), стипендии Президента РФ № СП-580.2016.1 («Композиционные твердые электролиты на основе цирконата лития-лантана для современных литиевых химических источников тока с высокой энергоемкостью») и грантов Президента РФ № МК-1382.2019.3 («Твердые электролиты семейства $Li_7La_3Zr_2O_{12}$: усовершенствование технологии синтеза и оптимизация границы с металлическим литием для создания высокоэнергоемких источников тока»), № МК-4015.2021.1.3 («Литий-индиевый анод для полностью-твердофазных литиевых аккумуляторов»).

Объект исследования: металлический литий и сплавы на его основе в качестве материала анода, фазы на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в качестве твердого

электролита и композиты на основе $LiCoO_2$ и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ с добавками Li_3BO_3 и $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$ в качестве катодного материала.

Предмет исследования: дизайн полностью твердотельного литиевого источника тока с литий-проводящим твердым электролитом на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и уплотненными за счет введения неорганического литий-проводящего стекла межфазными границами.

Цель исследования: разработка научных основ создания полностью твердотельных литиевых источников тока посредством оптимизации литий-проводящего твердого электролита и формирования химически стойкой границы между модифицированным электролитом и электродами.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

1. Синтез $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ модифицированным цитрат-нитратным методом с использованием в качестве одного из исходных реактивов нерастворимого в воде и кислотах оксида, оценка влияния применяемого метода синтеза на гранулометрический состав полученного порошка, микроструктуру и проводимость спеченного твердого электролита.
2. Исследование влияния гетеровалентных замещений в подрешетке циркония, а также двойного допирования в подрешетках циркония и лития на кристаллическую структуру и транспортные свойства $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в широком концентрационном интервале добавок и температур.
3. Исследование влияния трехкомпонентных литий-проводящих стеклообразных добавок ($65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$ (LBS) и $40{,}2Li_2O{\cdot}5{,}7Y_2O_3{\cdot}54{,}1SiO_2$ (LYS)) на транспортные свойства тетрагональной и кубической модификаций $Li_7La_3Zr_2O_{12}$; выявление основных факторов, определяющих ионную проводимость композиционных электролитов.
4. Определение термодинамических характеристик соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ на основе экспериментальных данных с последующим термодинамическим моделированием его взаимодействия с электродными материалами для установления условий термодинамической стабильности электролита LLZ.

5. Исследование методов подготовки литий-индиевых сплавов различного состава для использования их в качестве анодов полностью твердотельного источника тока, выявление способа получения, позволяющего обеспечить плотный контакт с твердым электролитом и снизить деградационные процессы.

6. Разработка метода модификации границы Li анод | твердый электролит путем формирования буферного слоя Al, установление необходимой толщины буферного слоя и исследование его влияния на электрохимические характеристики ячейки.

7. Установление влияния литий-проводящих добавок (Li_3BO_3 и $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$) на фазовый состав композиционного катодного материала и величину сопротивления на границе катод| твердый электролит.

Научная новизна и теоретическая значимость

1. Калориметрическим методом определены термодинамические характеристики $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, на основе которых впервые с помощью термодинамического моделирования установлены условия устойчивости этого соединения в контакте с различными электродными материалами и компонентами воздуха.

2. Моделирование структуры соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и ряда составов в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ с помощью теории функционала плотности показало, что наблюдаемое возрастание литий-катионной проводимости при замещении $Zr^{4+} + Li^+ \rightarrow Ta^{5+} + V_{Li}$ сопровождается уменьшением энергии миграции катионов лития и связано с геометрическим фактором, т.е. изменением размера каналов миграции носителей тока.

3. С привлечением метода распределения времен релаксации установлен механизм переноса ионов лития в композиционных твердых электролитах, осуществляемый по керамическим зернам и стеклообразной добавке.

4. Определены подходы к организации буферного слоя алюминия на границе раздела анод | электролит. Показано, что толщина буферного слоя металла, обеспечивающего плотный контакт между твердым электролитом на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и Li анодом, составляет не менее 100 нм.

5. Показано, что симметричные ячейки, в которых анодом служил сплав Li-In с высоким содержанием лития (40-90 ат.%), сформированный методом «in situ» на поверхности твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, демонстрируют снижение межфазного сопротивления и увеличение плотности тока по сравнению с ячейками, в которых анодом служил сплав с малым содержанием лития и метод «in situ» не использовался.

6. Установлены закономерности изменения электрохимических свойств на границе раздела электрод | электролит при внесении 5 масс.% литий-проводящей спекающей добавки при формировании композиционного катодного материала.

Практическая значимость

1. Показана перспективность применения модифицированного растворного метода синтеза $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ для получения мелкодисперсных порошков твердого электролита и оптимизации условий последующей термообработки образцов, позволяющей значительно увеличить их плотность и электропроводность.

2. Предложены варианты состава композиционных твердых электролитов на основе кубической модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с добавлением литиевых боросиликатного и иттрий-силикатного стекол для повышения устойчивости электролита в контакте с компонентами окружающей среды и смачивания металлическим литием.

3. Разработан метод формирования Li-In анода с высоким содержанием лития (от 40 до 90 ат.%) на поверхности твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Установлено, что использование Li-In анодных материалов с содержанием лития >80 ат.% способствует обеспечению плотного контакта и снижению сопротивления на границе между анодом и твердым электролитом, а также обеспечивает стабильное поведение электрохимических симметричных ячеек при циклировании.

4. Предложена стратегия организации плотного контакта на границе твердый электролит | катод, благодаря введению в катодный материал литий-проводящей стеклообразной добавки ($65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$), что позволяет существенно

снизить сопротивление на границе двух твердых фаз и температуру термообработки композиционного катодного материала с 700 до 650 ºС.

Методология и методы исследования

На первом этапе исследований для увеличения проводимости электролита провели синтезы растворным методом, варьируя температуру и время термообработки. С применением термодинамического моделирования была проведена оценка совместимости $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с различными электродными материалами. Для увеличения плотности и проводимости твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ввели в состав твердого электролита литиевые трехкомпонентные стекла (боросиликатное и иттрий-силикатное). С целью создания плотного интерфейса при контакте твердого электролита с катодом введена литий-проводящая легкоплавкая добавка в катодную массу (Li_3BO_3 или $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$), в случае с анодом использован переход от литиевого анода к литий-индиевому сплаву.

В работе использованы следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ, нейтронография порошков, гранулометрический анализ, оптическая дилатометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, спектроскопия комбинационного рассеяния, оптическая и растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, элементный анализ, электрохимическая импедансная спектроскопия с привлечением метода распределения времен релаксации, циклическая вольтамперометрия, гальваностатическое циклирование, термодинамическое моделирование, моделирование структуры соединений с помощью теории функционала плотности.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных научных результатов обеспечена использованием комплекса современных взаимодополняющих и достоверных методов исследования с применением сертифицированного и аттестованного

оборудования, воспроизводимостью полученных результатов, независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей.

На защиту выносятся

1. Факторы, определяющие ионную проводимость твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и пути ее увеличения.
2. Закономерности влияния трехкомпонентных литий-проводящих стеклообразных добавок (LBS и LYS) на транспортные свойства электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и его устойчивость к металлическому литию и компонентам воздуха. Механизм переноса ионов лития в полученных композиционных твердых электролитах, установленный с привлечением метода распределения времен релаксации.
3. Термодинамические характеристики соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в широком температурном диапазоне, установленные на основе экспериментальных данных. Условия термодинамической устойчивости твердого электролита LLZ с различными электродными материалами и компонентами окружающей среды, полученные методом термодинамического моделирования.
4. Роль буферного слоя Al и его толщины в формировании плотной границы между литиевым анодом и твердым электролитом. Закономерности влияния состава и метода получения Li-In сплава на особенности формирования границы анод | твердый электролит на основе LLZ.
5. Закономерности влияния количества литий-проводящих добавок (Li_3BO_3 и $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$) и условий термообработки композиционного катодного материала на фазовый состав и сопротивление на границе катод | твердый электролит.

Апробация работы

Результаты работы представлены на следующих российских и международных конференциях и симпозиумах: «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Суздаль, 2016, Санкт-Петербург, 2018,

Уфа, 2021, Москва, 2022; «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения», Суздаль, 2016; «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 2016; «Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», Екатеринбург, 2016, Сириус, 2024; «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Екатеринбург, 2017, Нальчик, 2020; 1st World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors, Puducherry, India, 2017; 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Minsk, Belarus, 2018; «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, 2018, 2020, 2022; «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» Санкт-Петербург, 2018; «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2019, 2021, 2022, 2024; «Новые материалы и технологии», Сочи, 2019; «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 2019; «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика», Екатеринбург, 2019, 2023; XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков, Нижний Новгород, 2020; «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2020, 2022; «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование», Ялта, 2021; «MELTS», Екатеринбург, 2021; Международная научно-практическая конференция имени Д.И. Менделеева, Тюмень, 2021; «Физика. Технологии. Инновации», Екатеринбург, 2022; «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», Эльбрус, 2022, 2024; «Ионные проводники: от моделирования к эксперименту», Самара, 2024, «Арктический семинар по электрохимии редких металлов», г. Апатиты, 2024.

Публикации по теме диссертации

Основные результаты диссертационной работы представлены в 28 научных статьях, в том числе 24 научных статьях в отечественных и зарубежных журналах, определенных ВАК РФ и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus,

а также в 1 главе в книге. Имеется 39 публикаций в материалах научных мероприятий различного уровня.

– **в статьях:**

1. **Il'ina E. A.** Lithium stoichiometry of solid electrolytes based on tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **E. A. Il'ina**, A. A. Raskovalov, P. Y. Shevelin, V. I. Voronin, I. F. Berger, N. A. Zhyravlev // Materials Research Bulletin. – 2014. – V. 53. – P. 32–37. – DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.01.041.
2. **Il'ina E. A.** Composite electrolytes $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – glass $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$ / **E. A. Il'ina**, A. A. Raskovalov, N. S. Saetova, B. D. Antonov, O. G. Reznitskikh // Solid State Ionics. – 2016. – V. 296. – P. 26-30. – DOI: 10.1016/j.ssi.2016.09.003.
3. **Il'ina E. A.** Composite electrolytes ceramic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / glassy $Li_2O–Y_2O_3–SiO_2$ / **E. A. Il'ina**, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, O. G. Reznitskikh // Materials Research Bulletin. – 2017. – V. 93. – P. 157–161. – DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.04.050.
4. **Il'ina E. A.** The standard enthalpy o
5. f formation of superionic solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **E. A. Il'ina**, A. A. Raskovalov, A. P. Safronov // Thermochimica Acta. – 2017. – V. 657. – P. 26–30. – DOI: 10.1016/j.tca.2017.09.019.
6. Дружинин К. В. Проблема циклируемости границы раздела $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ | Li / К. В. Дружинин, П. Ю. Шевелин, **Е. А. Ильина** // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 1. – С. 70-76. на англ. яз. Druzhinin K. V. Cycling performance at $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ | Li interface / K. V. Druzhinin, P. Yu. Shevelin, **E. A. Il'ina** // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – № 1. – P. 63–69. – DOI: 10.1134/S107042721801010X.
7. **Il'ina E. A.** The influence of the glass additive Li_2O-B_2O_3-SiO_2 on the phase composition, conductivity, and microstructure of the $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **E. A. Il'ina**, S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, E. G. Vovkotrub // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 765. – P. 841–847. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.154.

8. **Il'ina E. A.** Thermodynamic properties of solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **E. A. Il'ina**, A. A. Raskovalov, O. G. Reznitskikh // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2019. – V. 128. – P. 68–73. – DOI: 10.1016/j.jct.2018.08.009.

9. **Il'ina E. A.** Influence of Li_2O–Y_2O_3–SiO_2 glass additive on conductivity and stability of cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **E. A. Il'ina**, K. V. Druzhinin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, E. G. Vovkotrub // Ionics. – 2019. – V. 25. – I. 11. – P. 5189–5199. – DOI: 10.1007/s11581-019-03077-3.

10. **Ильина Е. А.** Литий-проводящие твердые электролиты в системе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ синтезированные золь-гель методом / **Е. А. Ильина**, Е. Д. Лялин, Б. Д. Антонов, А. А. Панкратов // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – № 12. – С. 1543–1549. на англ. яз. **Il'ina E.A.** Lithium-conducting solid electrolytes synthesized by the sol-gel method in the system $Li_7La_3Zr_2O_{12}$–$Li_5La_3Nb_2O_{12}$ / **E. A. Il'ina**, E. D. Lyalin, B. D. Antonov, Pankratov A.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – V. 92. – № 12. – P. 1657–1663. – DOI: 10.1134/S107042721912005X.

11. **Il'ina E. A.** Sol-gel synthesis and determination of optimal sintering conditions of the $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ solid electrolyte / **E. A. Il'ina**, E. D. Lyalin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1347 – P. 012112. – DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012112.

12. **Il'ina E. A.** Studying of superionic solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ stability by means of chemical thermodynamics for application in all-solid-state batteries / **E. A. Il'ina**, A. A. Raskovalov // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 330. – P. 135220. – DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135220.

13. **Il'ina E. A.** Stability of composite electrolytes based on $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ to metallic lithium / **E. A. Il'ina**, K. V. Druzhinin, B. D. Antonov // Ionics. – 2020. – V. 26. – I. 1. – P. 163–172. – DOI: 10.1007/s11581-019-03177-0.

14. **Il'ina E. A.** Sol-gel synthesis of Al- and Nb-co-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolytes / **E. A. Il'ina**, E. D. Lyalin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, E. G. Vovkotrub // Ionics. – 2020. – V. 26. – I. 7. – P. 3239–3247. – DOI: 10.1007/s11581-020-03492-x.

15. **Il'ina E. A.** Stability investigations of composite solid electrolytes based on $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ in contact with $LiCoO_2$ / **E. A. Il'ina**, B. D. Antonov, M. I. Vlasov // Solid State Ionics. – 2020. – V. 356. – P. 115452. – DOI: 10.1016/j.ssi.2020.115452.

16. **Il'ina E. A.** Influence of Al layer thickness on $Li_{6.6}Al_{0.05}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ solid electrolyte | Li anode interface in all-solid-state batteries / **E. A. Il'ina**, K. V. Druzhinin, E. D. Lyalin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, E. G. Vovkotrub**,** V. I. Pryakhina // Solid State Ionics. – 2021. – V. 370. – P. 115736. – DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115736.

17. **Il'ina E. A.** Impact of Li_3BO_3 addition on solid electrode - solid electrolyte interface in all-solid-state batteries / **E. A. Il'ina**, S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. A. Pankratov // Materials. – 2021. – V. 14. – P. 7099. – DOI: 10.3390/ma14227099.

18. **Il'ina E. A.** Structure and lithium-ion conductivity investigation of the $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ solid electrolytes / **E. A. Il'ina**, E. D. Lyalin, A. A. Kabanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1967. – P. 012011. – DOI:10.1088/1742-6596/1967/1/012011.

19. **Il'ina E. A.** Investigation of Li-In alloy application as anode for all-solid-state batteries / **E. A. Il'ina**, E. D. Lyalin, M. S. Plekhanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1967. – P. 012012. – DOI:10.1088/1742-6596/1967/1/012012.

20. **Il'ina E. A.** Li-In alloy: preparation, properties, wettability of solid electrolytes based on $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **E. A. Il'ina**, K. V. Druzhinin, E. D. Lyalin, M. S. Plekhanov, I. I. Talankin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov // Journal of Materials Science. – V. 57. – I. 2. – 2022. – P. 1291–1301. – DOI: 10.1007/s10853-021-06645-z.

21. **Il'ina E.** Structural Features and Li-Ion Diffusion Mechanism in Tantalum-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes / **E. Il'ina**, E. Lylin, M. Vlasov, A. Kabanov, K. Okhotnikov, E. Sherstobitova, M. Zobel // ACS Appl. Energy Mater. – 2022. – V. 5. – I. 3. – P. 2959–2967. – DOI: 10.1021/acsaem.1c03632.

22. **Il'ina E. A.** Cathode modification by Li_2O-B_2O_3-SiO_2 glass addition for all-solid-state battery creation / **E. A. Il'ina**, E. D. Lyalin, T. A. Kuznetsova, A. A. Pankratov // Ionics. – 2022 – V. 28. – I. 8. – P. 3635–3642. – DOI: 10.1007/s11581-022-04640-1.

23. **Ильина Е.А.** Твердые электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ содопированные ионами Ta^{5+} и Al^{3+} для литиевых источников тока / **Е. А. Ильина**, Е. Д. Лялин, Б.

Д. Антонов, А. А. Панкратов // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 5. – С. 627–635. на англ. яз. **Il'ina E.A.** $Li_7La_3Zr_2O_{12}$-Based Solid Electrolytes Codoped with Ta^{5+} and Al^{3+} Ions for Lithium Power Sources / **E. A. Il'ina**, E. D. Lyalin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – V. 95. – № 5. – P. 689–697. – DOI: 10.1134/S1070427222050093.

24. **Il'ina E. A.** In Situ Li-In Anode Formation on the $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte in All-Solid-State Battery / **E. A. Il'ina**, K. V. Druzhinin, E. D. Lyalin, I. I. Talankin // Batteries. – 2022. – V. 8. – P. 226. – DOI: 10.3390/batteries8110226.

25. **Il'ina E. A.** Interface modification between Ta, Al-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte and $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode in all-solid-state batteries / **E. A. Il'ina**, K. V. Druzhinin, T. A. Kuznetsova, M. E. Ozhiganov // Journal of Materials Science. – 2023. – V 58. – P. 4070–4081. – DOI: 10.1007/s10853-023-08268-y.

26. **Il'ina E.** Interpretation of the resistance of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – Li_2O–B_2O_3–SiO_2 composite electrolytes for all–solid–state batteries using the distribution of relaxation times technique / **E. Il'ina**, D. Osinkin // Journal of Power Sources. – 2023. – V. 580.– P. 233370. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233370.

27. **Il'ina E.** Recent Strategies for Lithium-ion Conductivity Improvement in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes / **E. Il'ina** // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – V. 24. – I. 16. – P. 12905. – DOI: 10.3390/ ijms241612905.

28. **Il'ina E.A.** Effect of heat treatment on the interface resistance between $LiFePO_4$ and $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **E.A. Il'ina** // Solid State Ionics. – 2024. – V. 414. – P. 116638. – DOI: 10.1016/j.ssi.2024.116638.

29. **Il'ina E.** Composite solid electrolytes based on $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ for all-solid-state lithium power sources / **E. Il'ina** // Electrochemical Materials and Technologies. – 2024. – V. 3. – P. 20243038. – DOI: 10.15826/elmattech.2024.3.038.

– в книге:

1. **Il'ina E. A.** Composite Electrolytes Based on Tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ for Lithium Batteries. In: Murugan R., Weppner W. (eds) Solid Electrolytes for Advanced Applications / **E. A. Il'ina**, S. V. Pershina. – Springer, Cham., 2019. – P. 167–193. – DOI: 10.1007/978-3-030-31581-8_8.

- тезисы и материалы конференций:

1. **Ильина Е.А.** Термодинамическая устойчивость твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **Е.А. Ильина**, А.А. Расковалов // Труды Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», включая XI Семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург. – 2016. – С. 141.
2. **Il'ina E.A.** Composite electrolytes $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – glass $40.2Li_2O{\cdot}5.7Y_2O_3{\cdot}54.1SiO_2$ / **E.A. Il'ina**, A.A. Raskovalov // Abstract of XIV International conference «Topical problems of energy conversion in lithium electrochemical sysytems». – Suzdal. – 2016. – P. 14.
3. **Il'ina E.A.** Composite electrolytes $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – 1 wt% $40.2Li_2O{\cdot}5.7Y_2O_3{\cdot}54.1SiO_2$ / **E.A. Il'ina**, A.A. Raskovalov // Abstract of I International Conference of Young Scientists «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science». – Suzdal. – 2016. – P. 28-29.
4. **Ильина Е.А.** Композиционные электролиты $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – стекло $65Li_2O–8B_2O_3–27SiO_2$ / **Е.А. Ильина**, А.А. Расковалов, Н.С. Саетова // Сборник тезисов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург. – 2016. – С. 417.
5. **Il'ina E.A.** Composite electrolytes based on tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ for lithium batteries / **E.A. Il'ina**, A.A. Raskovalov, S.V. Pershina, K.V. Druzhinin // Abstract of 1st World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors. – Puducherry. – 2017. – P. 18.
6. **Ильина Е.А.** Влияние добавки стекла $65Li_2O–8B_2O_3–27SiO_2$ на фазовый состав и электропроводность твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Е.А. Ильина, Н.С. Саетова, К.В. Дружинин // Тезисы докладов Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). – Екатеринбург. – 2017. – С. 847-848
7. **Ильина Е.А.** Энтальпия образования твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Е.А. Ильина, А.А. Расковалов, А.П. Сафронов // Тезисы докладов Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике

(физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). – Екатеринбург. – 2017. – С. 844-846.

8. **Il'ina E.A.** The interface organization of glassy cathode | $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte **/ E.A. Il'ina**, K.V. Druzhinin, N.S. Saetova, V.I. Pryakhina **//** Abstract of 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – Minsk. – 2018. – P. 33.

9. **Ильина Е.А.** Влияние добавки стекла $65Li_2O{\cdot}8B_2O_3{\cdot}27SiO_2$ на фазовый состав, микроструктуру и проводимость твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ кубической модификации / **Е.А. Ильина**, Б.Д. Антонов, А.А. Панкратов // Сборник тезисов докладов XV Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 255-258.

10. **Ильина Е.А.** Влияние добавки стекла $40.2Li_2O{\cdot}5.7Y_2O_3{\cdot}54.1SiO_2$ на фазовый состав и проводимость твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ кубической модификации / **Е.А. Ильина**, Б.Д. Антонов // Труды 14-ого Международного Совещания «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела». – Черноголовка. – 2018. – С. 74.

11. **Ильина Е.А.** Композиционные твердые электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ кубической модификации / **Е.А. Ильина** // Тезисы докладов XVI Всероссийской молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». – Санкт-Петербург. – 2018. – 66.

12. Лялин Е.Д. Синтез твердого электролита $Li_{6.9}La_3Zr_{1.9}Nb_{0.1}O_{12}$ / Е.Д. Лялин, **Е.А. Ильина** // Материалы XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – 2019. – С. 86-87.

13. **Ильина Е.А.** *Исследование электропроводности твердых электролитов* $Li_{6.75-3x}Al_xLa_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ (x=0-0.25) / **Е.А. Ильина**, Е.Д. Лялин, Б.Д. Антонов // Материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение.

Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика». – Екатеринбург. – 2019. – С. 595-598.

14. Лялин Е.Д. Золь-гель синтез литий-проводящих твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ (x=0.1-0.7) / Е.Д. Лялин, **Е.А. Ильина**, Б.Д. Антонов // Материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика». – Екатеринбург. – 2019. – С. 603-606.

15. Лялин Е.Д. Исследование проводимости твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ допированных ниобием / Е.Д. Лялин, **Е.А. Ильина** // Материалы Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – Москва. – 2019. – С. 202-204.

16. **Ильина Е.А.** Влияние напыления Al на межфазное сопротивление Li и твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **Е.А. Ильина,** Е.Д. Лялин, К.В. Дружинин // Труды 15-ого Международного Совещания «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела». – Черноголовка. – 2020. – С. 255.

17. Лялин Е.Д. Литий-проводящие твердые электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ содопированные ионами Nb и Al / Е.Д. Лялин, **Е.А. Ильина** // Тезисы докладов XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород. – 2020. – С. 503.

18. **Ильина Е.А.** Исследование устойчивости твердого электролита $Li_{6.6}Al_{0.05}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ в контакте расплавленным литием / **Е.А. Ильина**, Е.Д. Лялин, Б.Д. Антонов // Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2020. – С. 320.

19. **Ильина Е.А.** Золь-гель синтез литий-проводящих твердых электролитов $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ / **Е.А. Ильина**, Е.Д. Лялин, Б.Д. Антонов // Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2020. – С. 321.

20. **Ильина Е.А.** Электропроводность твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ содопированных ионами Ta и Al / **Е.А. Ильина**, Е.Д. Лялин // Сборник научных трудов XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (с международным участием). – Нальчик. – 2020. – С. 114-115.

21. **Ильина Е.А.** Исследование фазового состава и электропроводности твердых электролитов $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ / **Е.А. Ильина**, Е.Д. Лялин, Б.Д. Антонов // Сборник научных трудов XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (с международным участием). – Нальчик. – 2020. – С. 116-119.

22. **Il'ina E.A.** The influence of Li-In anode application on interface resistance reduction in all-solid-state batteries / **E.A. Il'ina**, E.D. Lyalin, E.A. Filoppov, I.I. Talankin, A.A. Pankratov // Book of abstracts of the International Conference "MELTS". – Екатеринбург. – 2021. – С. 92.

23. **Ильина Е.А.**, Лялин Е.Д., Плеханов М.С. Исследование смачиваемости поверхности твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ металлическим In / **Е.А. Ильина**, Е.Д. Лялин, М.С. Плеханов // Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – 2021. – С. 61-62.

24. Лялин Е.Д. Исследование влияния условий спекания на электропроводность твердых электролитов в системе $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ / Е.Д. Лялин, **Е.А. Ильина** // Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – 2021. – С. 81-82.

25. Кабанов А.А. Теоретическое и экспериментальное исследование ионной проводимости в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ / А.А. Кабанов, **Е.А. Ильина**, К.С. Охотников // Сборник тезисов докладов XVI Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Уфа. – 2021. – С. 55.

26. **Ильина Е.А.** Оптимизация границы раздела между Li анодом и $Li_{6.6}Al_{0.05}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ твердым электролитом / **Е.А. Ильина**, К.В. Дружинин // Сборник тезисов докладов XVI Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Уфа. – 2021. – С. 62.

27. Лялин Е.Д. Li-In сплав: получение, свойства и применение / **Е.А. Ильина**, Е.Д. Лялин, И.И. Таланкин // Сборник тезисов докладов XVI Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Уфа. – 2021. – С. 80.

28. Лялин Е.Д. Модификация интерфейса $Li_{6.55}Al_{0.15}La_3Zr_2O_{12}$ | $LiCoO_2$ путем введения легкоплавкой Li_3BO_3 / Е.Д. Лялин, **Е.А. Ильина**, Л.С. Першина // Материалы Международной научно-практической конференции имени Д.И. Менделеева. – Тюмень. – 2021. – С. 160-163.

29. **Ильина Е.А.** Получение Li-In сплава методом in-situ / **Е.А. Ильина,** Е.Д. Лялин, Т.А. Кузнецова // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2022. – С. 251.

30. **Ильина Е.А.** Морфология и механические свойства Li-In сплава как перспективного материала анода в полностью твердотельных литиевых батареях / **Е.А. Ильина**, Е.Д. Лялин, И.И. Таланкин, Е.А. Филиппов, А.А. Панкратов // Тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации». – Екатеринбург. – 2022. – С. 844-845.

31. Лялин Е.Д. Использование добавки стекла Li_2O-B_2O_3-SiO_2, как способ снижения сопротивления на границе $LiCoO_2$ | $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Е.Д. Лялин, **Е.А. Ильин**а, Л.С. Першина, Т.А. Кузнецова // Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – 2022. – С. 103-104.

32. Лялин Е.Д. Влияние добавки Li_3BO_3 на границу катод | твердый электролит / Е.Д. Лялин, **Е.А. Ильина**, Л.С. Першина, Т.А. Кузнецова // Труды 16-ого

Международного Совещания «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела». – Черноголовка. – 2022. – С. 203-204.

33. **Ильина Е.А.** Исследование сопротивления на границе Li-In | $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с различным содержанием Li в сплаве / **Е.А. Ильина,** К.В. Дружинин, Е.Д. Лялин, И.И. Таланкин // Сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – Эльбрус. – 2022. – С. 33-35.

34. **Ильина Е.А.** Исследование электрохимического поведения симметричных ячеек LiIn | $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ | LiIn / **Е.А. Ильина**, К.В. Е.Д. Дружинин, Лялин // Сборник тезисов докладов XVII Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Москва. – 2022. – С. 129-131.

35. **Ильина Е.А.** Физико-химические основы создания литиевых и литий-ионных химических источников тока / **Е.А. Ильина** // Материалы XXXII Зимней Школы по химии твердого тела. – Екатеринбург. – 2023. – С. 14-16.

36. **Ильина Е.А.** Химическая устойчивость твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в контакте с жидким электролитом на основе $LiFP_6$ / **Е.А. Ильина,** Першина Л.С., Кузнецова Т.А. // Сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – Эльбрус. – 2024. – С. 262-263.

37. **Ильина Е.А.** Проблемы границы электрод-электролит в полностью твердотельных литиевых источниках тока на основе твердых электролитов семейства $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / **Е.А. Ильина** // Материалы школы–конференции молодых ученых с международным участием «Ионные проводники: от моделирования к эксперименту». – Самара. – 2024. – С. 29.

38. **Ильина Е.А.** Литий-проводящие твердые электролиты с гранатоподобной структурой для твердотельных источников тока / **Е.А. Ильина** // Сборник тезисов докладов Арктического семинара по электрохимии редких металлов. – Апатиты. – 2024. – С. 26.

39. **Ильина Е.А.** Калинина Е.Г. Перспективы перехода к тонкопленочным твердым электролитам при создании полностью твердотельных аккумуляторов / **Е.А. Ильина**, Е.Г. Калинина // Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Сириус. – 2024. – Т. 4. – С. – 324.

Личный вклад автора

Постановка задач и выбор объектов исследований, разработка методики синтеза и получения керамики LLZ, получение и аттестация всех исследованных в работе соединений, термогравиметрические исследования, измерение транспортных характеристик, обработка полученных результатов, обобщение и интерпретация полученных данных выполнены лично автором, либо с его непосредственным участием.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» (http://www.ckp-rf.ru/ckp/3294). Рентгенофазовый анализ проведен к.х.н. Антоновым Б.Д. и Кузнецовой Т.А. Исследования с применением растровой электронной и атомно-силовой микроскопии выполнены Панкратовым А.А. и Филипповым Е.А. Гранулометрические исследования проведены к.х.н. Поротниковой Н.М. Исследования с применением Рамановской спектроскопии проведены к.т.н. Вовкотруб Э.Г. Оптическая дилатометрия выполнена Беляковым С.А. Нейтронографический анализ осуществлен к.ф.-м.н. Ворониным В.И. Термогравиметрические исследования проведены совместно с к.х.н. Резницких О.Г. Термодинамические моделирование выполнено совместно с к.х.н. Расковаловым А.А. Сборка и электрохимические испытания ячеек произведены совместно с к.х.н. Дружининым К.В. Синтез стекол произведен к.х.н. Першиной С.В. и к.х.н. Саетовой Н.С. Анализа спектров импеданса методом расчета функций распределения времен релаксации выполнен д.х.н. Осинкиным Д.А. Калориметрические измерения проведены д.ф.-м.н. Сафроновым А.П. (УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина). Моделирование в рамках теории функционала плотности выполнено к.х.н. Кабановым А.А. (Самарский государственный технический университет).

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, семи глав (рисунок 1), основных выводов, списка литературы и приложения. Текст изложен на 292 страницах, содержит 16 таблиц и 117 рисунков. Список цитируемой литературы включает 357 источников.

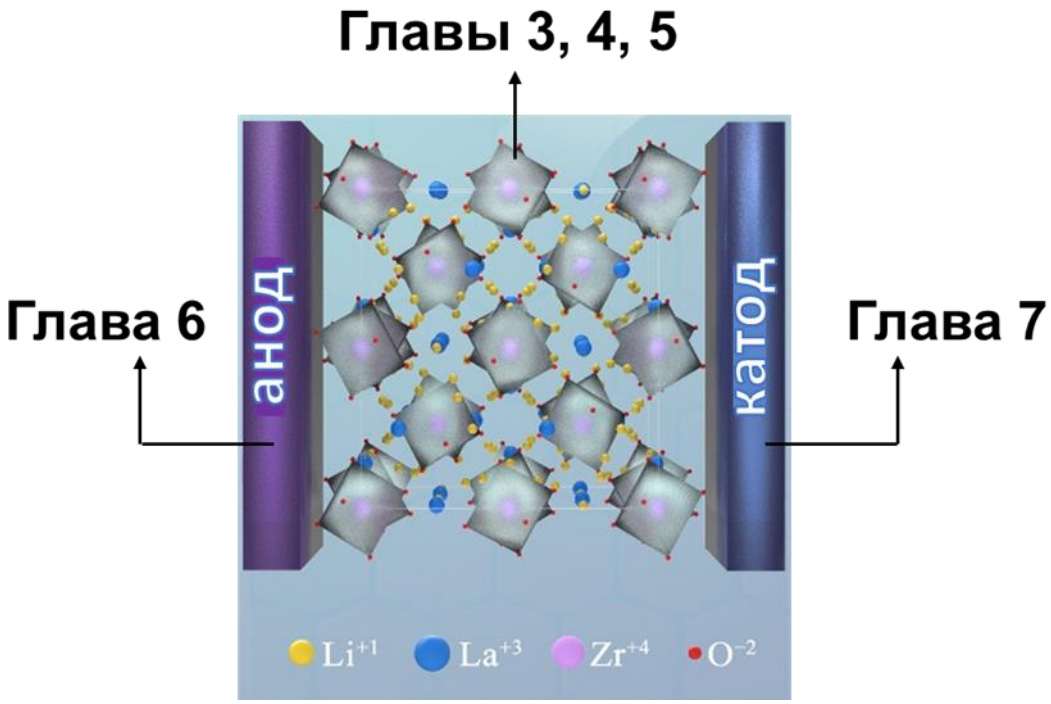


Рисунок 1. Схематическое изображение структуры диссертационной работы

Благодарности

Автор выражает благодарность д.х.н. Шехтману Г.Ш., д.х.н. Медведеву Д.А. и д.х.н. Осинкину Д.А. за консультации и поддержку в процессе работы над диссертацией; к.х.н. Андрееву О.Л. и к.х.н. Шевелину П.Ю., оказавшим большое влияние на формирование автора как исследователя.

Глава 1. Материалы для полностью твердотельных литиевых источников тока. Литературный обзор

1.1. Литий-проводящие твердые электролиты

В качестве оксидных литий-проводящих твердых электролитов для полностью твердотельных источников тока рассматриваются соединения с различной структурой: LISICON (lithium superionic conductor, литиевый суперионный проводник), NASICON (sodium superionic conductor, натриевый суперионный проводник), перовскиты и гранаты [1-12].

Оксидные представители класса твердых электролитов LISICON имеют кристаллическую структуру подобную γ-Li_3PO_4, однако обладают низкими значениями литий-ионной проводимости при комнатной температуре, а именно, ~ 10^{-6} См/см ($Li_{14}Zn(GeO_4)_4$) и ~10^{-5} См/см ($Li_{3+x}Ge_xV_{1-x}O_4$). Среди твердых электролитов со структурой перовскита известно соединение $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO), обладающее невысокими значениями литий-ионной проводимости (~10^{-5} См/см) и низкой электрохимической устойчивостью в контакте с электродными материалами из-за присутствия ионов титана. С целью решения данных проблем было проведено допирование базового состава соединения и получены твердые электролиты $Li_{3/8}Sr_{7/16}Ta_{3/4}Zr_{1/4}O_3$ и $Li_{3/8}Sr_{7/16}Ta_{3/4}Hf_{1/4}O_3$, обладающие более высокими значениями проводимости (~10^{-4} См·см$^{-1}$). К недостаткам данных керамических мембран относят высокую температуру спекания 1200-1300 °C.

$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) и $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ (LAGP) являются наиболее яркими представителями соединений класса NASICON. Они обладают высокими значениями литий-ионной проводимости образцов (~10^{-4} См/см при комнатной температуре). Особенностью получения высокоплотных и высокопроводящих твердых электролитов на основе LAGP является возможность варки стекла данного состава с его последующей кристаллизацией. Помимо высоких значений проводимости, твердые электролиты на основе LAGP стабильны в контакте с большинством электродных материалов, в том числе с Li анодом при комнатной температуре, однако для их синтеза необходимо использование дорогостоящего оксида германия; это усложняет применение материала в промышленных

условиях. К недостаткам твердых электролитов на основе LATP относят его несовместимость со многими анодными материалами, включая литий, в связи с содержанием Ti^{4+}.

Особое внимание в последние годы обращено на твердые электролиты с гранатоподобной структурой. Наиболее яркий представитель – соединение $L_{i7}La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ), обладающее высокими значениями литий-катионной проводимости керамики (~10^{-4} См/см при 25 °С) и устойчивостью к металлическому литию. Родоначальником структурного типа граната является большое семейство минералов – ортосиликатов с общей формулой $A_3^{II}B_2^{III}(SiO_4)_3$ (A = Ca, Mg, Fe; B = Al, Cr, Fe), где A и B – это 8- и 6-ти координированные катионы соответственно. Позиции A, B и Si в структуре граната могут быть заняты катионами различной природы в разных степенях окисления (щелочные, щелочноземельные, редкоземельные и переходные металлы). Известные несиликатные структуры граната имеют формулу $A_3M_2(MO_4)_3$ (A = Y, Gd; M = Fe, Al, Ga) и кристаллизуются в пространственной группе $Ia\bar{3}d$ [13]. Литий-ионные проводники с гранатоподобной структурой были впервые получены K. Hayashi и H. Noguchi в 1986 г. [14, 15]. Эти авторы сообщили об открытии новых фаз $La_3Li_7Ta_2O_{I3}$ и $La_3Li_7Nb_2O_{13}$ с кубической структурой $Ia\bar{3}d$. В 1987 г. F. Abbattista и D. Mazza упомянули в своей работе [16] о том, что также ведут исследования данной системы и считают, что правильная химическая формула этих соединений – $La_3Li_5M_2O_{12}$ (M = Ta, Nb). Годом позже D. Mazza [17] отметил, что соединения $La_3Li_5M_2O_{12}$ (M = Ta, Nb) уникальны тем, что в их состав входит большой трехзарядный катион La^{3+}. Кроме того, необычность структуры этих фаз заключается в том, что ионы лития занимают октаэдрические пустоты с центром в ¼, ¼, ¼ внутри элементарной ячейки (обычно свободные в гранатах). H. Hyooma и K. Hayashi в 1988 г. [18] предложили следующие химические формулы для этих сложных оксидов – $La_3Li_{5+x}Nb_2O_{12+0,5x}$ и $La_3Li_{5+x}Ta_2O_{12+0,5x}$ ($0<x<l$). Они предположили, что литий может занимать две различные структурные позиции, причем одна из них может быть заполнена лишь частично. Кроме того, авторы

установили, что содержание лития в данных соединениях очень трудно контролировать: их структура легко адаптируется к избытку или недостатку лития за счет разупорядочения или искажения литиевых позиций.

Однако лишь в 2003 г. V. Thangadurai et al. [19] обратили внимание на $La_3Li_5M_2O_{12}$ (M = Ta, Nb) как новые высокопроводящие литий-ионные проводники со структурной разупорядоченностью. Они предположили, что эти фазы должны обладать высокой литий-ионной проводимостью вследствие множества свободных позиций лития. Величина объемной проводимости твердых электролитов составила ~10^{-6} См/см при 25 °C; достаточно высокая ионная проводимость этих соединений может быть обусловлена наличием сети свободных литиевых позиций. Было установлено, что соединение $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ устойчиво к расплавленному литию и характеризуется высоким значением окна электрохимической стабильности (6 В относительно Li^0/Li^+). Следовательно, $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ является перспективным материалом для полностью твердотельных литиевых источников тока. В следующей работе V. Thangadurai et al. [13] с помощью анализа валентных связей определили, что в $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M = Ta, Nb) ионы лития движутся по трехмерной сети энергетически эквивалентных свободных позиций. Нейтронографические исследования структуры $Li_5La_3M_2O_{12}$ показали, что ионы лития расположены в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Экспериментально наблюдаемая высокая подвижность ионов лития реализуется через кластерный механизм с участием октаэдрических позиций. Иными словами, структура $Li_5La_3M_2O_{I2}$ представляет собой кластеры с тетраэдрическим ($[Li_3La_3Ta_2O_{12}]^{2-}$) и октаэдрическим ($[Li_6La_3Ta_2O_{12}]^{+}$) окружением лития и напоминает структуру LISICON [19].

В последующие годы было проведено большое количество исследований по расширению ряда соединений с гранатоподобной структурой при помощи химических замещений с целью улучшения их транспортных характеристик [12]. В 2007 г. группе под руководством R. Murugan удалось синтезировать одно из самых высокопроводящих среди синтезированных гранатоподобных литий-ионных проводников соединение – $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Уникальность данного твердого

электролита заключалась в сочетании высокой литий-ионной проводимости (~10^{-4} См/см при 25 °С) с химической устойчивостью к металлическому литию [20].

В 2009 г. было обнаружено, что LLZ, помимо кубической, имеет еще и тетрагональную модификацию [21], хотя большинство полученных ранее гранатоподобных сложных оксидов имели кубическую структуру с пространственной группой *Ia3d*. Монокристалл $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ был выращен флюсовым методом. Согласно данным РФА, было установлено, что $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ имеет тетрагональную модификацию с пространственной группой I41/acd и параметрами решетки a=13,134(4) Å и c=12,663(8) Å. Структура тетрагонального LLZ состоит из многогранников $La(1)O_8$, $La(2)O_8$ и октаэдров ZrO_6 (рисунок 1.1а). Атомы La занимают позиции 8b и 16e, а атомы Zr и O – 16c и 32g соответственно. Атомы лития занимают три вида кристаллографических позиций: Li(1) – тетраэдрические позиции 8a; Li(2) и Li(3) – искаженные октаэдрические позиции 16f и 32g соответственно.

Описанный в работе [20] LLZ имел кубическую структуру с пространственной группой Ia3d и параметром решетки a=12,9682(6) Å. В кубической структуре LLZ (рисунок 1.1б) La, Zr и O занимают позиции 24c, 16a и 96h соответственно [12], а атомы лития (Li(1) и Li(2)) находятся в тетраэдрической 24d и искаженной октаэдрической позиции 96h. Заселенность тетраэдрической позиции у LLZ (g = 0,94) наибольшая среди всех известных литиевых соединений с гранатоподобной структурой [22]. Октаэдрическая позиция занята ионами лития лишь частично (g = 0,349), в то время как в тетрагональном LLZ атомы лития заполняют все три доступные им позиции, что является важным отличием от кубических гранатоподобных проводников. Структурные особенности тетрагонального LLZ приводят к тому, что его объемная проводимость примерно на 2 порядка ниже по сравнению с кубической ($1{,}6\cdot10^{-6}$ См/см при 27 °С).

C.A. Geiger в своей работе [23] предположил, что высокая литий-ионная проводимость кубической фазы может быть обусловлена следующими особенностями ее структуры: 1) наличие одной кристаллографической тетраэдрической позиции 24d, которую статически занимают примерно 1/3 атомов

лития; 2) короткое расстояние между позициями лития; 3) параметры смещения относительно геометрически правильных положений узлов для всех атомов примерно в 2 раза больше, чем в случае тетрагональной фазы. Температурная динамика перемещений иона лития характеризуется трехмерной траекторией диффузии, состоящей из связанных сегментов цепи Li(24d)-Li(96h)-Li(48g)-Li(96h)-Li(24d). В работе [24] заселенность позиций лития в трехмерной структуре кубического LLZ была исследована методом молекулярной динамики, в результате чего было высказано мнение, что нестабильное положение ионов лития в позиции 24d может служить импульсом для их перехода в категорию подвижных носителей тока.

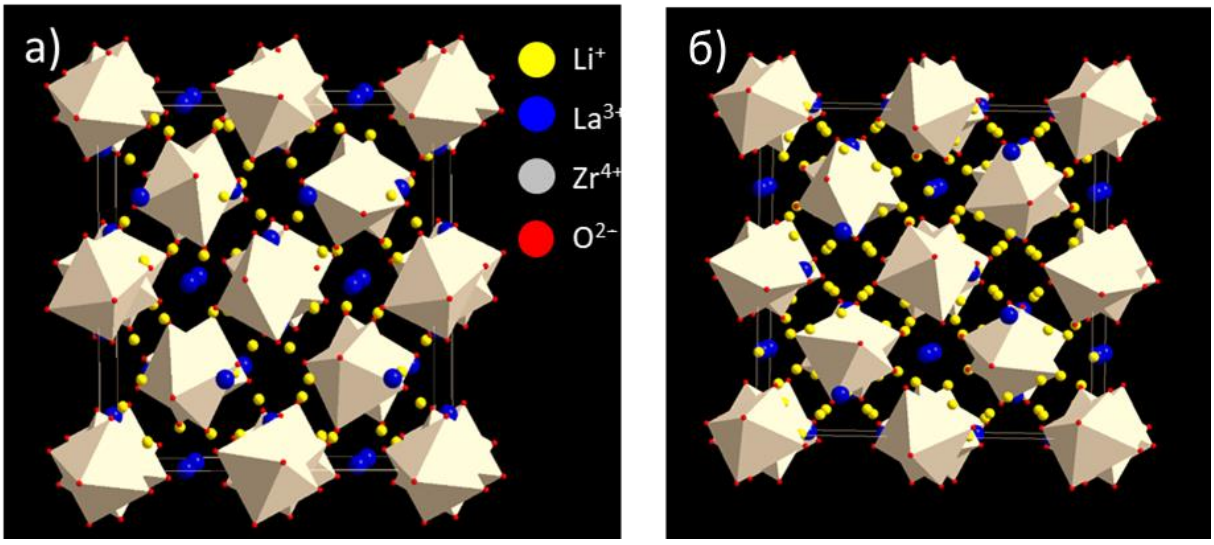


Рисунок 1.1. Тетрагональная (а) и кубическая (б) модификации соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Построено на основании кристаллографических данных, взятых из литературных источников [20, 21]

1.1.1. Стабилизация кубической модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Ранее было отмечено, что кубическая структурная модификация соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ обладает более высокой проводимостью по сравнению с тетрагональной. Однако условия получения кубического LLZ были описаны в литературе крайне противоречиво [12, 25, 26]. Изначально его получали отжигом при высоких температурах со значительным временем выдержки, но не всем исследователям удавалось таким путем стабилизировать высокопроводящую

модификацию LLZ. Впоследствии было обнаружено, что основным фактором при получении кубического LLZ являлось использование алундового тигля при синтезе [12, 20, 27]. Материал тигля взаимодействовал с реакционной смесью, что приводило к неконтролируемому допированию LLZ ионами алюминия и стабилизации его кубической модификации. Исходя из многочисленных литературных данных, было установлено, что стабилизация высокопроводящей кубической модификации LLZ может быть осуществлена только за счет допирования. Поэтому с 2011 года началось активное изучение влияния различных допантов на стабилизацию кубической модификации, фазовый состав и литий-ионную проводимость твердых электролитов на основе LLZ. В литературе представлены данные по частичному замещению Li, La и Zr, а также по одновременному замещению в двух и даже в трех подрешетках соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

1.1.1.1. Допирование по различным подрешеткам

Частичное замещение Li^+ двух- и трехзарядными ионами в структуре LLZ направлено на создание дополнительных вакансий лития, что приводит к стабилизации кубической модификации. Наиболее часто используемым допантом является алюминий: при использовании алюминий-содержащего прекурсора во время синтеза или при неконтролируемом введении алюминия из алундового тигля во время высокотемпературного отжига керамики. Значения литий-ионной проводимости твердых электролитов, допированных алюминием, составляют ~10^{-4} См/см при 25 °C [12, 20]. Твердые электролиты в системе $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ были получены различными методами (твердофазный и золь-гель методы, искровое плазменное спекание) и при различных условиях конечной термообработки, что существенно влияет на содержание лития в полученных соединениях, стабилизацию высокопроводящей кубической модификации, фазовый состав и плотность керамических мембран и, как следствие, на проводимость полученной керамики [12, 28-39]. E. Rangasamy et al. [28] изучали влияние концентрации ионов Li^+ и Al^{3+} на стабилизацию кубической модификации LLZ. Было установлено, что

введение 0,24 моль Al^{3+} ($Li_{6,24}Al_{0,24}La_3Zr_2O_{11,98}$) приводит к стабилизации кубической модификации. При исследовании влияния концентрации Li^+ в LLZ, допированном алюминием, было установлено, что при низком содержании лития появляется примесная фаза в виде цирконата лантана, а избыток лития приводит к образованию тетрагональной модификации LLZ. Следовательно, концентрации как допанта, так и лития играют ключевую роль в стабилизации кубической модификации LLZ. Кроме того, L. Zhuang et al. [36] установили, что низкие значения проводимости твердых электролитов $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ (x = 0,0-0,4) с малым содержанием Al^{3+} обусловлены наличием остаточной тетрагональной фазы в керамике, в то время как низкая проводимость керамики с высоким содержанием Al^{3+} обусловлена образованием примесных фаз $LiAlO_2$ и $LaAlO_3$.

A. Duvel et al. [38] получили твердые электролиты $Li_{7-3x+z}Al_{x+y+z}La_{3-y}Zr_{2-z}O_{12}$ методом механосинтеза. Было установлено, что при низких концентрациях алюминия ионы Al^{3+} (ионный радиус по Шеннону составляет 0,39 Å и 0,53 Å для тетраэдрической и октаэдрической координации соответственно) замещают три иона Li^+ (ионный радиус равен 0,59 Å и 0,76 Å для тетраэдрической и октаэдрической координации соответственно). Однако с увеличением содержания алюминия ионы La^{3+} и Zr^{4+} постепенно замещаются вводимыми ионами алюминия. Согласно полученным данным, частичное замещение La^{3+} и Zr^{4+} на Al^{3+} приводит к стабилизации кубической модификации и существенно влияет на транспорт Li^+ в гранатоподобной структуре. Сделан вывод, что наблюдаемая высокая ионная проводимость (10^{-4} См/см при комнатной температуре) зависит не только от стехиометрии и выбранных условий отжига, но и от распределения Al^{3+} по различным позициям в структуре $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

Галлий – это еще один из успешно используемых допантов [12, 39-45]. Ионный радиус Ga^{3+} (0,47 Å и 0,62 Å для тетраэдрической и октаэдрической координации соответственно) меньше ионного радиуса Li^+. Согласно результатам моделирования, введение Ga^{3+} не приводит к изменению параметров решетки и не вносит существенного искажения в структуру. Y. Matsuda et al. [39] выбрали для своих исследований составы $Li_{6,25}M_{0,25}La_3Zr_2O_{12}$ (M = Al, Ga) и изучили

особенности спекания данной керамики. Были подобраны оптимальные режимы термообработки, при которых достигнуты наиболее высокие значения проводимости – $9{,}6 \cdot 10^{-4}$ См/см для керамики, допированной галлием (950 °С, 5 ч и 1000 °С, 12 ч), и $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ См/см для LLZ, допированного алюминием (900 °С в течение 12 ч и 1100 °С в течение 12 ч). Установлено, что использование данных элементов в качестве допантов приводит к значительному росту относительной плотности образцов с повышением температуры отжига. Уплотнение керамики с увеличением температуры отжига наблюдается на рисунке 1.2.

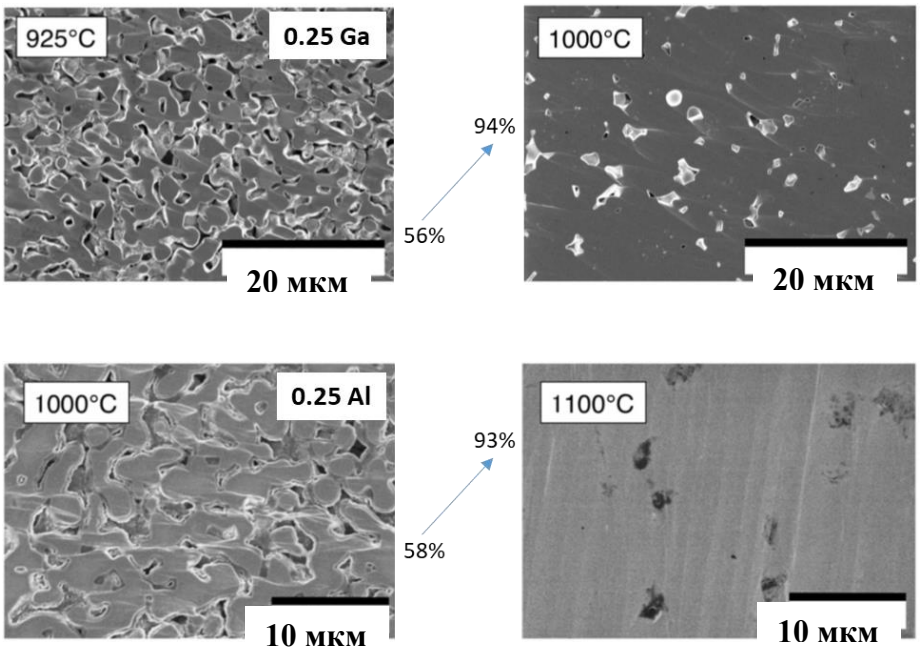


Рисунок 1.2. Микрофотографии скола твердых электролитов $Li_{6,25}Ga_{0,25}La_3Zr_2O_{12}$ и $Li_{6,25}Al_{0,25}La_3Zr_2O_{12}$, отожженных при различных температурах [39]

Кроме того, в литературе представлены исследования по влиянию других допантов при частичном замещении лития на структуру, фазовый состав и проводимость твердого электролита LLZ [46-51]. Установлено, что частичное замещение Li^+ алиовалентными ионами (Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}) в структуре LLZ приводит к стабилизации кубической фазы, что обусловлено созданием дополнительных литиевых вакансий и перегруппировкой Li^+ между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. В то же самое время частичное

замещение Li^+ на Be^{2+}, B^{3+} и Zn^{2+} не приводит к стабилизации кубической модификации LLZ [49]. На основании представленных в литературе данных можно сделать вывод, что для стабилизации LLZ и достижения высоких значений проводимости необходимо введение около 0,20-0,25 моль допанта на формульную единицу при частичном замещении ионов лития**,** рисунок 1.3. Относительная плотность керамических образцов, представленных на рисунке 1.3, составляла 91-95 %. Допирование галлием (как и алюминием) облегчает процесс спекания керамики и приводит к повышению плотности и проводимости керамических мембран. Частичное замещение Li^+ на Ga^{3+} в структуре LLZ может быть рекомендовано в качестве стратегии стабилизации кубической модификации и повышения литий-ионной проводимости. Однако стоимость галлий-содержащих реактивов в несколько раз превышает стоимость алюминий-содержащих прекурсоров, являясь сдерживающим фактором.

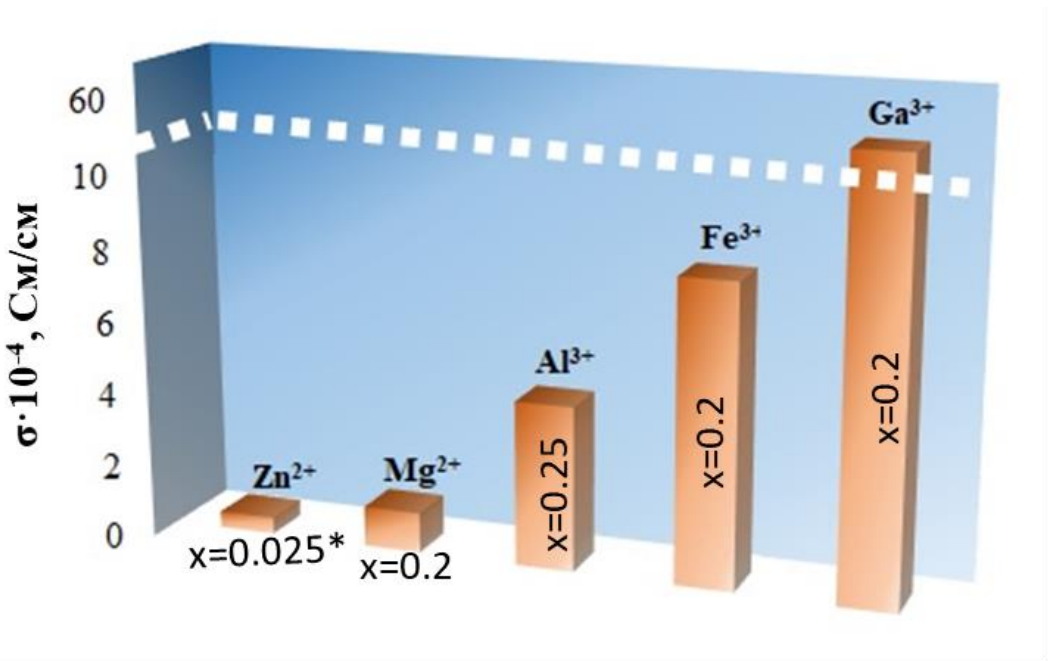


Рисунок 1.3. Проводимость твердых электролитов с частичным замещением Li^+ в структуре $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *0,25 моль Al [48]

Частичное замещение ионов лантана является менее распространенным методом стабилизации кубической модификации LLZ. В литературе [52-56] представлены результаты по допированию LLZ двух-, трех- и четырехзарядными

ионами по подрешетке лантана. Максимальные значения проводимости при комнатной температуре твердых электролитов с частичным замещением La^{3+} на различные элементы в структуре $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ представлены на рисунке 1.4. Твердые электролиты были получены методом твердофазного синтеза, за исключением LLZ, допированного иттрием (золь-гель метод). Видно, что твердые электролиты на основе LLZ с частичным замещением La^{3+} на Y^{3+} имеют самые высокие значения проводимости. Интересно, чсто замещение $La^{3+}\rightarrow Y^{3+}$ является изовалентным и не влияет на концентрацию дефектов в литиевой подрешетке, а высокая литий-катионная проводимость иттрийсодержащих твердых электролитов может быть связана с использованием золь-гель метода синтеза что может быть связано с использованием золь-гель метода синтеза, а также дополнительным неконтролируемым введением алюминия (0,64 масс.% Al^{3+}) в процессе синтеза. Проводимость твердых электролитов с частичным замещением La^{3+} в $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ниже, чем для Li^+-замещенных соединений.

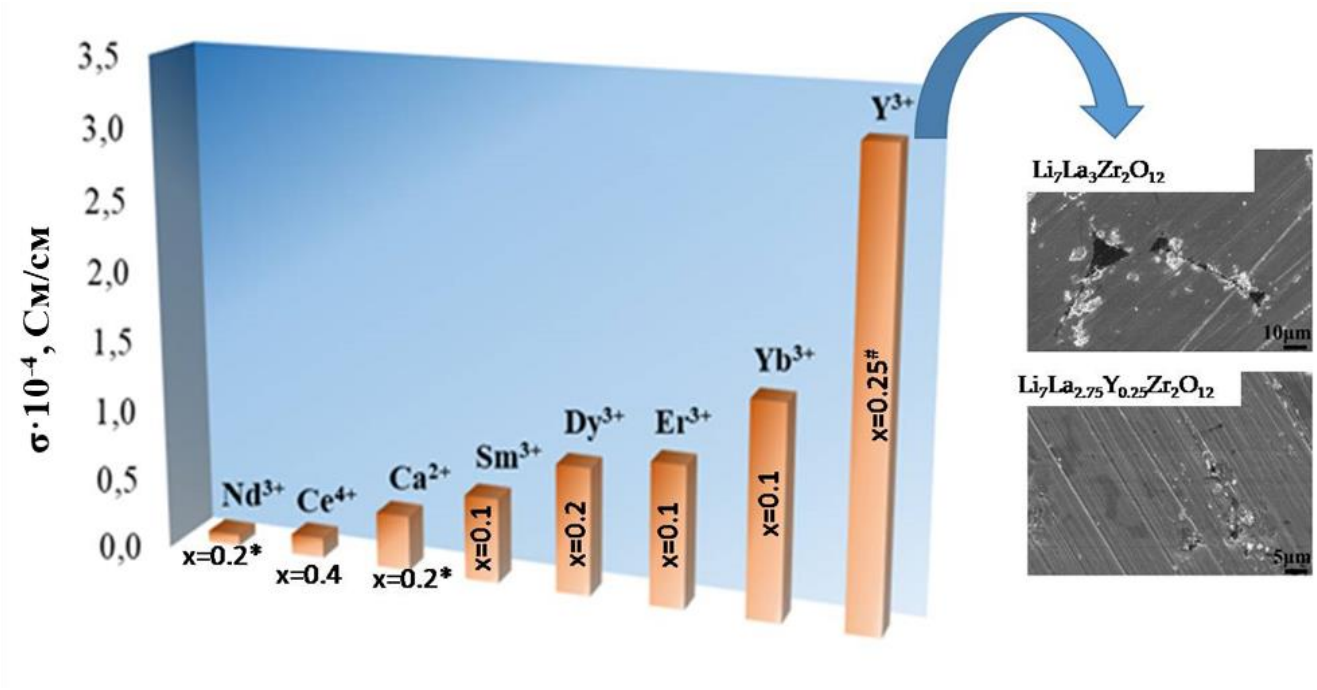


Рисунок 1.4. Проводимость твердых электролитов с частичным замещением La^{3+} в структуре $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *0,1-0,4 моль Al^{3+} [52]; #0,64 масс.% Al^{3+} [53]

Согласно литературным данным, частичное замещение ионов циркония двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестизарядными ионами также приводит к

стабилизации кубической структуры LLZ. Можно отметить исследование, посвященное частичному замещению ионов циркония на двухзарядные ионы, проведенное Y. Jiang et al. [48]. Твердые электролиты с частичным замещением циркония на магний ($Li_{7+2x}La_3Zr_{2-x}Mg_xO_{12}$) были синтезированы твердофазным методом. Твердый электролит с добавкой магния x=0,1 имел наиболее высокие значения проводимости в исследуемой системе – $2{,}91 \cdot 10^{-4}$ См/см при 20 °C. Следует отметить, что полученные образцы содержали алюминий (преимущественно по границам зерен LLZ), что также может приводить к стабилизации кубической фазы за счет частичного введения алюминия в объем зерна и повышению проводимости полученных образцов.

Кубическая структура $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ также может быть стабилизирована с помощью допирования трехзарядными ионами по подрешетке циркония – Cr^{3+}, Sm^{3+}, Sc^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+} с компенсацией заряда межузельным литием (общая формула $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}M^{III}{}_xO_{12}$) [48, 57-61]. Предполагается, что при подобном типе допирования избыток Li^+ занимает октаэдрические позиции в гранатоподобной структуре, что может способствовать увеличению ионной проводимости за счет роста концентрации носителей тока (Li^+). Полученные твердые электролиты с $x \leq 0{,}2$ обладали высокими значениями проводимости $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ – $9{,}8 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре.

Стабилизация кубической структуры LLZ была осуществлена также с помощью изовалентного допирования четырехзарядными ионами германия и титана по подрешетке циркония в работах [62, 65].

Пятизарядные элементы – тантал и ниобий – являются наиболее часто используемыми допантами при замещении Zr^{4+} в структуре LLZ. Такой тип допирования приводит к образованию дополнительных литиевых вакансий, изменению ширины каналов проводимости и стабилизации кубической структуры. Твердые электролиты в системах $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ и $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ в разных работах были получены с помощью различных методов (твердофазный и золь-гель синтез) и режимах термообработки, поэтому значения «x», отвечающие максимальной электропроводности в данных системах, приводимые в разных

работах сильно отличаются (от x=0,25 до x=1,0) [12, 64-73]. Кроме того, в некоторых работах [65, 71, 72] можно наблюдать неконтролируемое введение алюминия из тиглей или дополнительное введение спекающей добавки Al_2O_3, что в свою очередь приводит к росту литий-ионной проводимости керамики, допированной ионами тантала или ниобия. Пятизарядные ионы висмута и сурьмы также использовали при частичном замещении циркония в структуре LLZ [74-76]. Отмечено, что рост содержания Sb^{5+} приводил к увеличению числа ионов лития в тетраэдрических позициях с соответствующим уменьшением заселенности октаэдрических позиций [75]. Максимальное значение проводимости достигнуто за счет достижения оптимального соотношения ионов лития в тетра- и октаэдрических позициях.

Твердые электролиты LLZ с частичным замещением ионов циркония на шестизарядные ионы различных элементов (Mo^{6+}, Cr^{6+}, Te^{6+} и W^{6+}) были получены в работах [77-80] с помощью твердофазного метода синтеза. Наиболее высокие значения проводимости были достигнуты для $Li_{6,5}La_3Zr_{1,75}Te_{0,25}O_{12}$ ($1{,}02\cdot10^{-3}$ См/см при 30 °C) в работе C. Deviannapoorani et al. [80]. Однако следует отметить, что полученный твердый электролит дополнительно содержал 2,95 масс.% Al^{3+}.

Таким образом, в литературе представлено частичное замещение циркония в структуре LLZ широким набором элементов со степенью окисления от +2 до +6. Анализ литературных данных показывает, что наиболее высокие значения литий-ионной проводимости керамики достигнуты при частичном замещении ионов циркония на пяти- и шестизарядные ионы, а также на трехзарядные ионы иттрия: обсуждаемые данные сведены на рисунке 1.5. Как было отмечено ранее, высокие значения проводимости иттрий-стабилизированного LLZ могут быть обусловлены не только структурными изменениями, но и увеличением плотности керамики за счет использования оксида алюминия в качестве спекающей добавки. Высокая плотность (99,7 %) LLZ, допированного иттрием, в работе [61] была достигнута за счет применения метода искрового плазменного спекания. Из рисунка 1.5 видно, что с увеличением степени окисления используемого допанта требуется большее его количество для достижения высоких значений проводимости в системе.

Максимальные значения проводимости керамики были достигнуты для составов с x<0,2 и x>0,25 при частичном замещении Zr^{4+} на A^{2+} или A^{3+} и A^{5+} или A^{6+}, соответственно.

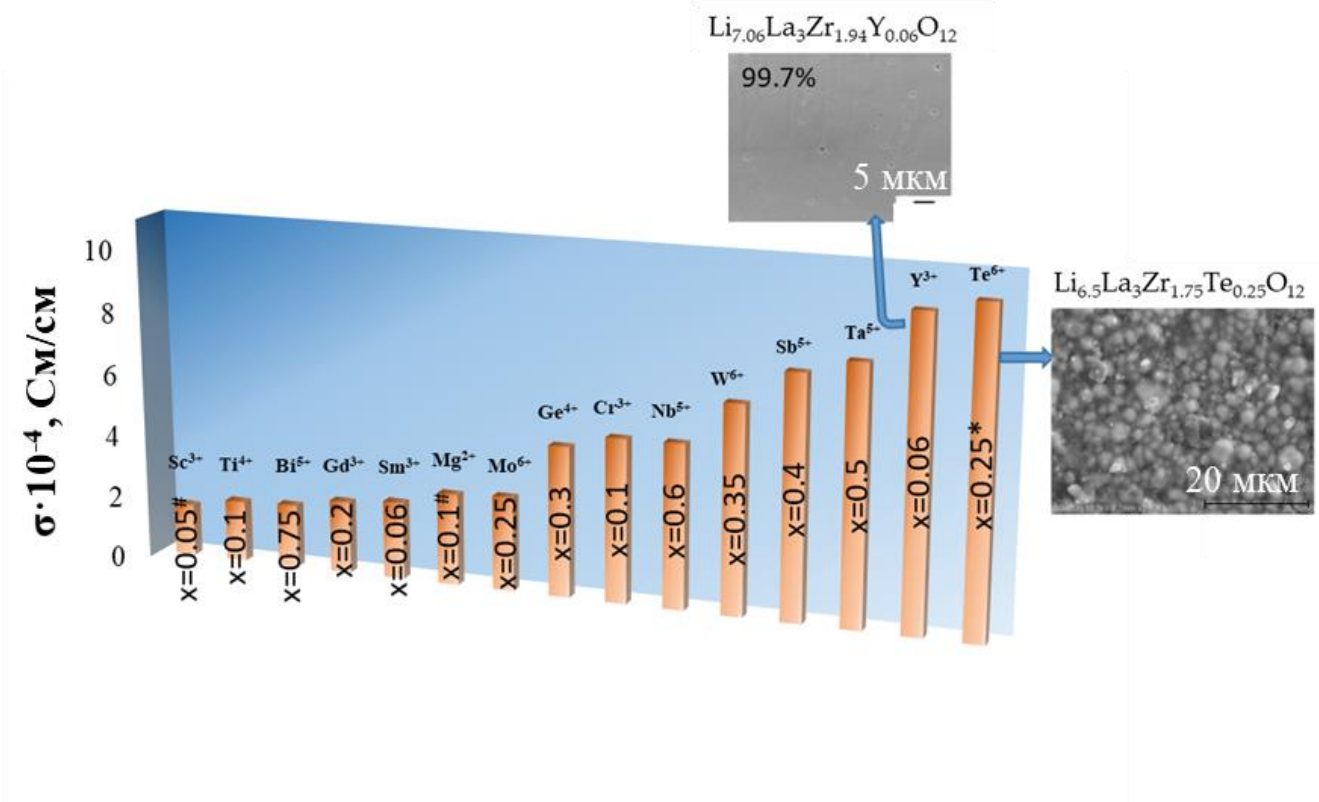


Рисунок 1.5. Проводимость твердых электролитов с частичным замещением Zr^{4+} в структуре $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. #0,2 моль Al^{3+} [48]; *2,95 масс.% Al^{3+} [80]

1.1.1.2. Допирование по нескольким подрешеткам $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Помимо моно-допирования была предложена стратегия повышения литий-ионной проводимости твердых электролитов на основе LLZ с помощью одновременного допирования различными элементами по двум или трем подрешеткам базового соединения [81-106]. В зависимости от используемых допантов такие замещения приводят к увеличению литий-ионной проводимости керамики за счет:

- изменения распределения катионов Li^+ между тетра- и октаэдрическими позициями. Так, в работе [81] LLZ, допированный алюминием, был со-допирован Ta^{5+}, что привело к смещению Al^{3+} с позиции 24d в позицию 96 h.

- увеличения плотности керамики. Например, в работе [83] частичное замещение Zr^{4+} на Ta^{5+}/Ba^{2+} было осуществлено для стабилизации кубической модификации, а Li^{+} на Ga^{3+} с целью повышения плотности спеченной керамики. Высокая плотность керамики, помимо всего прочего, является очень важным фактором для повышения устойчивости твердых электролитов на основе LLZ в контакте с компонентами воздуха, так как реакции взаимодействия LLZ с компонентами воздуха первоначально происходят именно на границах зерен. Более того, в некоторых случаях подобная стратегия приводит к снижению температуры отжига керамической мембраны.

Эффект от одновременного замещения ионов Li^{+} и La^{3+} в структуре LLZ был исследован в работах [84-87]. Y. Luo et al. [87] получили твердый электролит $Li_{7-3x}Ga_xLa_{3-y}Y_yZr_2O_{12}$. Твердый электролит с y=0,25 имел наиболее высокие значения проводимости ($1{,}61\cdot10^{-3}$ См/см при комнатной температуре) и относительной плотности (96,6 %). Таким образом, можно видеть положительный эффект от допирования Y-замещенного LLZ ионами Ga^{3+}.

Одновременное замещение ионов лития и циркония наиболее широко представлено в литературе [83, 88-96], так как включает случаи бесконтрольного введения алюминия из тиглей [12, 20, 48, 52, 53, 65, 71, 72]. M. Xue et al. [89] использовали подобную стратегию совместного допирования, что позволило не только повысить литий-ионную проводимость керамики, но и уменьшить количество дорогостоящего компонента (тантала). Проводимость твердого электролита $Li_{6,25}Al_{0,1}La_3Zr_{1,55}Ta_{0,45}O_{12}$ составила $6{,}7\cdot10^{-4}$ См/см при 25 °C.

В ряде работ представлены исследования по допированию тантал-замещенного LLZ ионами A^{2+}/A^{3+} по подрешетке лантана [82, 97-100]. C. Wang et al. [97] синтезировали LLZ, допированный Ta^{5+}, с частичным замещением La^{3+} на Ba^{2+}; такое замещение было проведено с целью расширения каналов проводимости в структуре твердого электролита. $Li_{6,46}La_{2,94}Ba_{0,06}Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ показал наиболее высокие значения проводимости при комнатной температуре – $6{,}04\cdot10^{-4}$ См/см. Z. Cao et al. [101] синтезировали твердые электролиты на основе LLZ, допированнные ионами Sb^{5+} и Y^{3+} по позициям циркония и лантана соответственно. Твердый

электролит $Li_{6,925}La_{2,95}Y_{0,05}Zr_{1,925}Sb_{0,075}O_{12}$ имел самое высокое значение проводимости при комнатной температуре ($3,2 \cdot 10^{-4}$ См/см). В работе [102] было использовано одновременное замещение части La^{3+} на Ba^{2+} и Zr^{4+} на Sb^{5+}; проводимость твердого электролита $Li_{6,945}La_{2,98}Ba_{0,02}Zr_{1,925}Sb_{0,075}O_{12}$ составила $1,53 \cdot 10^{-4}$ См/см. X. Shen et al. [103] получили твердые электролиты на основе LLZ, допированные ионами Sr^{2+} и Te^{6+}. Теллур вводили для стабилизации кубической структуры LLZ, а стронций – для повышения плотности керамического электролита при спекании, а также для достижения оптимальной концентрации Li^+ и размера канала миграции. Было установлено, что совместное допирование привело к росту проводимости твердого электролита ($4,27 \cdot 10^{-4}$ См/см для $Li_{6,425}La_{2,875}Sr_{0,125}Zr_{1,65}Te_{0,35}O_{12}$).

Показано положительное влияние использования алюминия и галлия в качестве со-допирующих элементов для одновременного замещения в подрешетках литий/цирконий и литий/лантан в структуре LLZ с целью повышения литий-ионной проводимости твердых электролитов.

В литературе представлены данные по одновременному допированию по трем подрешеткам в структуре LLZ [82, 104-106]. Составы твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с двойным и тройным допированием по нескольким подрешеткам и значения их проводимости представлены в таблице 1.1. Видно, что соединения с одновременным замещением Li^+ и Zr^{4+} в структуре LLZ обладают более высокими значениями литий-ионной проводимости. Одновременное допирование различными элементами по позициям лития, лантана и циркония не привело к значительному росту проводимости керамики. Кроме того, следует отметить, что повышение литий-ионной проводимости было успешно достигнуто при использовании совместного допирования LLZ с частичным замещением Li^+ на Ga^{3+}.

Таблица 1.1. – Проводимость твердых электролитов $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с одновременным допированием по нескольким подрешеткам

Твердый электролит	Удельная проводимость при комнатной температуре, См/см	Метод синтеза	Источник
Li u La подрешетки			
$Li_{6,38}Al_{0,24}La_{2,9}Ba_{0,1}Zr_2O_{12}$	$4{,}60\cdot10^{-5}$	твердофазный	84
$Li_{6,4}Ga_{0,2}La_{2,95}Yb_{0,05}Zr_2O_{12}$	$8{,}96\cdot10^{-4}$	твердофазный	85
$Li_{6,5}Ga_{0,2}La_{2,9}Sr_{0,1}Zr_2O_{12}$	$5{,}50\cdot10^{-4}$	твердофазный	86
$Li_{6,4}Ga_{0,2}La_{2,75}Y_{0,25}Zr_2O_{12}$	$1{,}61\cdot10^{-3}$	твердофазный	87
Li u Zr подрешетки			
$Li_{6,15}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}Ga_{0,2}O_{12}$	$4{,}10\cdot10^{-4}$	соосаждения	88
$Li_{6,15}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}Al_{0,2}O_{12}$	$3{,}70\cdot10^{-4}$	соосаждения	88
$Li_{6,25}La_3Zr_{1,55}Al_{0,1}Ta_{0,45}O_{12}$	$6{,}70\cdot10^{-4}$	золь-гель	89
$Li_{6,4625}Al_{0,1375}La_3Zr_{1,875}Ta_{0,125}O_{12}$	$1{,}03\cdot10^{-3}$	твердофазный	90
$Li_{5,85}Al_{0,25}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$	$4{,}59\cdot10^{-4}$	твердофазный	91
$Li_{6,4}Ga_{0,1}La_3Zr_{1,55}Ba_{0,05}Ta_{0,4}O_{12}$	$1{,}02\cdot10^{-3}$	твердофазный	83
$Li_{6,375}Al_{0,075}La_3Zr_{1,8}Mo_{0,2}O_{12}$	$4{,}41\cdot10^{-4}$	золь-гель	92
$Li_{6,25}Al_{0,25}La_3Zr_{1,75}Ti_{0,25}O_{12}$	$1{,}51\cdot10^{-4}$	золь-гель	93
$Li_{6,775}Al_{0,05}La_3Zr_{1,925}Sb_{0,075}O_{12}$	$4{,}10\cdot10^{-4}$	твердофазный	94
$Li_{6,4}Ga_{0,2}La_3Zr_{1,7}Y_{0,3}O_{12}$	$1{,}04\cdot10^{-3}$	золь-гель	95
$Li_{6,65}Ga_{0,15}La_3Zr_{1,90}Sc_{0,10}O_{12}$	$1{,}80\cdot10^{-3}$	золь-гель	96
La u Zr подрешетки			
$Li_{6,8}La_{2,95}Ba_{0,05}Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$	$6{,}50\cdot10^{-4}$	твердофазный	82
$Li_{6,46}La_{2,94}Ba_{0,06}Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$	$6{,}04\cdot10^{-4}$	твердофазный	97
$Li_{6,6}La_{2,75}Y_{0,25}Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$	$4{,}36\cdot10^{-4}$	твердофазный	98

$Li_7La_{2,75}Ca_{0,25}Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$	$7,65 \cdot 10^{-4}$	твердофазный	99
$Li_{6,4}La_{2,95}Ca_{0,05}Ta_{0,6}Zr_{1,4}O_{12}$	$2,84 \cdot 10^{-4}$	растворный	100
$Li_{6,925}La_{2,95}Y_{0,05}Zr_{1,925}Sb_{0,075}O_{12}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	твердофазный	101
$Li_{6,945}La_{2,98}Ba_{0,02}Zr_{1,925}Sb_{0,075}O_{12}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	твердофазный	102
$Li_{6,425}La_{2,875}Sr_{0,125}Zr_{1,65}Te_{0,35}O_{12}$	$4,27 \cdot 10^{-4}$	твердофазный	103
Li, Zr и La подрешетки			
$Li_{6,65}Ga_{0,05}La_{2,95}Ba_{0,05}Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$	$7,20 \cdot 10^{-4}$	твердофазный	82
$Li_{6,52}Al_{0,2}La_{2,98}Ba_{0,02}Zr_{1,9}Y_{0,1}O_{12}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	твердофазный	176
$Li_{5,72}Al_{0,2}La_{2,98}Ba_{0,02}Zr_{1,65}W_{0,35}O_{12}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$	твердофазный	104
$Li_{6,52}Al_{0,2}La_{2,98}Ba_{0,02}Zr_{1,9}Y_{0,1}O_{12}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	твердофазный	105
$Li_{6,75}La_{2,75}Ca_{0,25}Zr_{1,75}Nb_{0,5}O_{12}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	твердофазный	106

При гетеровалентном допировании LLZ компенсация заряда осуществляется литиевыми вакансиями или межузельными ионами лития. Учитывая, что значительные изменения электропроводности имеют место также при изовалентных замещениях, можно сделать вывод, что основным фактором, ответственным за рост проводимости, является в первую очередь стабилизация кубической структуры, а вторым не общая концентрация носителей тока, а перераспределение ионов лития между тетра- и октаэдрическими позициями. Не менее важное влияние на проводимость твердого электролита оказывают плотность керамики и наличие неконтролируемых примесей.

1.1.2. Композиционные твердые электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Повысить проводимость и снизить пористость керамических материалов помимо изо- и гетеровалентного допирования возможно с помощью следующих способов: 1) введением спекающих добавок, например, соли лития Li_3PO_4, $LiBO_2$, Li_3BO_3; 2) путем приготовления стеклокерамических композитов (керамика + стекло) [12, 107]. Стоит отметить, что неорганические стекла способны заполнять поры керамических материалов, они обладают хорошими тепловыми и

механическими характеристиками, а также высокими значениями литий-ионной проводимости. Кроме того, в представленных в литературе исследованиях [107] удалось снизить температуру и/или время спекания кубической модификации LLZ за счет введения таких добавок как Li_3BO_3, Li_3PO_4, Li_4SiO_4, многокомпонентных стекол $Li_2O–B_2O_3–SiO_2–CaO–Al_2O_3$ и $BaO–B_2O_3–SiO_2–CaO–Al_2O_3$, сохранив значения проводимости на уровне 10^{-5}-10^{-4} См/см при 30 °C.

Спекающие добавки могут оказывать различное влияние на морфологию, плотность и фазовый состав композитов, что, в свою очередь, влияет на транспортные свойства твердых электролитов. Механизм действия различных спекающих добавок на проводимость электролита зависит от их природы. Некоторые спекающие добавки находятся на границах зерен керамики; элементы из других добавок могут вытупать в качестве допантов и приводить к частичному замещению в подрешетках твердых электролитов на основе LLZ. В первом случае введение спекающей добавки приводит к увеличению зернограничной проводимости, во втором случае спекающая добавка оказывает влияние и на объемную проводимость твердого электролита [107].

R.H. Basappa et al. [108] использовали 2 масс.% LiOH в качестве спекающей добавки для твердого электролита $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$. Благодаря низкой температуре плавления LiOH (462 °C) добавка заполняет пустоты во время термообработки при 900 °C в течение 12 ч. Такая модификация границ зерен керамики привела к росту проводимости твердого электролита до $7{,}6\cdot10^{-4}$ См/см при комнатной температуре. S. Hao et al. [109] модифицировали $Li_{6,25}La_3Zr_2Al_{0,25}O_{12}$ с помощью введения 3 масс.% LiBr, что привело к увеличению проводимости твердого электролита с $1{,}1\cdot10^{-4}$ до $2{,}8\cdot10^{-4}$ См/см при комнатной температуре. Однако температура и время спекания композиционных электролитов остались достаточно высокими (900 °C – 6 ч, 1100 °C – 6 ч и 1200 °C – 12 ч). Использование в качестве спекающей добавки Li_3OCl позволило получить композиционный электролит на основе $Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$ с высокой литий-ионной проводимостью ($2{,}27\cdot10^{-4}$ См/см при комнатной температуре) при 350 °C [110].

Соединение Li_3BO_3 (LBO) обладает низкой температурой плавления (700 °C) и литий-ионной проводимостью ~10^{-6} См/см при 25 °C [111], поэтому его наиболее часто используют в качестве спекающей добавки, вводимой в твердые электролиты на основе LLZ [112-116]. R.N. Shin et al. [112] исследовали механизм спекания композита на основе кубического LLZ с 8 масс.% добавки Li_3BO_3. С помощью отжига при 1100 °C в течение 8 ч удалось достичь проводимости композита – $1{,}94 \cdot 10^{-5}$ См/см при комнатной температуре. Было установлено, что процесс спекания происходит при плавлении добавки за счет заполнения пор керамики, что способствует уплотнению твердого электролита. R. Takano [113] и N.C. Rosero-Navarro [114] удалось снизить температуру отжига композиционных твердых электролитов на основе LLZ с добавкой Li_3BO_3 до 900 °C, время отжига составило 10 ч. Кубический LLZ, допированный алюминием, после отжига при 900 °C обладал проводимостью – $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре, в то время как введение Li_3BO_3 привело к повышению проводимости на порядок величины, $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ См/см [113]. Добавление 6,5 масс.% Li_3BO_3 в $Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ привело к увеличению относительной плотности (до 90 %) и литий-ионной проводимости твердого электролита (до $7 \cdot 10^{-5}$ См/см при 30 °C), что на два порядка выше по сравнению с исходным электролитом [114]. Также было установлено, что использование в качестве спекающей добавки $LiBO_2$ приводит к образованию примесной фазы $La_2Zr_2O_7$, и как следствие к уменьшению проводимости твердого электролита [113]. В работе K. Tadanaga et al. [115] с помощью введения добавки бората лития в мольном соотношении Li_3BO_3/LLZ, равном 0,68, и отжига при 900 °C в течение 36 ч удалось достичь более высоких значений проводимости композиционного электролита ($1 \cdot 10^{-4}$ См/см при 30 °C). R.A. Jonson и P.J. McGinn [116] также использовали Li_3BO_3 в качестве спекающей добавки для тонкопленочных твердых электролитов на основе $Li_{6,45}Al_{0,1}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ с толщиной 150 мкм. Было обнаружено, что для объемных образцов оптимальное содержание добавки составляет 1-2 масс.% Li_3BO_3 (~$2{,}5 \cdot 10^{-4}$ См/см), а для тонкопленочных электролитов, полученных методом ленточного литья, требовалось меньшее количество добавки – 0,5 масс.% Li_3BO_3 ($2{,}83 \cdot 10^{-4}$ См/см).

G. Zhao et al. [117] в качестве спекающей добавки использовали нитрид бора (BN). В процессе спекания BN взаимодействовал с Li_2CO_3, присутствующим на поверхности зерен $Li_{6,25}Ga_{0,25}La_3Zr_2O_{12}$ (LGLZO), с образованием фазы Li_3BO_3, схема представлена на рисунке 1.6. Этот эффект привел к увеличению относительной плотности (до 93 %), механической прочности (до 5,36 ГПа) и литий-ионной проводимости твердого электролита ($6{,}7 \cdot 10^{-4}$ См/см).

В работе [118] в качестве спекающей добавки было выбрано соединение $Li_{2,3}C_{0,7}B_{0,3}O_3$ из-за его низкой температуры плавления (700 °C), стабильности при контакте с металлическим литием и приемлемых значений проводимости (10^{-6}-10^{-7} См/см). Композиционный электролит на основе LLZ, допированного танталом, с этой же спекающей добавкой, после отжига при 1000 °C в течение 15 ч имел высокие значения литий-ионной проводимости ($1 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре).

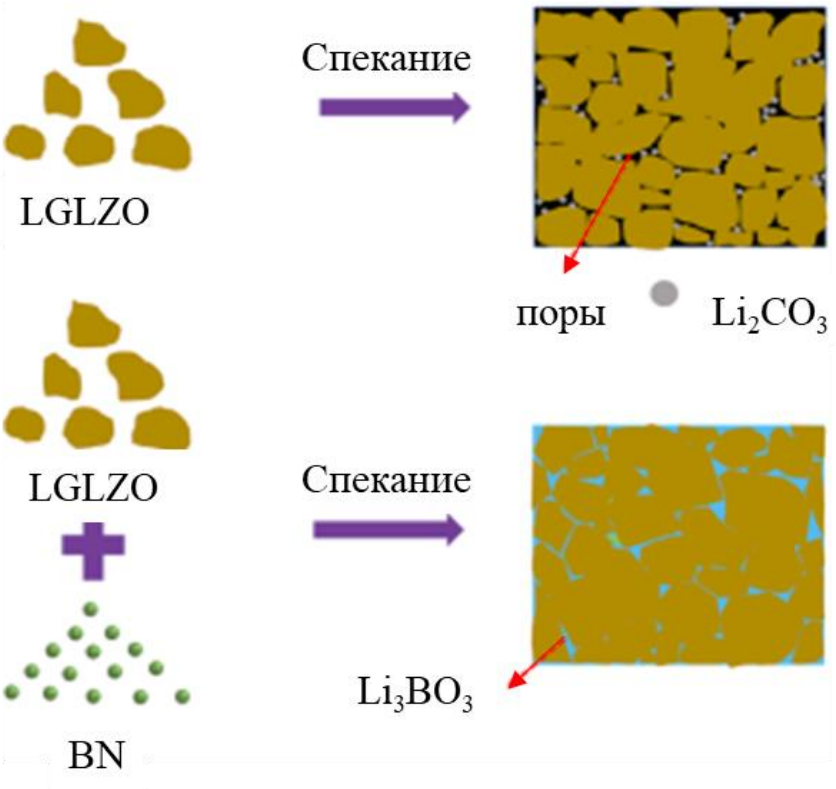


Рисунок 1.6. Схема, иллюстрирующая роль добавки BN для оптимизации границ зерен твердого электролита $Li_{6,25}Ga_{0,25}La_3Zr_2O_{12}$ [117]

При обсуждении влияния спекающих добавок на электропроводность $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ необходимо помнить, что проводимость большинства этих добавок, включая Li_3BO_3, существенно ниже проводимости кубического LLZ, и большое количество добавки может привести к снижению проводимости композиционного электролита.

В работах [119-122] исследован эффект одновременного введения двух добавок. Вводимые добавки при этом играют разную роль: одна приводит к модификации объема зерен керамики, а вторая – располагается на границах зерен. Например, в работе [119] изучен эффект совместного введения Al_2O_3 и Li_3BO_3 в LLZ, допированный ионами тантала и кальция. Было установлено, что добавление 0,21 моль Al_2O_3 и 0,80 моль Li_3BO_3 (мольное отношение оксида алюминия и бората лития к $Li_{6,05}La_{2,95}Ca_{0,05}ZrTaO_{12}$) с последующим отжигом при 900 °C в течение 10 ч приводит к образованию композиционного электролита с относительной плотностью 95 % и литий-ионной проводимостью $1 \cdot 10^{-4}$ См/см при 32 °C. В работе [121] для спекания $Li_{6,5}La_{2,925}Ca_{0,075}Zr_{1,425}Sb_{0,575}O_{12}$ были использованы легкоплавкие добавки – Li_7SbO_6 и Li_3BO_3. Проводимость спеченного при 750 °C композиционного электролита с оптимальным содержанием добавок составила $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре при относительной плотности 87 %. N.C. Rosero-Navarro et al. [122] использовали добавки $75Li_2O \cdot 25B_2O_3$, совместно с оксидом алюминия, для создания композиционного электролита на основе LLZ, допированного танталом. Отличительной особенностью данной работы являлось использование прекурсоров спекающих добавок $Li_2O–B_2O_3$ и Al_2O_3, полученных в виде золя, с последующим смешением с частицами твердого электролита и отжигом при температуре 1000 °C. Полученный композит с 0,5 масс.% $Li_2O–B_2O_3$ и 1,2 мол.% Al_2O_3 обладал высокими значениями проводимости – $8 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °C.

Помимо бората лития в качестве спекающих добавок были рассмотрены стекла Li_3PO_4 и Li_4SiO_4 [123-126]. Было установлено, что за счет добавления 1-6 масс. % стекла Li_3PO_4 в электролит $Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$ удается сократить время спекания с 36 до 6 ч при 1175 °C. Композиционный твердый электролит с 1 масс.%

Li_3PO_4 обладал высокими значениями литий-ионной проводимости – $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ См/см [123]. В работе [124] композиционный электролит $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$ с добавлением 2 масс.% Li_3PO_4 имел более низкие значения проводимости ($1{,}4 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре) по сравнению с твердым электролитом без добавки – $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ См/см.

N. Janani et al. [125] получили композиционный твердый электролит на основе $Li_{6,16}Al_{0,28}Zr_2La_3O_{12}$ с добавлением 1 масс.% Li_4SiO_4. Добавление стекла Li_4SiO_4 с последующей термообработкой при 1200 °C привело к получению композиционного электролита с проводимостью $6{,}1 \cdot 10^{-4}$ См/см при 33 °C и относительной плотностью 96 %. S. Patra et al. [126] также использовали 1 масс.% добавки Li_4SiO_4 к твердому электролиту $Li_{6,16}Al_{0,28}La_3Zr_2O_{12}$. Композиционный твердый электролит, полученный с помощью горячего прессования (1158 °C в течение 2 мин, 127 МПа), обладал литий-ионной проводимостью – $4{,}1 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре. Было установлено, что при горячем прессовании добавка остается в стеклообразном состоянии и заполняет все пустоты. На рисунке 1.7 представлено уплотнение твердого электролита после введения добавки Li_4SiO_4.

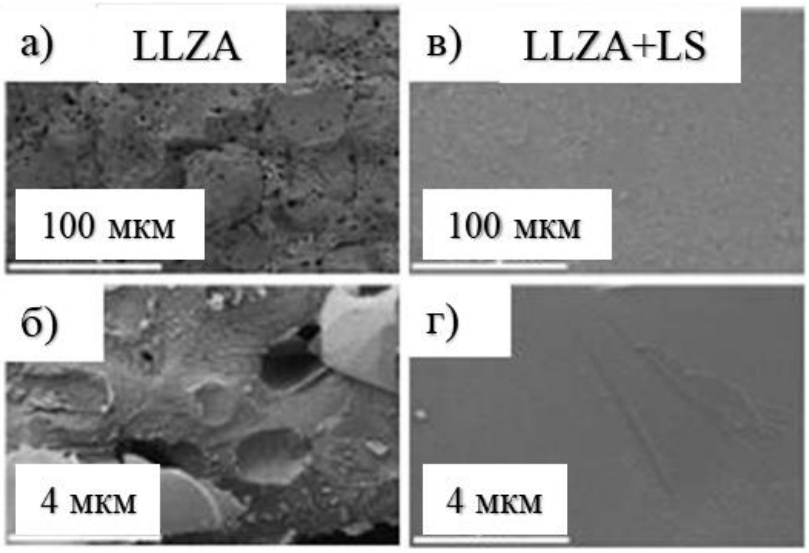


Рисунок 1.7. Микрофотографии сколов твердого электролита $Li_{6,16}Al_{0,28}Zr_2La_3O_{12}$ (а, б) и композиционного электролита $Li_{6,16}Al_{0,28}Zr_2La_3O_{12}$ + 1 масс.% Li_4SiO_4 (в, г) [126]

В качестве спекающих добавок также были рассмотрены многокомпонентные стекла: Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 [127], Li_2O-B_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3 (LBSCA) и BaO-B_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3 (BBSCA) [128]). Известно, что многокомпонентные стекла имеют более высокие значения проводимости, чем двухкомпонентные составы. Проводимость композиционного электролита с 3 масс.% Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 после отжига при 1150 °C в течение 15 ч достигла $4{,}26 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре [127]. N.C. Rosero-Navarro et al. [128] использовали в качестве спекающей добавки многокомпонентные стекла Li_2O-B_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3 и BaO-B_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3 с низкой температурой размягчения. Наибольшей литий-ионной проводимостью ($8 \cdot 10^{-5}$ См/см при 30 °C) обладал композиционный твердый электролит с содержанием 4 масс.% Li_2O-B_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3**,** спеченный при 900 °C в течение 10 ч.

В таблице 1.2 приведены характеристики представленных в литературе композиционных твердых электролитов на основе кубического LLZ с различными спекающими добавками. Можно сделать вывод, что для получения высокопроводящих композиционных твердых электролитов на основе кубического LLZ достаточно введения небольшого количества спекающей добавки с последующей термообработкой при температуре выше 1000 °C, либо увеличением времени выдержки (более 20 ч) при более низких температурах термообработки (800-900 °C).

Таблица 1.2. – Композиционные твердые электролиты на основе LLZ

Твердый электролит	**Добавка**	**σ_t при комнатной темп., См/см**	**Относит. плотность, %**	**Условия термообработки**	**Ссылка**
$Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$	2 масс.% LiOH	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$	96,4	900, 12 ч	[108]

$Li_{6,25}La_3Zr_2Al_{0,25}O_{12}$	3 масс.% LiBr	$2,8\cdot10^{-4}$	89,2	1200, 12 ч	[109]
$Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$	2 масс.% Li_3OCl	$2,27\cdot10^{-4}$	94,0	350 °C,12 ч	[111]
коммерческий LLZ	8 масс.% Li_3BO_3	$1,94\cdot10^{-5}$	86,4	1100 °C, 8 ч	[112]
Al-допированный $Li_7La_3Zr_2O_{12}$	Li_3BO_3 (x=0,68)	$1,9\cdot10^{-5}$	-	900 °C, 10 ч	[113]
$Li_7La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$	6,5 масс.% Li_3BO_3	$7,0\cdot10^{-5}$	86,0	900 °C, 10 ч	[114]
Al- допированный $Li_7La_3Zr_2O_{12}$	Li_3BO_3	$1,0\cdot10^{-4}$	92,0	900 °C, 36 ч	[115]
$Li_{6,45}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}Al_{0,1}O_{12}$	1-2 масс.% Li_3BO_3	$2,5\cdot10^{-4}$	83,5	1000 °C, 6 ч	[116]
$Li_{6,45}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}Al_{0,1}O_{12}$	0,5 масс.% Li_3BO_3	$2,83\cdot10^{-4}$	90,0	шликерное литье, 1000 °C, 6 ч	[116]
$Li_{6,25}Ga_{0,25}La_3Zr_2O_{12}$	2 мол.% BN	$6,7\cdot10^{-4}$	92,9	1150, 6 ч	[117]
$Li_{6,55}La_3Zr_{1,55}Ta_{0,45}O_{12}$	8,9 масс.% $Li_{2.3}C_{0,7}B_{0,3}O_3$	$1,0\cdot10^{-4}$	88,0	1000 °C, 15 ч	[118]
$Li_{6,05}La_{2,95}Ca_{0,05}ZrTaO_{12}$	0,21 моль Al_2O_3, 0,80 моль Li_3BO_3	$1,0\cdot10^{-4}$	95,0	900 °C, 10 ч	[119]
$Li_{6,55}(La_{2,95}Ca_{0,05})(Zr_{1,5}Ta_{0,5})O_{12}$	80 мол.% Li_3BO_3:LLZ	$1,33\cdot10^{-4}$	-	800 °C, 20 ч	[120]
$Li_{6,5}(La_{2,925}Ca_{0,075})(Zr_{1,425}Sb_{0,575})O_{12}$	0,08 Li_7SbO_6, Li_3BO_3 (4.75:1)	$3,1\cdot10^{-4}$	87,0	750 °C, 24 ч	[121]

Ta- допированный $Li_7La_3Zr_2O_{12}$	0,5 масс.% LBO и 1.2 мол.% Al_2O_3	$8{,}0\cdot10^{-4}$	88,0	1000 °C	[122]
$Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$	1 масс.% Li_3PO_4	$7{,}2\cdot10^{-4}$	92,7	1175 °C, 6 ч	[123]
$Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$	5 масс.% Li_3PO_4	$1{,}4\cdot10^{-4}$	-	1140, 16 ч	[124]
$Li_{6,16}Al_{0,28}La_3Zr_2O_{12}$	1 масс.% Li_4SiO_4	$6{,}1\cdot10^{-4}$	96,0	1200 °C	[125]
$Li_{6,16}Al_{0,28}La_3Zr_2O_{12}$	1 масс.% Li_4SiO_4	$4{,}1\cdot10^{-4}$	-	горячее прессование 1158 °C , 2 мин	[126]
Al- допированный $Li_7La_3Zr_2O_{12}$	3 масс.%Li_2O-Al_2O_3-SiO_2	$4{,}26\cdot10^{-4}$	97,0	1150 °C, 15 ч	[127]
$Li_6La_3ZrNbO_{12}$	4 масс.% Li_2O-B_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3	$7{,}78\cdot10^{-5}$	85-90	900 °C, 10 ч	[128]
$Li_6La_3ZrNbO_{12}$	4 масс.% BaO-B_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3	$\sim2{,}52\cdot10^{-5}$	85-90	900 °C, 10 ч	[128]

Преимуществом композиционных электролитов по сравнению с керамикой LLZ является их повышенная стабильность по отношению к компонентам окружающей среды (вода, CO_2) [5, 12]. Так, согласно литературным данным,

твердые электролиты семейства LLZ склонны к повышенной деградации поверхности керамики вследствие взаимодействия с компонентами воздуха [129-131]. L.C. Zhang et al. [120] исследовали устойчивость полученных композиционных электролитов в атмосфере воздуха. Было показано, что проводимость твердого электролита за 4 дня нахождения в атмосфере воздуха снизилась с $2{,}83 \cdot 10^{-6}$ до $3{,}03 \cdot 10^{-8}$ См/см, в то время как композиционные электролиты с добавкой Li_3BO_3 показали более стабильное поведение (снижение проводимости происходило с $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ до $7{,}54 \cdot 10^{-5}$ См/см). Устойчивость твердых электролитов $Li_{6,45}Al_{0,1}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ без добавки Li_3BO_3 и с 4 масс.% Li_3BO_3 также исследовали в ходе выдержки в атмосфере воздуха [116]. Было установлено, что после 72 ч выдержки литий-ионная проводимость образцов $Li_{6,45}Al_{0,1}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ стала меньше в 5 раз, а композиционного твердого электролита в 1,5 раза. Эффективность создания композиционных электролитов отмечена также в работе [126]. Появления примесей карбоната лития на поверхности композиционных твердых электролитов (с добавкой Li_4SiO_4) после выдержки в атмосфере воздуха не было обнаружено. Использование нитрида бора (BN) в качестве спекающей добавки было предложено в качестве перспективного решения проблемы удаления карбоната лития с поверхности керамических зерен $Li_{6,25}Ga_{0,25}La_3Zr_2O_{12}$ [117]. При повышенной температуре BN взаимодействует с Li_2CO_3 с образованием фазы Li_3BO_3, что приводит к защите LLZ от дальнейшего взаимодействия с компонентами воздуха.

Другим положительным эффектом при создании композиционных электролитов является улучшение смачиваемости поверхности твердого электролита металлическим литием и предотвращение роста дендритов лития сквозь него в процессе гальваностатического циклирования [5, 12, 129, 132, 133]. Так, например, композиционный электролит на основе LLZ с добавлением Li_4SiO_4 [126] обнаруживал плотный контакт с металлическим литием, в то время как твердый электролит без добавки имел поры на границе с Li анодом. В работе [124] было установлено, что добавка Li_3PO_4 концентрируется по границам зерен твердого электролита $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$ и приводит к подавлению образования дендритов

Li в процессе циклирования симметричных ячейках с литиевыми электродами. Несмотря на то, что $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$ с добавкой 2 масс.% Li_3PO_4 имел более низкие значения проводимости по сравнению с твердым электролитом без добавки, данная модификация привела к снижению сопротивления на границе твердый электролит | Li с 2080 до 1008 Ом см^2 при комнатной температуре. Подавление роста дендритов лития в процессе циклировании симметричных ячеек с литиевыми электродами было отмечено и для композиционного электролита на основе $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$ с 2 масс.% LiOH [108].

Таким образом, из анализа представленных в литературе данных можно сделать вывод, что введение относительно небольших количеств (единицы массовых процентов) спекающих добавок в твердые электролиты на основе кубического LLZ имеет ряд положительных эффектов (рисунок 1.8).



Рисунок 1.8. Влияние введения спекающих добавок на свойства и условия термообработки твердых электролитов на основе LLZ

1.3. Анодные материалы и проблемы формирования границы анод│твердый электролит

В качестве анодов полностью твердотельного источника тока могут быть рассмотрены различные вещества (например, C, Si, $Li_4Ti_5O_{12}$ [12, 134, 135]), но наиболее перспективным материалом для создания высокоэнергоемкого источника тока является – металлический литий. Как уже было упомянуто ранее, переход от жидких электролитов к твердым позволяет рассматривать в качестве анодного материала металлический литий, обладающий рекордными значениями

энергоемкости благодаря его высоким значениям теоретической удельной емкости (3860 мА ч/г) и низкой плотности (0,59 г/см^3). Однако использование Li в качестве анодного материала ограничено его высокой реакционной способностью с большинством известных литий-проводящих твердых электролитов. С помощью иммерсионного теста было установлено, что кубический $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ обладает стабильностью по отношению к расплавленному литию [20, 136], что позволяет рассматривать его в качестве потенциального твердого электролита в литиевых источниках тока.

Создание плотной и высокопроводящей границы между металлическим литием и твердым электролитом на основе LLZ является одной из основных задач при реализации высокоэнергоемких полностью твердотельных источников тока. Однако при формировании и циклировании электрохимических ячеек на основе твердого электролита с Li анодом, исследователи сталкиваются с рядом проблем [137-144]:

- прорастание дендритов лития сквозь твердый электролит, приводящее к короткому замыканию;

- плохая смачиваемость (адгезия) поверхности твердого электролита металлическим литием, приводящая к образованию пустот (пор) на границе раздела двух фаз.

Кроме того, необходимо учитывать особенности процесса переноса тока через границу Li | твердый электролит. Используя теорию функционала плотности и вычислительный метод упругой ленты, A.S. Burov et al. [145] показали, что энергия активации переноса ионов Li^+ через границу $Li_{мет.}$ | твердый электролит увеличивается на 0,1–0,3 эВ по сравнению с барьерами миграции Li^+ в объеме твердого электролита LLZ (0,06 эВ). Полученный результат авторы объясняют расширением области игтерфейса, связанный с образованием тонкой аморфной области между кристаллическим литиевым анодом и электролитом LLZ. Уменьшение электронной плотности в аморфной области связано с сегрегацией вакансий лития и приводит к появлению минимума на общем профиле подвижности литиевых вакансий. Формирование этого минимума увеличивает

эффективный барьер переноса заряда из Li анода в электролит LLZ, т.е. в процессе зарядки.

С целью решения представленных проблем предложены следующие способы оптимизации границы Li|твердый электролит:

- получение плотного электролита без пор и трещин для предотвращения короткого замыкания, вызванного образованием дендритов лития;

- переход к литиевым сплавам (Li-In, Li-Mg и др.), которые обладают лучшей смачиваемостью и меньшей химической активностью по сравнению с чистым литием;

- нанесение промежуточного (буферного) слоя на поверхность твердого электролита, приводящего к формированию литиофильного слоя, с использованием различных функциональных материалов – аморфные оксидные твердые электролиты, металлы, LiF, Al_2O_3, материалы на основе углерода и др.;

- использование композиционного электролита, содержащего смесь компонентов твердого электролита с функциональными материалами, для подавления роста дендритов лития на границах зерен и улучшения смачиваемости Li анодом.

1.3.1. Переход к композиционным твердым электролитам

При анализе литературных данных по композиционным твердым электролитам на основе LLZ отмечен положительный эффект от введения спекающих добавок в твердые электролиты с целью снижения сопротивления на границе между твердым электролитом и электродом. Подобные добавки приводят к заполнению пустот в керамическом электролите и, как следствие, к подавлению роста дендритов лития в процессе циклирования симметричных ячеек с литиевыми электродами [108], рисунок 1.9. Следует отметить, что при данном подходе важно, чтобы вводимая добавка в LLZ не деградировала в контакте с металлическим литием.

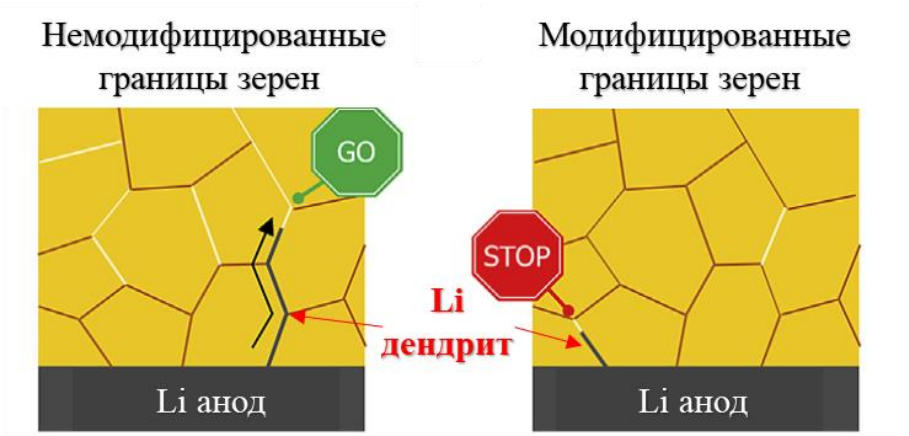


Рисунок 1.9. Схематическое изображение подавления роста дендритов Li в композиционных твердых электролитах [108]

1.3.2. Использование металлических сплавов на основе лития

Применение металлических сплавов на основе лития в качестве анодных материалов также можно рассматривать как одно из решений проблем, связанных с высоким межфазным сопротивлением, образованием дендритов лития и высокой реакционной способностью чистого лития. X. Gao et al. [146] отметили, что по сравнению с чистым литием, литий-металлический сплав обладает способностью подавлять рост дендритов лития за счет более прочной связи ионов лития в сплаве. Так, например, анод Li_xSi демонстрирует высокую удельную емкость даже с небольшим содержанием лития (емкость $Li_{4,4}Si$ составляет 2000 мАч/г) за счет сверхвысокой емкости Si (4200 мАч/г). Также в качестве анодных материалов широко известны сплавы лития с другими элементами, например, Li-Sn и Li-Ge. Z. Tu et al. [147] разрабатывали аккумуляторы с гибридными анодами на основе Li-Sn, которые обладают высокими токами обмена и стабильными характеристиками. Однако, согласно данным, представленным в литературных обзорах [148, 149], основным недостатком применения данных сплавов является объемное изменение металлических электродов (особенно на основе Si, Sn) при окислении/восстановлении лития.

Na, Mg, Zn, In, Ag, Au также могут быть рассмотрены в качестве элементов, способных образовывать с литием сплавы [150]. T. Krauskopf et al. [151]

установили, что введение 10 ат.% Mg в металлический литий позволяет эффективно предотвратить потерю контакта (образование пор на границе раздела) между анодом и твердым электролитом на основе LLZ при электрохимических испытаниях (рисунок 1.10). C. Yang et al. [152] также показали, что переход к литий-магниевому сплаву ($Li_{0,93}Mg_{0,07}$) способствует формированию плотного контакта с твердым электролитом $Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$. Низкое межфазное сопротивление сохраняется даже при удалении значительного количества лития без образования пустот на границе в процессе циклирования электрохимической ячейки. Использование Li-Zn сплава с 5 и 10 ат.% Zn привело к улучшению контакта между металлическим анодом и твердым электролитом $Li_{6,28}Al_{0,24}La_3Zr_2O_{12}$ и, как следствие, к снижению межфазного сопротивления [153]. Формирование границы раздела фаз без пор и пустот показано с помощью растровой электронной микроскопии; согласно данным электрохимической импедансной спектроскопии наименьшее сопротивление на границе анод | твердый электролит (7,5 Ом $см^2$) имела симметричная ячейка с $Li_{0,95}Zn_{0,05}$. Помимо низкого межфазного сопротивления, симметричные ячейки с Li-Zn анодом показали стабильную работу в процессе гальваностатического циклирования (при плотности тока 0,35 и 0,5 $мА/см^2$) без короткого замыкания.

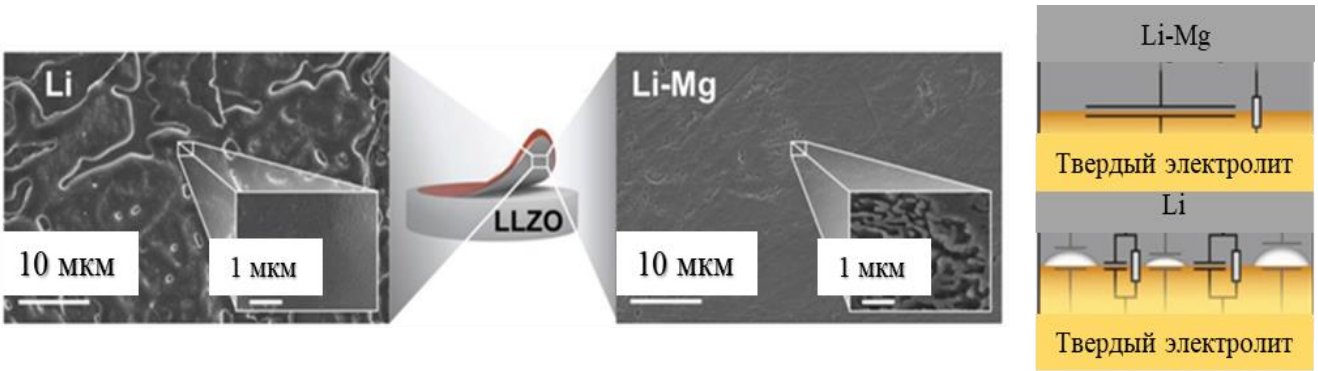


Рисунок 1.10. Микрофотографии Li и Li-Mg сплава и схематическое изображение процессов на границе анод | твердый электролит в процессе циклирования [151]

В качестве перспективных анодных материалов можно рассматривать сплавы в системе Li-In, поскольку они обладают рядом преимуществ, таких как

высокие скорости электрохимической реакции Li^+/Li^0 и меньшая химическая активность по сравнению с чистым Li [150]. Согласно фазовой диаграмме, введение менее 50 ат.% Li не приводит к образованию каких-либо соединений в системе Li-In [154]. В работе X. Liang et al. [155] Li-In сплав ($Li_{13}In_3$) был получен с помощью восстановления InCl литием. Симметричные ячейки с композиционным сплавом $Li_{13}In_3$/LiCl и органическим электролитом (1M бис(трифторметан)сульфонимида лития (LiTFSI) в диоксолане/диметоксиэтане) продемонстрировали стабильную работу в процессе циклирования более 1000 ч при плотности тока 2 мА ч/см^2. Некоторые свойства Li-In электрода в электрохимических ячейках с жидким и твердым электролитом Li_3PS_4 были исследованы A.L. Santhosha et al. [154]. Согласно фазовой диаграмме, состав сплава с 44 ат.% лития относится к двухфазной области ((In)– LiIn). Установлено, что циклирование симметричной ячейки в течение 200 ч (100 циклов) не приводило к ее деградации. Li-In электрод демонстрирует быстрый перенос заряда, а также химическую стабильность при контакте с твердым электролитом Li_3PS_4. Однако при циклировании симметричных ячеек с более высоким содержанием Li в Li-In сплаве наблюдалась их нестабильная работа и повышение потенциала со временем, что связано с неустойчивостью твердого электролита в контакте с литием. Эффективность использования Li-In анода вместо Li в контакте с твердым электролитом на основе Li_6PS_5Cl была также продемонстрирована в работах [154-158]. X. Gao et al. [146] разработали конструкцию анода, в которой в вертикально ориентированный каркас ZnO@CNT был добавлен обогащенный по литию сплав ($Li_{13}In_3$). Симметричные ячейки с твердым электролитом $Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$ демонстрировали стабильную работу в процессе циклирования при высоких плотностях тока (5 мА/см^2).

1.3.3. Использование буферных слоев

Тонкие слои различных металлов (Au, Al, Nb, Cu и др.) и их оксидов, различных элементов и соединений, а также полимерных электролитов показали свою эффективность в качестве буферного слоя в полностью твердотельных

источниках тока с твердыми электролитами на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ [141-144]. Выбор различных элементов или соединений обусловлен их переходом в ходе химической реакции с литием в литийсодержащий сплав, либо литий-проводящее соединение, что обеспечивает не только уменьшение контактного сопротивления на границе, но и стабильную работу электрохимической ячейки в процессе циклирования.

В ряде работ оптимизация границы между литиевым анодом и твердым электролитом на основе LLZ осуществлена с помощью буферного слоя – литий-проводящей фазы [159-166]. G.V. Alexander et al. [159] предложили использование графита (радиочастотное напыление) и ниобата лития (метод термического испарения) в качестве буферных слоев с целью улучшения смачиваемости литием поверхности твердого электролита $Li_{6,28}Al_{0,24}La_3Zr_2O_{12}$. Модификация границы привела к значительному снижению сопротивления на границе с литиевым анодом с 1078 Ом см^2 до 91 и 58 Ом см^2 при нанесении $LiNbO_3$ и C соответственно. Y. Zhang et al. [160] также использовали C слой для оптимизации границы между $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ и Li анодом. Графитовый слой был нанесен на поверхность твердого электролита с помощью обычного карандаша. В процессе заряда/разряда электрохимической ячейки происходило химическое взаимодействие графита с литием с образованием LiC_6, облегчающего перенос Li^+ и электронов.

Y. Zhang et al. [163] нанесли $LiPO_3$ различной толщины от 50 до 450 нм на поверхность твердого электролита $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ с помощью радиочастотного магнетронного распыления. Нанесение буферного слоя $LiPO_3$ привело к снижению сопротивления на границе Li | твердый электролит с 1580 до 176 Ом см^2 для образцов с толщиной промежуточного слоя 150 нм. S. Rajendran et al. [164] использовали для модификации границы нитрид бора (BN), нанесенный на поверхность твердого электролита $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$. Данное покрытие способствовало снижению межфазного сопротивления на границе с металлическим Li с 1660 до 220 Ом см^2 при 22 °C, а также стабильному поведению симметричных ячеек в течение 1400 циклов. X. Han et al. [165] обнаружили, что нанесение Al_2O_3 на керамику $Li_7La_{2,75}Ca_{0,25}Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ привело к улучшению

контакта твердого электролита с литием и снижению межфазного сопротивления с 1710 до 34 Ом $см^2$ за счет образования на границе литий-проводящей фазы ($Li_2Al_4O_7$). На рисунке 1.11 представлены микрофотографии скола твердого электролита с литием, характеризующиеся неплотным контактом, а также исследуемый скол после использования буферного слоя оксида алюминия, приводящего к формированию границы раздела без пор. W. Jiang et al. [166] использовали в качестве буферного слоя AlN (8 мкм). Данное соединение обеспечивало беспрепятственную диффузию ионов лития, что позволило снизить сопротивление на границе Li | $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ с 7 890 до 890 Ом $см^2$ при комнатной температуре.

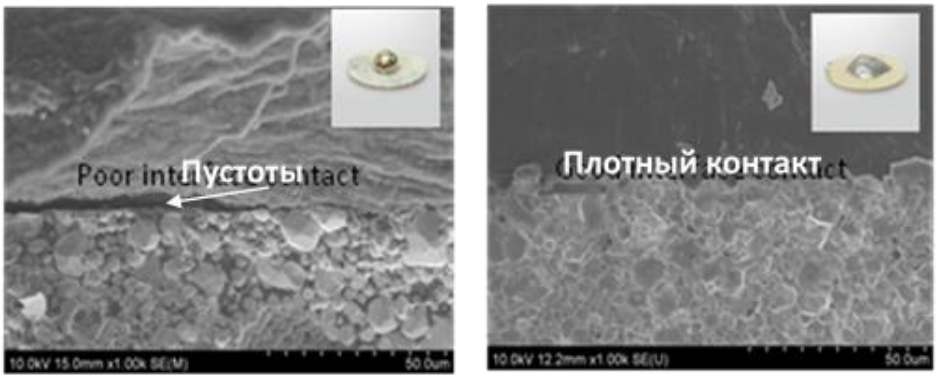


Рисунок 1.11. Микрофотографии немодифицированной (а) и модифицированной с использованием Al_2O_3 (б) границы Li | $Li_7La_{2,75}Ca_{0,25}Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ [165]

В ряде работ [167-180] оптимизация границы между литиевым анодом и твердым электролитом на основе LLZ осуществлена с помощью буферного слоя, приводящего к формированию сплава на основе лития. В качестве металлического буферного слоя для оптимизации границы Li | твердый электролит LLZ часто используют Au. Так, например, C.L. Tsai et al. [167] использовали слой Au для снижения сопротивления между $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ и литиевым электродом. Образование Li-Au сплава привело к снижению сопротивления на границе Li | твердый электролит с 3000 до 380 Ом $см^2$. G.V. Alexander et al. [168] также использовали в качестве буферного слоя Au, формирование Li-Au сплава было проведено с помощью термообработка при 180 °C. В работе J. Wakasugi et al. [169]

было установлено, что на межфазное сопротивление влияет толщина нанесенного слоя Au, минимальное сопротивление на границе анод | твердый электролит ~150 Ом см^2 при 60 °C достигнуто для образцов с толщиной нанесенного Au – 50 нм. W. Feng et al. [170] предложили использовать серебро с целью формирования Li-Ag сплава на границе раздела между Li и $Li_7La_{2,75}Ca_{0,25}Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$. Промежуточный слой Ag толщиной 300 нм был нанесен с помощью магнетронного напыления, а нагрев до 200 °C с последующей выдержкой приводил к формированию Li-Ag сплава и снижению сопротивления на исследуемой границе с 1534 до 66 Ом см^2. В другой своей работе [173] коллектив авторов исследовал возможность использования германия в качестве промежуточного слоя. Нанесения этого слоя толщиной 20 нм на твердый электролит $Li_{6,85}La_{2,9}Ca_{0,1}Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ с последующим формированием на границе Li-Ge сплава привело к снижению сопротивления на границе Li | твердый электролит с 900 до 115 Ом см^2.

Другим элементом, широко используемым в качестве формирования промежуточных слоев между литием и твердым электролитом семейства LLZ, является олово [174, 175]. Данный выбор обусловлен высоким коэффициентом диффузии лития и высокой электронной проводимостью Li_xSn сплава, образующегося на исследуемой границе. J. Lou et al. [176] для решения проблемы плохого контакта металлического лития с твердым электролитом $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ использовали нанесение на поверхность керамики тонкой прослойкой оксида индия и оксида олова. Промежуточный слой был нанесен методом магнетронного напыления, мишень представляла собой смесь из 90 масс.% In_2O_3 и 10 масс.% SnO_2. In и Sn при контакте с литием образуют сплавы Li_xIn и Li_xSn. SnO_2 может реагировать с литием с образованием Li_2O и Li_xSn [174, 175]. Формируемый состав промежуточного слоя приводит к снижению сопротивления на границе между Li и твердым электролитом с 1192 до 32 Ом см^2.

W. Feng et al. [177] исследовали в качестве промежуточных слоев Sn и его сплав с медью – Cu_6Sn_5. Модификация границы Li | $Li_7La_{2,75}Ca_{0,25}Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ с помощью Sn и Cu_6Sn_5 способствовала снижению сопротивления с 1489 до 168 и 236 Ом см^2 соответственно. Стоит отметить, что симметричные ячейки с Cu_6Sn_5

показали меньшие значения сопротивления на границе, чем ячейки, модифицированные чистым Sn. Было установлено, что Cu в Cu_6Sn_5 способствует не только уменьшению объемных изменений электрода, но и сдерживает диффузию Sn. Плотный контакт Li с твердым электролитом сохраняется при деинтеркаляции ионов лития благодаря сохранению каркаса $Li_{2+x}Cu_{1-x}Sn$. J. Cui et al. [178] рассматривали в качестве кандидатов для формирования промежуточных слоев Al, Sn, Sb, Bi, Cu и их двойные соединения. Были исследованы двойные сплавы на основе олова (Sn-X, где X – это Al, Cu, Bi и Sb) и установлено, что термодинамически стабильная фаза Li-Sn-X образуется в случае X=Cu. Sn покрыто ультратонким слоем оксидов (SnO/SnO_2), поэтому состав промежуточного слоя представляет собой двойной оксид – $Cu_zSn_yO_x$ ($6/5 < z/y < 3$). Симметричные ячейки с Li электродами и поверхностно-модифицированным твердым электролитом показали стабильное поведение в процессе циклирования.

L. Zhang et al. [179] с помощью магнетронного напыления нанесли слой ZnO на поверхность твердого электролита $Li_{6,55}La_{2,95}Ca_{0,05}Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$. Было обнаружено, что введение ZnO с последующим формированием продуктов его реакции с металлическим литием может значительно снизить сопротивление на границе между литием и твердым электролитом, но этот положительный эффект ослабляется с увеличением толщины слоя ZnO. Z. Wan et al. [180] методом магнетронного напыления сформировали пористый слой Zn на поверхности $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ для создания трехмерного слоя сплава Li-Zn на границе раздела Li | твердый электролит при плавлении Li (300 °C). Данная модификация границы привела к снижению сопротивления с 319,8 до 1,9 Ом см^2. Каркас из 3D-сплава может улучшить кинетику транспорта Li^+ и способствовать равномерному распределению ионов лития на границе раздела, подавляя рост дендритов лития.

Более сложные модификации границы твердого электролита с литиевым анодом, приводящие к образованию нескольких фаз, представлены в работах [181-184]. G. Lu et al. [181] в качестве промежуточного слоя между твердым электролитом $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ и Li анодом использовали AlF_3. Предварительная термообработка полуэлемента при 280 °C привела к формированию на границе

литий-проводящих фаз – Al_4Li_9 и LiF. A. Cheng et al. [182] предложили в своем исследовании использование SnF_2, после литирования при повышенной температуре SnF_2 переходит в LiF и $Li_{22}Sn_5$. Использование фторсодержащих фаз приводило к образованию фторида лития. Данный электронблокирующий промежуточный слой препятствует дендритообразованию лития сквозь твердый электролит [181-183].

1.4. Катодные материалы и проблемы формирования границы катод │твердый электролит

Наиболее часто в литературе представлены и протестированы полностью твердотельные ячейки на основе твердых электролитов семейства LLZ с Li анодом и традиционными для литий-ионных аккумуляторов катодными материалами ($LiCoO_2$ (LCO), $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$ (NMC), $LiFePO_4$ (LFP)). Данные электродные материалы показали стабильное поведение в течение большого количества циклов заряда/разряда без значительных падений емкости в традиционных литий-ионных аккумуляторах, в том числе отсутствие значительных объемных изменений в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития [186-188].

Li_xCoO_2 ($0<x<1$) относится к слоистым оксидам с потенциалом 3,8 - 4,4 В относительно Li^+/Li^0 [189]. $LiCoO_2$ с ромбоэдрической структурой (R3m) считается привлекательным катодным материалом благодаря его высокой теоретической удельной емкости (274 мА·ч/г), низкому саморазряду и стабильным характеристикам при циклировании [190]. Сложные слоистые оксиды лития и переходных металлов NMC в настоящее время рассматриваются в качестве одних из предпочтительных катодных материалов благодаря их высокой обратимой электрохимической емкости и плотности энергии. $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ демонстрирует емкости около 200 мА·ч/г с максимальной скоростью до 1,6 А/г в диапазоне напряжений от 2,5 до 4,6 В [191]. Ni-обогащенные катоды $LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$ и $LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$ могут обеспечить высокие значения удельной емкости (до 220 мА·ч/г) и плотности энергии (до 800 Вт·ч/кг) [192]. Соединение $LiFePO_4$ со структурой оливина обладает обратимой интеркаляцией и

деинтеркаляцией лития при потенциале ~3,5 В относительно Li^+/Li^0 с теоретической емкостью 170 мА·ч/г [193]. Чистый феррофосфат лития характеризуется низкими значениями электронной проводимости, поэтому для её увеличения в состав катодной массы вводят сажу [193, 194].

В ряде работе [195-198] была изучена термическая устойчивость твердых электролитов на основе LLZ в контакте с различными катодными материалами. Было показано, что твердый электролит $Li_{6,25}Al_{0,25}La_3Zr_2O_{12}$ устойчив в контакте с $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ и $LiFePO_4$ до 800, 600 и 400 °C соответственно [198]. Продукты химической реакции между $LiCoO_2$ и LLZ, допированным Al^{3+} и Nb^{5+}, также не были обнаружены после изотермической выдержки их смеси при 790 °C [196]. Согласно литературным данным [195] $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ реагирует с катодными материалами $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ и $Li_2MMn_3O_8$ (M = Fe, Co), образуя перовскитоподобные продукты реакции при температурах выше 400 °C. Однако, согласно данным [197], катодные материалы со структурой шпинели ($Li_2NiMn_3O_8$, $Li_2FeMn_3O_8$ и $LiCoMnO_4$) не реагируют с $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ при нагреве смеси до 600 °C.

Разнообразие электродных материалов для литиевых и литий-ионных источников тока делает весьма востребованными вычислительные методы оценки совместимости используемых соединений и твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. В качестве такой методики может быть использована теория функционала плотности (DFT). Так например, L.J. Miara et al. [199] использовали расчеты DFT для сравнения термодинамической стабильности LLZ с катодами $LiCoO_2$, $LiMnO_2$ и $LiFePO_4$. Наиболее стабильное поведение показала граница LLZ|$LiCoO_2$, в то время как LLZ в контакте с $LiFePO_4$ оказался наиболее реакционноспособным, что приводило к образованию Li_3PO_4, $La_2Zr_2O_7$, La_3FeO_6 и $LiFeO_2$. Также на основе расчетов DFT, W.D. Richards et al. [200] сделали вывод о том, что твердые электролиты на основе LLZ удовлетворяют требованиям стабильности для высоковольтных катодов.

Как и в случае с анодом, для границы катод | твердый электролит возникают проблемы точечного контакта между двумя твердыми телами. Так, например, в

обзорной статье Y. Jiang et al. [201] рассмотрены вопросы электрохимической и механической неустойчивости между катодом и твердым электролитом. Электрохимическая неустойчивость вызвана формированием примесных фаз на границе между электродом и электролитом за счет химического взаимодействия компонентов и под действием приложенного электрического тока. Стоит отметить, что образованный межфазный слой – «solid electrolyte interphase» (SEI, межфазный слой твердого электролита), может иметь как положительный эффект, облегчая транспорт носителей тока через границу, так и отрицательный, блокируя перенос тока. Кроме того, возможна самодиффузия элементов через границу электрод|электролит, приводящая к образованию обедненных по литию фаз, что приводит к росту сопротивления на границе. Механическая неустойчивость возникает из-за разных значений модуля Юнга и твердости керамических электролитов и электродных порошков, что приводит к точечному контакту на границе твердое|твердое. Катодные материалы в процессе циклирования имеют склонность к незначительным объемным изменениям, что при длительном циклировании также приводит к образованию пустот на границе двух фаз.

С целью решения данных проблем предложены несколько способов: переход к композиционным твердым электролитам, использование промежуточных слоев на границе катод | твердый электролит, а также создание композиционных катодных материалов [201-204]. Введение дополнительных фаз между частицами катода и твердого электролита направлено на предотвращение взаимодействия между соединениями и обеспечения плотного контакта. При формировании катода для традиционных литий-ионных источников тока с жидким и полимерным электролитом помимо основного активного материала используются добавки сажи (для повышения электронной проводимости) и связки (для удержания катодной массы на токоподводе и обеспечения контакта между частицами). Подбор состава катодной массы для полностью твердотельного источника тока является в настоящее время наиболее актуальной задачей, так как используемые компоненты должны обеспечивать комплексное решение проблемы электрохимической и механической неустойчивости между катодом и твердым электролитом. Кроме

того, при оптимизации границы катод | твердый электролит на основе LLZ следует учитывать совместимость катодного материала с твердыми электролитами семейства гранатов.

В качестве промежуточных слоев для оптимизации границы катод | твердый электролит используют жидкие или полимерные электролиты, а также тонкие слои различных веществ, нанесенные методами напыления и представляющие собой литий-проводящие соединения [164, 185, 205-208]. Например, W. J. Li et al. [207] получили композиционный катод на основе LFP с добавкой твердого электролита $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ с помощью механического смешения и отжига в атмосфере азота. Однако для оптимизации границы между композиционным катодом и твердым электролитом семейства LLZ потребовалось введение жидкого электролита (1 M $LiPF_6$ в смеси карбонатов). Lan et al. [208] также использовали традиционный для литий-ионных аккумуляторов жидкий электролит (1M $LiPF_6$ в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната (1:1)) для оптимизации границы между твердым электролитом $Li_{6,35}Ga_{0,15}Nb_{0,2}La_3Zr_{1,8}O_{12}$ и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$. Введение жидкого электролита способствовало стабильной работе собранных электрохимических ячеек при более высоких разрядных емкостях. G.V. Alexander et al. [159] использовали в качестве промежуточного слоя между $Li_{6,28}Al_{0,24}La_3Zr_2O_{12}$ и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ слой гелевого электролита, состоящего из полимера поливинилиденфторида (ПВДФ) и жидкого электролита (1 M бис(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI) в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1:1)). Jiang et al. [201] модифицировали границу $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ | $LiFePO_4$ с помощью ультратонкого полимеризованного «in situ» промежуточного слоя, что привело к снижению сопротивления на исследуемой границе до 214 Ом $см^2$ при комнатной температуре. Таким образом промежуточный слой вводимого жидкого или полимерного электролита заполняет пустоты между керамикой LLZ и катодным материалом, обеспечивая проводимость по катионам лития. T. Kato et al. [209] нанесли тонкий слой Nb (10 нм) на поверхность твердого электролита LLZ методом высокочастотного магнетронного напыления. Термообработка привела к формированию аморфного слоя толщиной ~100 нм с

низким сопротивлением на границе двух фаз, изолировав их от прямого контакта и препятствуя образованию примеси La_2CoO_4 между твердым электролитом на основе LLZ и LCO. Снижение сопротивления на границе катод | твердый электролит с 2600 до 150 Ом см^2 достигнуто за счет создания плотного контакта между LLZ и LCO, буферный слой способствовал облегчению транспорта Li^+ к активному материалу.

Однако большее количество исследований посвящено композиционным катодным материалам – в катодную массу дополнительно вводят ионные жидкости, полимеры, легкоплавкие литийсодержащие добавки, литий-проводящие электролиты. Данные добавки при этом выполняют роль связующего, применяемого в катодных массах традиционных литий-ионных аккумуляторов. Наиболее часто в катодную массу вводят жидкий или полимерный электролит [210-214]. Например, Z. Lu et al. [210] разработали композиционный катодный материал на основе LFP с добавлением бис(трифторметансульфонил)имида лития, сукцинонитрила и фторэтиленкарбоната. Введение данной добавки способствовало снижению сопротивления на границе катода и твердого электролита в электрохимической ячейке Li| $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$|$LiFePO_4$ с ~13 000 до 560 Ом см^2 при комнатной температуре. R.J. Chen et al. [211] использовали полимерный материал (полиэтиленоксид (ПЭО), SiO_2, $LiN(CF_3SO_2)_2$) для модификации границы твердого электролита с LFP. W. Zhang et al. [212] ввели в композиционный катод на основе LFP частицы литий-проводящего электролита LLZ с полимерной матрицей на основе ПЭО (LFP:C:LLZ-ПЭО-$LiClO_4$ в массовом соотношении 7:1:2). Полимерный электролит выполнял роль связки в катодной массе, а также обеспечивал плотный контакт с твердым электролитом LLZ.

Y. Ren et al. [214], проанализировав перспективы перехода к композиционным катодным материалам, отметили, что при введении жидкого или полимерного электролита на границу с керамикой может возникать сопротивление переносу заряда, обусловленное образованием межфазного слоя с высоким сопротивлением или сольватацией ионов лития в полимерном электролите. Так, например, было обнаружено, что соль $LiPF_6$ и карбонатные растворители

реагируют с LLZ, образуя низкопроводящие продукты реакции. Кроме того, использование $LiPF_6$ может привести к образованию HF в присутствии воды, что может пассивировать поверхность LLZ. Наиболее часто используемые мягкие полимеры на основе ПЭО имеют тенденцию к окислению при более высоких напряжениях, что значительно затрудняет использование высоковольтных катодных материалов (NMC, LCO). Кроме того, стоит отметить, что при введении подобных добавок нельзя говорить о получении полностью твердотельного источника тока, обладающего обозначенными ранее преимуществами. Поэтому более детальное внимание должно быть обращено на использование в качестве связки спекающих добавок.

Формирование плотного контакта между твердыми частицами катода и твердого электролита может быть осуществлено за счет спекания. При этом для снижения температуры термообработки в катод вводят легкоплавкие литий-проводящие добавки, которые обеспечивали бы хороший контакт между частицами катода и твердого электролита. Введение литий-проводящих легкоплавких добавок в катодный материал направлено на создание промежуточных слоев между катодом и твердым электролитом, которые позволяют обеспечить благоприятные условия для ионно-электронного переноса. В качестве перспективной добавки, выполняющей роль защитного покрытия и связующего в катодной массе, используют соединение Li_3BO_3 (LBO). LBO в процессе термообработки может переходить в жидкую фазу благодаря низкой температуре плавления (~700 °C), формируя плотный контакт с другими твердыми частицами. Кроме того, LBO обладает литий-катионной проводимостью (~10^{-6} См/см при комнатной температуре).

При формировании композиционных катодов с добавкой LBO используют различное количество вводимой добавки. Например, S. Ohta et al. [215] ввели 25 масс.% LBO в состав катодной массы на основе кобальтита лития. Материал катода был получен методом трафаретной печати на поверхности твердого электролита LLZ, допированного ниобием, с последующим отжигом при 700 ºC в течение 1 ч. Сопротивление на границе катод | твердый электролит составило 230 Ом $см^2$. E.J.

Cheng et al. [216] предварительно смешивали LBO и LCO в массовом соотношении 3:7, отжигали при 800 °C в течение 2 ч в атмосфере воздуха и наносили с помощью аэрозольного осаждения на LLZ, допированный алюминием, рисунок 1.12. Сопротивление модифицированной границы составило 90 Ом см^2 при комнатной температуре, благодаря формированию плотного контакта между частицами после термообработки, рисунок 1.12. T. Liu et al. [217] использовали композиционный катод на основе LCO с добавлением LBO, In_2O_5Sn и поливинилиденфторида в массовом соотношении 54:27:9:10 в N-метил-2-пирролидон. Термообработка композиционного катода, нанесенного на поверхность твердого электролита $Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$, при 700 °C привела к формированию границы раздела без пор. Отмечено, что основной вклад в сопротивление электрохимической ячейки с литиевым анодом вносит граница катод | твердый электролит. Повышение температуры с комнатной до 80 °C приводит к значительному снижению сопротивления на данной границе с 1300 до 60 Ом.

G.V. Alexander et al. [218] использовали Li_2SiO_3 в качестве промежуточного слоя между $Li_{6,28}Al_{0,24}La_3Zr_2O_{12}$ и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$. Также добавка Li_2SiO_3 была введена в состав композиционного катода на основе NMC. Спекающая добавка заполняла пустоты между частицами, создавая однородный и плотный контакт между твердым электролитом и NMC. Сопротивление на модифицированной границе было снижено с 65 000 Ом см^2 до 675 (при 25 °C) и 351 Ом см^2 (при 100 °C).

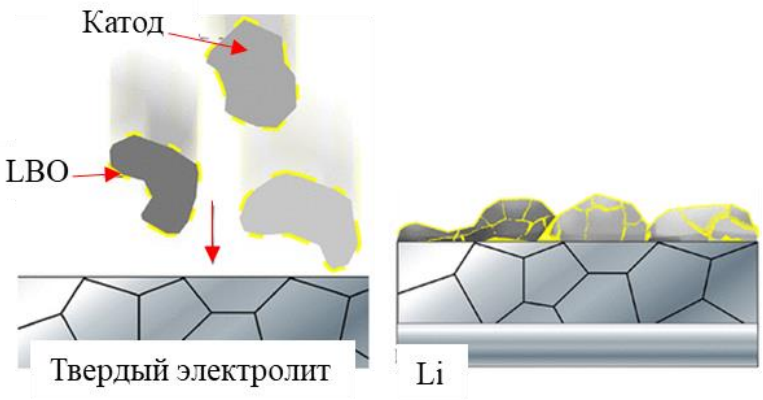


Рисунок. 1.12. Схематическое изображение аэрозольного осаждения композиционного катода и ячейки Li | LLZ | композиционный катод [216]

С целью повышения ионной проводимости композиционного катода и компенсации деформаций, возникающих при интеркаляции/деинтеркаляции лития, предложено введение в катодную массу твердого электролита на основе LLZ. Однако, как было упомянуто ранее, термическая обработка смеси данных веществ может приводить к их частичному взаимодействию с образованием на границах раздела низкопроводящих фаз. S. Ohta et al. [197] добавили в композиционный катод на основе LCO порошки твердого электролита $Li_{6,8}La_{2,95}Ca_{0,05}Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ и LBO в соотношении 42:23:35 масс.%. Введение данных добавок в катодную массу позволило припечь катод к твердому электролиту на основе LLZ, избежав химического взаимодействия между компонентами. F. Han et al. [219] использовали для композиционного катода на основе LCO добавки LLZ и $Li_{2,3}C_{0,7}B_{0,3}O_3$ в массовом соотношении 58:30:12. Карбонат лития, частично присутствующий на поверхности твердого электролита [129-131], реагировал с добавкой $Li_{2,3}C_{0,7}B_{0,3}O_3$, образовывая $Li_{2,3-x}C_{0,7-x}B_{0,3-x}O_3$. Композиционный катод наносили на поверхность твердого электролита $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ и подвергали термобработке при температуре 700 C в течение 1 ч. LLZ выступал в качестве армирующей фазы в композиционном катоде, приводя к повышению механической прочности катодного композита, а снижение содержания LCO в композиционном катоде привело к снижению деформаций в процессе циклирования электрохимичсеких ячеек. H. Yamada et al. [220] при создании композиционного катода на основе LCO и твердого электролита $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$ использовали в качестве связки 2 масс.% LiOH. Композиционный катодный материал с небольшим содержанием LCO (50 об.%), нанесенный на LLZ методом трафаретной печати, способствовал формированию плотной границы раздела, обеспечивая стабильную работу электрохимических ячеек в процессе циклирования. K.V. Kravchyk et al. [221] проанализировали зависимость удельной плотности энергии полностью твердотельных источников тока в зависимости от количества вводимой добавки LLZ в катодную массу. Было установлено, что максимальное содержание LLZ в катодной массе на основе LCO, NMC и LFP, не должно превышать 33-46% для достижения плотности энергии 250 Вт·ч/кг при сборке с электролитной мембраной толщиной 10-20 мкм. Отмечено, что

чем больше толщина твердого электролита, тем меньше должно быть содержание LLZ в композиционном катоде.

1.5. Выбор объектов исследования, постановка цели и задач

1. Проблема низкой литий-катионной проводимости в твердых электролитах. С целью решения данной проблемы необходимо проведение следующих исследований:

1.1. Как известно, переход от твердофазного синтеза к золь-гель методу приводит к формированию керамики с более мелким размером частиц, что в дальнейшем позволяет получить конечный продукт с более высокими значениями проводимости, а также снизить температуру и время спекания керамических мембран. Необходимо оценить влияние применяемого метода синтеза на гранулометрический состав полученного порошка и на микроструктуру и проводимость спеченного твердого электролита. На основании проведенной оценки следует выбрать оптимальный метод синтеза и условия термообработки полученных порошков, позволяющие получить однофазные керамические образцы с максимальной плотностью.

1.2. Недопированный $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ тетрагональной модификации характеризуется низкой плотностью керамической мембраны LLZ [12, 22, 222] и, как следствие низкими значениями зернограничной составляющей проводимости и высоким сопротивлением образца. Несмотря на обширные исследования влияния спекающих добавок на физико-химические и транспортные свойства LLZ с кубической структурой, свойства композиционных твердых электролитов на основе LLZ с тетрагональной структурой не изучены. На основании представленных в литературе данных можно предположить, что добавление стекла к тетрагональному LLZ может повысить плотность и проводимость керамики. Кроме того, в качестве спекающих добавок наиболее часто использовали бинарные стекла, хотя в большинстве случаев тройные стекла обладают более высокой проводимостью, чем бинарные [223, 224], что делает их перспективными спекающими добавками как для тетрагонального, так и для кубического LLZ. В

ряде стекол системы $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$ был выбран состав $65Li_2O·27B_2O_3·8SiO_2$ (LBS), обладающий наиболее высокой проводимостью, $3{,}6·10^{-6}$ См/см при комнатной температуре [225]. Вторая перспективная добавка – более тугоплавкое литиевое иттрий-силикатное стекло состава $40{,}2Li_2O·5{,}7Y_2O_3·54{,}1SiO_2$ (LYS) [226]. Проводимость LYS составляет $2{,}0·10^{-7}$ и $2{,}7·10^{-6}$ См/см при 25 и 60 ºС соответственно. К преимуществам данного стекла относится его химическая устойчивость в контакте с расплавленным литием и компонентами воздуха. Необходимо проведение комплексного исследования по влиянию добавки трехкомпонентных литий-проводящих стекол (LBS и LYS) в керамический электролит на основе LLZ на плотность электролитных мембран, значения литий-ионной проводимости, устойчивость к компонентам окружающей среды и литию.

1.3. Другим способом повышения литий-катионной проводимости LLZ является его изо- и гетеровалентное допирование. Согласно литературным данным, алюминий способен занимать позиции не только лития, но и циркония, или даже лантана в структуре LLZ, потому нами были исследованы твердые электролиты с частичным замещением ионов циркония на Al^{3+}. Выбор алюминия в качестве допанта обусловлен его эффективностью при стабилизации кубической модификации LLZ, а также более широкой распространенностью и низкой стоимостью по сравнению с галлием.

1.4. В качестве допантов также были выбраны пятизарядные ионы тантала и ниобия, позволяющие стабилизировать кубическую модификацию LLZ и получить твердые растворы в широком концентрационном ряду. В литературе представлены противоречивые данные относительно количества Nb^{5+} и Ta^{5+}, обеспечивающих наиболее высокие значения литий-ионной проводимости LLZ. Величина проводимости допированных твердых электролитов по различным литературным источникам также значительно отличается (от 10^{-5} до 10^{-3} См/см при комнатной температуре) в зависимости от метода синтеза и условий спекания керамических мембран. Твердые электролиты LLZ, допированные Ta^{5+} или Nb^{5+}, полученные с помощью твердофазного метода синтеза, имели значения литий-ионной проводимости при комнатной температуре $\sim 10^{-5}$ См/см, в то время как

неконтролируемое введение алюминия из материалов тигля, либо совместное допирование приводило к более высоким значениям проводимости – 10^{-3}-10^{-4} См/см. Предложено модифицировать методику золь-гель синтеза порошка LLZ, используя в качестве одного из исходных компонентов синтеза твердых электролитов в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ ($M=Nb^{5+}$, Ta^{5+}) нерастворимый в воде и кислотах оксид ниобия/тантала, и проводить высокотемпературный отжиг без использования алундовых тиглей.

2. Проблема совместимости материалов твердого электролита и электродов.

2.1. Для установления устойчивости LLZ в контакте с электродными материалами (при сборке электрохимических ячеек) и компонентами окружающей среды (условия работы с образцами и их хранение) важно знать термодинамические функции данного соединения. Определение термодинамических функций вещества является не только прикладной, но и фундаментальной задачей. Однако в литературе полностью отсутствуют сведения о термодинамических характеристиках LLZ. Поэтому необходимо их определение на основе экспериментальных данных, а именно: стандартной энтальпии образования, энтропии и температурной зависимости теплоемкости.

2.2. Метод термодинамического моделирования основан на эмпирических значениях термодинамических свойств соединений, поэтому необходимо максимально точно знать термодинамические параметры исследуемых веществ и возможных продуктов взаимодействия. На основании термодинамических величин становится возможным провести термодинамическое моделирование взаимодействия LLZ с различными средами и веществами. Хотя устойчивость LLZ кубической модификации к литию экспериментально изучена, такой метод определения взаимной совместимости дает сведения, которые нельзя однозначно трактовать как истинную термодинамическую стабильность LLZ в контакте с литием. Среди катодных материалов были выбраны $LiCoO_2$, $LiFePO_4$ и $LiMn_2O_4$, так как они в настоящее время используются в реальных устройствах.

3. Проблема высокого сопротивления на границе анод | твердый электролит.

3.1. Исходя из литературных данных можно сделать вывод, что нанесение металлических буферных слоев на твердый электролит $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с последующей термообработкой является перспективным направлением оптимизации границы с литиевым анодом; это помогает снизить сопротивление на границе Li | твердый электролит и предотвратить образование дендритов лития в процессе циклирования. Среди металлов Al привлекает особое внимание из-за его низкой стоимости и широкой доступности, а также его способности образовывать Li-Al сплав, характеризующийся небольшими объемными изменениями и высокими коэффициентом диффузии Li в сплаве [150, 185]. Кроме того, на примере Au [169] была показана зависимость сопротивления на границе Li|Au|твердый электролит от толщины промежуточного слоя золота. Поэтому целью исследования являлось изучение влияния толщины промежуточного слоя Al на формирование плотного контакта между твердым электролитом и Li анодом, а также электрохимического поведения симметричных ячеек Li|Al|твердый электролит|Al|Li.

3.2. Другим перспективным направлением оптимизации границы анод | твердый электролит является переход от металлического лития к литий-индиевому сплаву, преимущества данного сплава были описаны в разделе 1.3. Стоит отметить, что при переходе к композиционным электролитам, ввиду возможной нестабильности спекающей добавки по отношению к Li, может быть предложен комплексный подход: создание композиционного твердого электролита и переход к Li-содержащему анодному сплаву, являющемуся менее агрессивным (химически активным) по сравнению с чистым литием.

4. Проблема высокого сопротивления на границе катод | твердый электролит.

Проведение исследований с целью оптимизации границы катод | твердый электролит с помощью введения спекающих добавок в катодную массу является актуальным направлением исследований, так как широко распространенный метод введения литий-проводящего жидкого или полимерного электролита в катод или на границу между катодом и твердым электролитом приведет к ограничению интервала рабочих температур источника тока и оставит нерешенным вопрос

безопасности. Следует отметить, что при использовании полимерных электролитов в сборке с высоковольтными катодными материалами, следует учитывать более узкое окно электрохимической стабильности полимера по сравнению с твердым электролитом для предотвращения его разложения.

4.1. Выбор Li_3BO_3 в качестве добавки при создании композиционных электродов продиктован тем, что он имеет низкую температуру плавления и позволяет создавать плотные защитные покрытия в составе с более тугоплавкими соединениями. Li_3BO_3 является литий-ионным проводником, и его введение в катодный материал может увеличивать концентрацию Li^+ в контактном слое с твердым электролитом [227]. Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о влиянии количества добавки Li_3BO_3 на сопротивление на границе катод|твердый электролит.

4.2. В качестве литий-проводящей легкоплавкой добавки может быть рассмотрено стекло LBS, благодаря его низкой температуре плавления (640 °C) и высоким значениям литий-ионной проводимости $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре [225]. Влияние добавки литий-проводящего бинарного стекла на формирование границы между композиционным катодом и твердым электролитом на основе LLZ исследовано впервые.

5. Сборка и электрохимические испытания макета полностью твердотельного источника тока на основе полученных материалов.

Глава 2. Методическая часть

2.1. Методы синтеза

2.1.1. Твердофазный синтез

В качестве исходных материалов для синтеза $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ твердофазным способом использовали Li_2CO_3 (х.ч.), La_2O_3 (ч.д.а.) и ZrO_2 (ч.д.а.). Оксиды циркония и лантана предварительно прокаливали в печи фирмы LOIP (Россия) при 1000 °С в течение 1 ч до постоянной массы. Исходные материалы смешивали в стехиометрическом соотношении, за исключением Li_2CO_3, взятого с 10 % избытком. Синтез проводили в платиновом тигле на воздухе в несколько этапов: 900 °С, 6 ч; 1200 °С, 2 ч; 1250 °С, 2 ч. После каждого этапа синтеза реакционную смесь тщательно перетирали в агатовой ступке и подвергали рентгенофазовому анализу (РФА).

2.1.2. Цитрат-нитратный синтез (золь-гель метод)

В качестве исходных материалов для синтеза твердых электролитов $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ золь-гель методом использовали Li_2CO_3 (ос. ч.), La_2O_3 (ч. д. а.), и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.). Оксид лантана предварительно прокаливали при 1000 °С в течение 1 ч. Исходные реактивы растворяли в 20% растворе азотной кислоты (ос.ч.) и затем добавляли водный раствор лимонной кислоты (х.ч.); при этом число молей лимонной кислоты в два раза превышало расчетное количество. Полученный раствор выпаривали при 80 °С до образования прозрачного геля. Полученный гель высушивали на воздухе и нагревали до температуры ~200 °С, при которой проводили отжиг. Затем проводили окончательное выжигание продуктов разложения органических соединений, постепенно повышая температуру до 700 °С. После сгорания органических остатков полученную шихту отжигали в алундовом тигле, ступенчато повышая температуру (700 °С – 1 ч; 800 °С – 1 ч; 900 °С – 1 ч). После каждого этапа синтеза реакционную смесь тщательно перетирали в агатовой ступке. Критерием оценки полноты прохождения синтеза служили данные РФА, а также сравнение массы полученного продукта с расчетной.

Полученный порошок подвергали одноосному прессованию при различном давлении, после достижения заданного давления образцы выдерживали в течение 1 минуты для релаксации напряжений. Спрессованные образцы отжигали при 1150 °С в течение 1 ч на воздухе в засыпке из порошка того же состава, для того чтобы уменьшить возможные потери оксида лития вследствие его летучести. При изостатическом прессовании сначала порошок $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ статически прессовали при давлении 2,8 ГПа на прессе П-479 с общим усилием 400 т для формирования таблеток площадью ~ 2,3 см^2. Затем на изостатическом прессе образцы прессовали при различных давлениях (300, 400, 500, 700 и 900 МПа). Спрессованные образцы отжигали при 1150-1180 °С в течение 1 ч.

Твердые электролиты $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (Ta, Nb), $Li_{7+y}La_3Zr_{2-y}Al_yO_{12}$, $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (Ta, Nb) синтезировали цитрат-нитратным методом синтеза. В качестве исходных компонентов использовали Li_2CO_3 (ос.ч.), La_2O_3 (ч.д.а.), Nb_2O_5 (ос.ч.), Ta_2O_5 (ос.ч.), $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ (х.ч.) и $ZrO(NO_3)_2\cdot 2H_2O$ (ч.д.а.). La_2O_3, Ta_2O_5 и Nb_2O_5 предварительно прокаливали при 1000 °С в течение 1 ч. Исходные реактивы, кроме оксидов танатала и ниобия, растворяли в 20% растворе азотной кислоты (ос.ч.). К полученному раствору с порошком Ta_2O_5 (Nb_2O_5) добавляли водный раствор лимонной кислоты (х.ч.). Полученную смесь выпаривали при 80 °С. Отжиг проводили, постепенно повышая температуру до 700 °С. После сгорания органических остатков полученный порошок отжигали, ступенчато повышая температуру (700 °С – 1 ч; 800 °С – 1 ч; 900 °С – 1 ч). Порошок подвергали одноосному прессованию при давлении 240 МПа с выдержкой в течение 1 минуты в стальной пресс-форме круглого сечения (LabTools, Россия). Спрессованные образцы отжигали при 1150 °С в течение 1 ч на воздухе на Pt подожке. Спекание проводили в засыпке из порошка того же состава, для того чтобы уменьшить возможные потери оксида лития вследствие его летучести.

2.1.3. Получение композиционных твердых электролитов

Для получения стекла $65Li_2O\cdot 27B_2O_3\cdot 8SiO_2$ (LBS) в качестве исходных материалов использовали Li_2CO_3 (х.ч.), H_3BO_3 (х.ч.) и SiO_2 (ч.). Соответствующие

количества исходных веществ были взяты в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешаны. Варку стекла проводили в платиновом тигле при температуре 1200 °C в течение 1,5 ч. Стекло $40.2Li_2O{\cdot}5.7Y_2O_3{\cdot}54.1SiO_2$ (LYS) получали традиционным способом закаливания расплава. В качестве исходных материалов использовали Li_2CO_3 (х.ч.), Y_2O_3 (х.ч.) и SiO_2 (ч.). Варку стекла проводили в платиновом тигле при температуре 1500 °C в течение 2 ч. Образцы были получены традиционным способом закаливания расплава и отожжены при температуре ниже температуры стеклования (Tg).

Для получения композиционных электролитов тетрагональный $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и кубический $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, допированный алюминием, смешивали со стеклом LBS (LYS) и гомогенизировали в планетарной мельнице FRITSCH (Германия) с агатовыми шарами диаметром 10 мм (отношение массы шаров к массе продукта = 3:1). Помол проводили в 5 мл этилового спирта на 10 г продукта в течение 30 мин, при скорости 750 об/мин. Полученный продукт выдерживали в сушильном шкафе при 100 °C в течение 2 ч. Таблетки получали прессованием порошкообразного материала при давлении 240 МПа, после чего их спекали в течение 1 ч при температуре от 900 до 1200 °C на Pt подложке на воздухе.

2.1.4. Li-In сплав

Получение Li-In сплава с 10 и 18 ат.% Li проводили методом переплавки на плитке C-MAG HP 7 (IKA, Германия) в тигле из оксида бериллия в атмосфере воздуха при температуре 300 ºC (температуры плавления Li – 180,5 °C, In – 156,6 °C). К расплаву индия добавляли небольшими порциями металлический литий. Во избежание образования оксида и нитрида лития, требуемую навеску металла покрывали расплавленным индием с помощью перемешивания. После добавления лития наблюдали образование твердых включений Li-In, которые имели температуру плавления выше 300 °C, тигель был помещен в печь и нагрет до 700 °C в атмосфере воздуха (выдержка в течение 1 ч), для того чтобы образовавшиеся интерметаллиды подверглись плавлению согласно фазовой диаграмме Li – In. После чего готовый расплав перемешивали и выливали на металлическую

подложку. При попытке получить сплав с более высоким содержанием лития, представленная методика показала свою непригодность, вследствие окисления лития.

При получении Li-In сплава с высоким содержанием лития (от 40 до 90 ат.%) методом «in situ» твердый электролит нагревали на плитке C-MAG HP 7 (IKA, Германия) при 250 °C и наносили In. Затем наносили Li фольгу определенной массы в боксе с атмосферой аргона MB-Unilab (MBraun, США). Полученные образцы Li|In|твердый электролит|In|Li помещали в ячейку (рисунок 2.1) и нагревали до 200 °C в токе Ar (ос.ч.) с выдержкой в течение 2 ч.

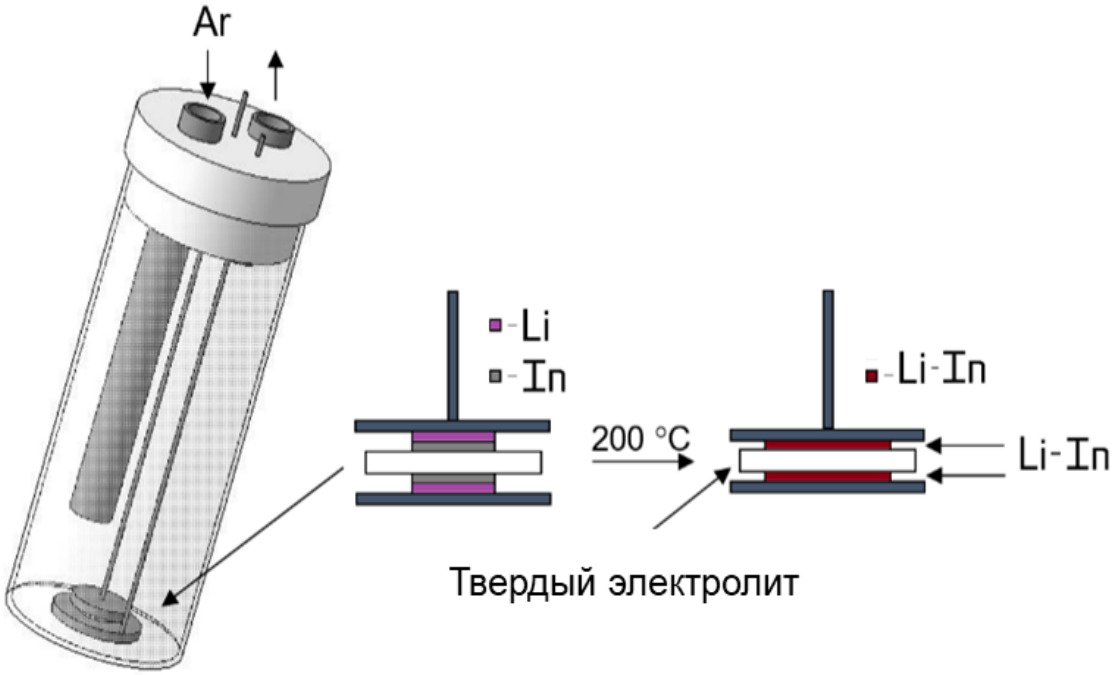


Рисунок 2.1. Схема измерительной ячейки

2.1.5. Композиционные катодные материалы

В качестве катодных материалов были использованы коммерчески доступные $LiFePO_4$ (LFP) и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) фирмы Standong Tianjiao New Enerdgy Co., Ltd., China. В качестве исходных реактивов для синтеза $LiCoO_2$ золь-гель методом использовали Li_2CO_3 (х.ч.), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) и лимонную

кислоту (х.ч.). В ходе исследования была подобрана оптимальная температура отжига – 700 °С (1 ч). Исходные компоненты, Li_2CO_3 (х.ч.) и H_3BO_3 (х.ч.), для получения Li_3BO_3 (LBO) были смешаны в стехиометрическом соотношении и отожжены при 1100 °С в течение 0,5 ч в платиновом тигле. Образцы были получены традиционным способом закаливания расплава между двумя пластинами из нержавеющей стали.

Катодные материалы смешивали с изопропиловым спиртом и наносили с помощью аэрографического напыления на поверхности твердых электролитов на основе LLZ, предварительно подвергнутые шлифовке. Отжиг для полуэлементов с LCO и NMC проводили в атмосфере воздуха при различных температурах от 500 до 900 °С, с LFP – в трубчатой печи СУОЛ 2/14-В (Россия) в атмосфере аргона (в.ч.).

Композиционные катоды на основе $LiCoO_2$ и $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ с различным содержанием легкоплавкой добавки бората лития – Li_3BO_3 (x=5-15 масс.%) смешивали с изопропиловым спиртом, наносили с помощью аэрографического напыления на поверхность твердого электролита и подвергали термообработке при 700 и 720 ºС в течение 30 мин. Композиционные катоды (100-x) масс.% $LiCoO_2$ + x масс.% LBS с различным содержанием стеклообразной добавки (x=5-20) смешивали с изопропиловым спиртом, наносили с помощью аэрографического напыления на поверхность композиционного электролита и отжигали при 650 ºС в течение 30 мин.

Были получены композиционные катодные материалы на основе $LiCoO_2$ и $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ с добавлением легкоплавкой добавки и добавки твердого электролита. На поверхность твердого электролита были нанесены композиционные катоды с различным содержанием твердого электролита (95-y) масс.% LCO(NMC) + 5 масс.% LBS(LBO) + y масс.% LLZ (y=5 и 10) и подвергнуты термообработке (650 или 700 °С в течение 30 мин).

2.2. Методы аттестации материалов

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Для РФА образцов использовали дифрактометр D-MAX-2200V (Rigaku, Япония) с вертикальным гониометром, Cu-K_α излучением, интервалом углов рассеяния 2θ = 10° – 70°. Идентификацию фазового состава образцов проводили на основании базы данных PDF-2 (Release 2008 RDB 2,0804). Полученные данные обрабатывали с использованием программы FULLPROF. Съемки дифрактограмм проводили при комнатной температуре. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ порошка тетрагонального LLZ проводили в диапазоне температур 50–700 °C с использованием дифрактометра Rigaku D-MAX-2200V.

2.2.2. Рамановская спектроскопия

Спектры комбинационного рассеяния образцов получены методом комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) с помощью рамановского микроскопа-спектрометра U 1000 (Renishaw, Англия), используя Ar-ионный лазер с длиной волны 532 нм при угле сканирования 90°.

2.2.3. Нейтронографический анализ

Нейтронографические измерения при комнатной температуре проведены на дифрактометре D7a, расположенном в горизонтальном канале исследовательского реактора ИВВ-2М. Образцы до начала эксперимента хранили в запаянных вакуумированных ампулах. Порошкообразный образец помещали в цилиндрический ванадиевый контейнер диаметром 8 мм. Дифрактометр D7a использует двойной графит (0 0 2) – германиевый (5 1 1) монохроматор, длина волны нейтронов λ = 1,5321 Å. Нейтронограмму снимали в интервале углов 2θ = 10° – 125° с шагом 0,05°. Полученные данные обрабатывали по методу полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы FULLPROF.

2.2.4. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой использовали для определения реального содержания лития в синтезированных образцах; этот же метод был использован при исследовании устойчивости LLZ в контакте с водой. Анализ проводили с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Thermo Scientific iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Пробы LLZ массой 10 – 15 мг растворяли в стеклоуглеродных чашках в 2,5 мл смеси 0,5:1:1 концентрированных кислот HF:HCl:HNO_3 с последующим разбавлением бидистиллированной водой до 40 – 50 мл в полимерной мерной посуде. Далее эти растворы разбавляли еще в 10 – 20 раз и распыляли в индуктивно связанную плазму со скоростью 1 мл/мин потоком аргона. При исследовании устойчивости LLZ к воде анализу подвергали воду, в которой в течение месяца был выдержан образец LLZ. Для измерения содержания лития в пробе раствора регистрировали ионный сигнал наиболее распространенного изотопа лития $^{7}Li^{+}$. Относительная стандартная погрешность измеряемых концентраций лития в исследуемых образцах не превышала ± 1 – 3 %.

2.2.5. Анализ гранулометрического состава

Гранулометрический состав синтезированных продуктов определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора распределения частиц по размерам Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания), диапазон размеров от 0,02 до 2000 мкм, точность ±1% для значения медианы Dv 50 стандартного верификационного образца Malvern (Malvern QAS).

2.2.6. Волюмометрические измерения

Метод волюмометрии использовали для количественного определения содержания карбоната лития в исследуемых образцах электролитов. Порошкообразные образцы смешивали с водными растворами соляной (HCl) либо уксусной (CH_3COOH) кислот. Объем выделившегося в результате химического взаимодействия углекислого газа прямо пропорционален количеству Li_2CO_3 в

образце. Этот объем газа определяли с помощью жидкостного волюмометра (рисунок 2.2). В качестве волюмометрической жидкости использовали насыщенный водный раствор хлорида калия (KCl), взятый для предотвращения растворения CO_2 в воде.

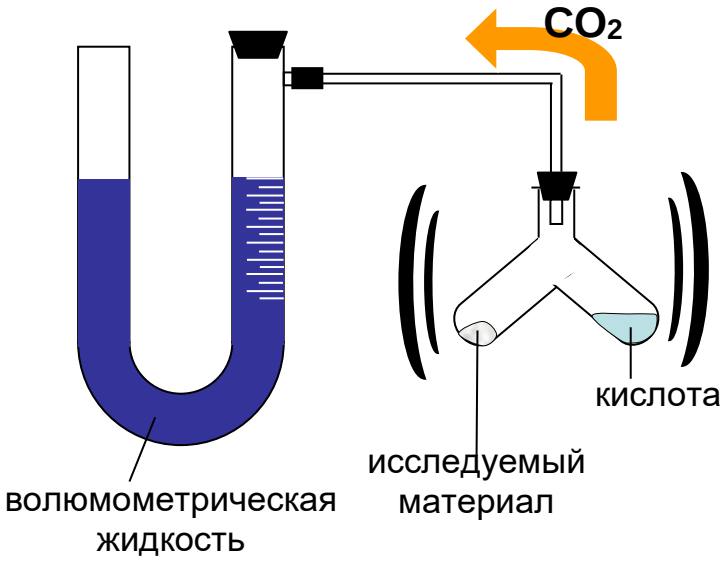


Рисунок 2.2. Схема волюмометрической ячейки

Для приведения объема выделившегося в ходе эксперимента газа к нормальным условиям использовали формулу:

$$V_0 = \frac{V_T \cdot T_0 \cdot (P - \Delta - P_П)}{P_0 \cdot T}, \quad (2.1)$$

где V_0 – объем газа, приведенный к нормальным условиям; V_T – объем газа, выделившегося в ходе реакции; T – температура эксперимента; T_0 –нормальная температура (0 °C); P_0 – нормальное давление (760 мм.рт.ст.); P – барометрическое давление; Δ – поправка к показаниям барометра; $P_П$ – давления паров над волюмометрической жидкостью при температуре T.

2.2.7. Оптическая и растровая электронная микроскопия

Съемку микрофотографий проводили с целью изучения морфологии синтезированных порошков, а также поверхности и сколов спеченных

керамических образцов. Оптические микрофотографии порошков были получены с помощью оптического микроскопа B100B-MS-P (AMSCOPE, США) с USB-камерой. При съемке использованы объективы с 4х- и 10-кратным увеличением (без учета увеличения камеры). Съемку микрофотографий проводили в отраженном свете, в светлом поле. Для получения равномерного отраженного света использовали кольцевой осветитель с галогеновой лампой.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) проводили на электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Исследование распределения элементов проведено с использованием энергодисперсионного спектрометра JEOL JSM 5900LV SEM (Oxford Instruments INCA, США).

2.2.8. Атомная силовая микроскопия

Анализ Li-In сплава проводили методом атомной силовой микроскопии (АСМ) с использованием микроскопа NTEGRA Aura (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия). Для исследований использовали зонд HA-HR/Pt ETALON с длиной кантилевера 123 мкм, резонансной частотой 230 кГц, силовой константой 17 Н/м. Сканирование проводили в гибридном режиме со скоростью 1 Гц, площадь поля 10х10 мкм с разрешением 10х10 нм.

2.2.9. Оптическая дилатометрия

Исследование смачиваемости металлическим индием и Li-In сплавом поверхности твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ произведено с помощью высокотемпературного оптического дилатометра ODP 868 (TA Instruments, США) в диапазоне температур 20–300 °С на воздухе.

2.2.10. Термический анализ

Синхронный термический анализ использовали для детального изучения поведения синтезированных керамических и композиционных электролитов при нагревании, а также термического поведения смеси катода с твердым электролитом. При измерениях использовали комплекс синхронного термического

анализа STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия), оснащенный масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos (NETZSCH, Германия). Это позволило синхронно фиксировать изменение массы образца (кривая ТГ), кривую теплового потока (ДСК-сигнал), а также контролировать изменение газового состава атмосферы над образцом. Измерения проводили на воздухе или в атмосфере Ar (ос.ч.) в алундовых или платиновых тиглях в интервале температур 35–900 °C, скорость нагрева 10 °C/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Для измерения теплоемкости исследуемых соединений использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSK 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). Измерения проводили в алюминиевых тиглях в интервале температур 35 – 500 °C при продувке аргоном (30 мл/мин) со скоростью изменения температуры 10 °C/мин.

Для определения теплоемкости исследуемого образца сначала снимали базовую линию ($ДСК_0$). Затем, с использованием тех же условий эксперимента (скорость нагрева, тигли, атмосфера и т.п.) получали кривую ДСК для стандартного образца – сапфира ($ДСК_{сапфира}$) с массой $m_{сапфира}$ и известной теплоемкостью $C_{p\ сапфира}$. Третье измерение выполняли для исследуемого образца с известной массой $m_{образца}$ и получали кривую $ДСК_{образца}$. Кривую температурной зависимости удельной теплоемкости исследуемого образца $C_{p\ образца}$ рассчитывали по формуле:

$$Cp_{\text{образца}} = Cp_{\text{сапфира}} \frac{m_{\text{сапфира}}(\text{ДСК}_{\text{образца}} - \text{ДСК}_0)}{m_{\text{образца}}(\text{ДСК}_{\text{сапфира}} - \text{ДСК}_0)} \qquad (2.2)$$

2.2.11. Калориметрические измерения

Калориметрические измерения проводили с помощью калориметра Кальве ДАК-1-1 (Черноголовка, Россия) при температуре 25 °C с объемом ячейки 10 см^3 и чувствительностью 10^{-6} Дж/с в УрФУ имени первого Президента Б.Н. Ельцина. Предварительно взвешенные порошковые образцы помещали в тонкие стеклянные ампулы, которые затем запаивали под вакуумом. Калориметрическую ячейку

заполняли водным раствором 1 моль/дм^3 HCl (~8 мл), и ампулу помещали внутрь ячейки в специальном держателе. Водный раствор HCl готовили из фиксанала при молярности 1 моль/дм^3 и температуре 25 °C, что соответствует 3,59 масс.% HCl. После установления теплового равновесия ампулу разбивали, и порошок оксида начинал растворяться в среде HCl. Зависимость термо-ЭДС от времени регистрировали в процессе растворения, что давало кривую тепловыделения. Интегрирование кривых тепловыделения давало значение энтальпии растворения. Обычно полное растворение образца массой 10 мг занимало около 2 ч. Калибровку калориметра проводили с использованием энтальпии растворения хлорида калия в воде при 25 °C. Абсолютная погрешность интегрирования тепловых эффектов связана с вариациями базовой линии и побочными тепловыми эффектами (разрыв ампулы, перемешивание) и оценена в ходе предварительных экспериментов как 0,02 Дж.

2.3. Электрохимические методы исследования

2.3.1. Метод электрохимической импедансной спектроскопии

Сопротивление исследуемых образцов измеряли методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в двухэлектродной ячейке с серебряными токоотводами (рисунок 2.3) с помощью измерителя Е7-25 (MNIPI, Беларусь) в частотном диапазоне 0,025–1000 кГц и температурном диапазоне 20–300 °C.

В качестве необратимых электродов использовали платину или галлий-серебряную пасту, которую, предварительно нагрев до 80 °C, равномерно распределяли по поверхности образца. Температуру вблизи образца определяли по ЭДС хромель-алюмелевой термопары с помощью вольтметра В7-21А (Россия).

Результаты измерений комплексного сопротивления представлены в виде годографов импеданса. Значения сопротивления образцов из годографов импеданса определяли с помощью программы EQUIVCRT. Для расчета удельной электропроводности толщину образца находили с помощью микрометра, погрешность измерений составляет 10 мкм.

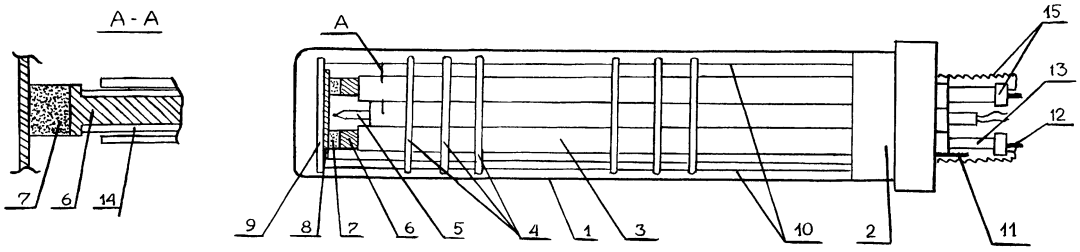


Рисунок 2.3. Ячейка для измерения электропроводности твердых электролитов. 1 – кварцевая пробирка; 2 – пробка из тефлона; 3 – алундовая трубка; 4 – экраны из нержавеющей стали; 5 – хромель-алюмелевая термопара; 6 – серебряный электрод; 7 – образец; 8 – серебряный электрод; 9 – нихромовая подложка; 10 – нихромовые стержни; 11, 12 – серебряные токоотводы; 13, 14 – алундовая трубка; 15 – система поджима электродов

Спектры импеданса дополнительно анализировали методом распределения времен релаксации (DRT). Для анализа DRT было использовано оригинальное программное обеспечение, основанное на регуляризации Тихонова и разработанное авторами [228, 229]. Интерполяцию и регрессию не использовали. Расчет производили по мнимой части импеданса с ручным подбором параметра регуляризации в программном пакете KKtest (автор B.A. Boukamp).

2.3.2. Измерения электронной составляющей проводимости

Для оценки электронной составляющей проводимости электролитов на основе LLZ использовали модифицированный метод Хебба – Вагнера, т.е. измерения на постоянном токе в двухзондовых ячейках с блокирующими (Ni) электродами. При этом исходили из предположения, что электрический контакт на границе Ni/электролит обладает пренебрежимо малым импедансом по сравнению с полным сопротивлением всего объема образца. К двухзондовой ячейке Ni | электролит | Ni прикладывали некоторое постоянное напряжение ΔU, меньшее

напряжения разложения электролита, и измеряли зависимость тока в ячейке от времени до установления стационарного значения I_s. Для измерений использовали прецизионный внешний модуль АЦП (COM-порт E-24) фирмы L-CARD (Россия). Электронную составляющую проводимости электролитов (σ_e) рассчитывали по формуле:

$$\sigma_e = \frac{l \cdot I_s}{S \cdot \Delta U}, \qquad (2.3)$$

где l – толщина, а S – площадь поперечного сечения образца.

Двухзондовая схема измерений может внести в величину σ_e значительную погрешность, если электрический контакт на границе электрод|электролит на самом деле не является омическим. Поэтому полученные результаты носят скорее качественный, чем количественный характер и позволяют оценить верхний предел электронной проводимости. Тем не менее, такие измерения позволяют установить в первом приближении существование электронной составляющей проводимости и провести сопоставление величин σ_e при серийных измерениях образцов.

2.3.3. Метод прерывания постоянного тока

Метод прерывания постоянного тока использовали при исследовании устойчивости композиционных твердых электролитов на основе кубического LLZ к металлическому литию. С этой целью проводили ежедневные измерения проводимости твердого электролита в двухзондовой ячейке Li|твердый электролит|Li в течение месяца. Измерительную ячейку подключали в электрическую цепь с источником постоянного тока – гальваностатом P30S (Elins, Россия) и выдерживали до установления в ячейке стационарного тока J_s. На вольтметре В7-34А, подключенном параллельно измерительной ячейке, регистрировали разность потенциалов между литиевыми электродами. В определенный момент коммутировали разрыв цепи по току, в результате чего получали отклик на вольтметре. Данный отклик состоял из скачкообразного падения разности потенциалов ΔU, соответствующего исчезновению тока через электролит (омическое падение напряжения), и затухания, связанного с

электрохимическими процессами на границе электрод|электролит. Первоначальное падение напряжения соответствует значению собственного сопротивления электролита R и связано с ним соотношением $\Delta U = J \cdot R$. Для получения более точных значений R кривую поляризационного затухания экстраполировали на время разрыва. Измерения проводили один раз в сутки при комнатной температуре в прямом и обратном направлении тока.

2.3.4. Электрохимические испытания ячеек

Исследование электрохимических ячеек проводили с помощью потенциостата-гальваностата P-5X (Elins, Россия) в атмосфере аргона при температуре 200 °C. Гальваностатическое циклирование симметричных ячеек проведено при различных плотностях тока, установленных с помощью циклической вольтамперометрии.

Циклическая вольтамперометрия макетов полностью твердотельных источников тока была проведена в диапазоне потенциалов 500…4900 мВ относительно НРЦ со скоростью 0,1 мВ/с. Гальваностатическое циклирование макетов полностью твердотельных источников тока проведено при различных плотностях тока от 5 до 100 мкА/см^2 ступенчато по 1 ч на каждый шаг.

2.4. Расчетные методы исследования

2.4.1. Моделирование структуры соединения с помощью теории функционала плотности (DFT)

Первым шагом моделирования структуры соединения с помощью теории функционала плотности (density functional theory, DFT) является правильный выбор ячейки моделирования. Кубическая структура LLZ не упорядочена относительно позиции Li. Исследование производной структуры было выполнено с использованием программы supercell v2.041 [230]. Была сгенерирована серия структур $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ различного состава (x = 0 – 2). Из-за огромного количества возможных конфигураций моделирующей ячейки (~1011 на каждую стехиометрию) был использован метод выборки. Для каждого состава для

последующих расчетов методом DFT было выбрано десять структур с наименьшей электростатической энергией.

Структурную релаксацию проводили в рамках расчетов DFT. Введено допущение изменений объема ячейки и положения ионов, зафиксирована кубическая структура ячейки. Моделирование DFT также использовали для оценки барьеров миграции ионов лития в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$. После релаксации для каждого состава была выбрана одна структура с наименьшей энергией для дальнейшей оценки барьеров миграции.

Был использован венский пакет моделирования ab initio (VASP) [231] с методом проекционных присоединенных волн и обобщенным градиентным приближением. Для расчетов была принята форма Пердью-Берка-Эрнцерхофа [232] для обменно-корреляционного функционала. Для всех структур использовали границу кинетической энергии плоской волны 600 эВ и порог сходимости по энергии 10^{-6} эВ. Применяли Г-центрированную сетку из k-точек с разрешением $2\pi \times 0{,}025$ Å^{-1}, а порог силовой сходимости был установлен равным 10^{-5} эВ/Å. Энергии миграции ионов лития рассчитывали с помощью метода подталкиваемой упругой ленты, реализованного в VASP. Входные файлы для расчетов были подготовлены с помощью скрипта PATHFINDER [233] следующим образом: форма и объем ячейки зафиксированы к оптимизированной геометрии; для каждого пути миграции было создано семь изображений, а критерий сходимости силы был установлен на уровне 0,02 эВ/Å.

Энергию образования вакансии лития (E_V) оценивали, как разность полной энергии объемной структуры (E_{bulk}) и суммы полной энергии структуры с вакансией (E_{vac}) и энергии одного атома Li в объемном металле (E_{Li}):

$$E_V = | E_{bulk} – (E_{vac} + E_{Li})|. \quad (2.4)$$

Ввиду большого количества неэквивалентных позиций лития в моделируемой ячейке $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ и, соответственно, большого количества возможных путей лития, средние арифметические значения как для E_V, так и для E_A, рассчитывали, как интегральную характеристику ячейки. Стандартное отклонение (sd) оценивали для параметров E_A и E_V.

2.4.2. Инкрементные методы расчета термодинамических параметров

Инкрементные методы расчета использовали для пополнения базы данных ASTRA.BAS отсутствующими термодинамическими характеристиками соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

Энтропию и теплоемкость $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при 298 К рассчитывали с помощью инкрементного метода Кумока [234]. Данные термодинамические параметры могут быть представлены в виде суммы:

$$A^0_{298} = A_k \cdot n_k + A_a \cdot n_a, \quad (2.5)$$

где A_k и A_a – инкрементные составляющие для катионов и анионов, соответственно, а n_k и n_a – мольные доли составляющих ионов. Величины инкрементов взяты из [234].

Инкрементный метод Латимера [235] использовали для определения энтропии:

$$S^0_{298} = n_1 \cdot S^*_{298,A} + n_2 \cdot S^*_{298,B}, \quad (2.6)$$

где $S^*_{298,A}$ и $S^*_{298,B}$ – инкрементные составляющие для катионов и анионов, соответственно (инкременты постоянны для катионов, а для анионов варьируются в зависимости от формальной величины заряда положительного иона); n_1 и n_2 – мольные доли составляющих ионов.

2.4.3. Расчет термодинамических параметров для термодинамического моделирования

Расчет стандартной энтальпии образования, теплоемкости и энтропии $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ для пополнения базы данных ASTRA.BAS выполняли методом термодинамического моделирования (ТМ) по методике, предложенной Г.К. Моисеевым для сложных оксидов и основанной на модели идеальных растворов продуктов взаимодействия [236]. Для нахождения термодинамических функций соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ выполняли ТМ для модельной системы «Li – La – Zr – O», содержащей 7, 3 и 2 моль Li, La и Zr, соответственно, (согласно стехиометрии LLZ) и избыток кислорода, в интервале температур 273 – 1500 К. Расчеты выполнены с применением программного обеспечения ASTRA.4. В базе данных ASTRA.BAS

присутствуют термодинамические параметры для фаз Li (к), Li, La, Zr, O, O_2 (к), O_2, O_3, Li_2O (к), Li_2O, Li_2O_2 (к), Li_2O_2, ZrO, ZrO_2 (к), ZrO_2, La_2O_3 (к), La_2O_3 (к) (где (к) означает «конденсированное состояние»). В модельной системе задавали возможным образование идеального раствора конденсированных фаз Li_2O, Li_2O_2, ZrO_2, La_2O_3. Результаты моделирования представляют собой значения равновесных концентраций веществ в модельной системе при заданных условиях. На основании полученных данных строили зависимость кислородного индекса (количество кислорода в образовавшемся растворе продуктов взаимодействия) от температуры. Далее для расчетов использовали концентрации продуктов взаимодействия при температуре, соответствующей кислородному индексу 12 (т.е. стехиометрическому индексу в $Li_7La_3Zr_2O_{12}$). Искомый термодинамический параметр C_p для LLZ определяли по формуле [236]:

$$C_p(LLZ) = n(ZrO_2)\cdot C_p(ZrO_2) + n(La_2O_3)\cdot C_p(La_2O_3) + n(Li_2O)\cdot C_p(Li_2O) + n(Li_2O_2)\cdot C_p(Li_2O_2) \quad (2.7)$$

Здесь n(i) – полученные значения концентраций простых оксидов в составе раствора продуктов взаимодействия, а C_p(i) – теплоемкости этих фаз.

Уравнение (2.7) приведено для теплоемкости (C_p); совершенно аналогичный вид имеют расчетные формулы для энтропии образования (ΔS) и приращения энтальпии (H-H_0). В отличие от рассчитанных по формуле (2.7) термодинамических параметров, при расчете стандартной энтальпии образования $\Delta H_{обр.}$ соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ все концентрации оксидов, где элемент находится не в основной степени окисления, были умножены на 2 (уравнение 2.8). Именно эта добавка к $\Delta H_{обр}$ делает выгодным образование сложного оксида из простых.

$$\Delta H_{обр.}(LLZ) = n(ZrO_2)\cdot \Delta H_{обр.}(ZrO_2) + n(La_2O_3)\cdot \Delta H_{обр.}(La_2O_3) + n(Li_2O)\cdot \Delta H_{обр.}(Li_2O) + 2n(Li_2O_2)\cdot \Delta H_{обр.}(Li_2O_2) \quad (2.8)$$

Энергию Гиббса образования LLZ рассчитывали согласно определению:

$$\Delta G_{обр.}(LLZ) = \Delta H_{обр.} - T\,\Delta S_{обр.}, \quad (2.9)$$

где

$$\Delta S_{обр.} = S_{LLZ} - 7\,S_{Li} - 3\,S_{La} - 2\,S_{Zr} - 6\,S_{O2}. \quad (2.10)$$

2.4.4. Термодинамическое моделирование химических взаимодействий в многофазных многокомпонентных системах

Сущность метода термодинамического моделирования заключается в расчете концентраций всех фаз системы при достижении ею состояния термодинамического равновесия. В основу метода заложены вариационные принципы термодинамики Дорна [237]. Конечным результатом моделирования являются величины концентраций равновесных продуктов взаимодействия в заданной модельной системе. В данной работе термодинамическое моделирование использовали для оценки термодинамической устойчивости $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в контакте с различными веществами в интервале температур 298-800 К. Все расчеты здесь и далее проводили при заданном давлении 10^5 Па. При выполнении ТМ применяли программный комплекс ASTRA.4 [238] с базой данных ASTRA.BAS.

Стандартная база данных программы ASTRA содержит термодинамические свойства простых веществ и соединений с кислородом в конденсированном состоянии: Li, La, Zr, Li_2O, Li_2O_2, La_2O_3 и газообразном состоянии: O, O_2, O_3, Li, Li_2, La, La_2, Zr, Zr_2, LiO, Li_2O, Li_2O_2, LaO, La_2O, La_2O_2, LaO_2, ZrO. Кроме того, в базе данных присутствует информация об ионизированных формах этих газов, но в расчетах их не учитывали, так как их образование маловероятно. Согласно [15], в квазибинарной системе Li_2O–La_2O_3 присутствует только одно тройное соединение $LiLaO_2$. Его стандартная энтальпия образования из элементов ($\Delta_f H_{el}$) определена в работе [239]. Сведения об остальных термодинамических параметрах в литературе отсутствуют, поэтому они были найдены с помощью правила Неймана-Коппа:

$$C_p(LiLaO_2) = 0.5C_p(Li_2O) + 0.5C_p(La_2O_3), \quad (2.11)$$

$$S(LiLaO_2) = 0.5S(Li_2O) + 0.5S(La_2O_3), \quad (2.12)$$

$$(H_{298}\text{-}H_0)(LiLaO_2) = 0.5\,(H_{298}\text{-}H_0)(Li_2O) + 0.5\,(H_{298}\text{-}H_0)(La_2O_3), \quad (2.13)$$

где C_p — молярная изобарная теплоемкость, S — стандартная энтропия образования, H_{298}-H_0— приращение энтальпии от 0 до 298 К.

В оригинальной интерпретации [240] правило Неймана-Коппа позволяет найти молярную теплоемкость соединения как сумму теплоемкостей соответствующих простых веществ в твердом состоянии. Однако в ряде работ [241,

242] указано, что это правило гораздо точнее, если теплоемкость сложного оксида рассчитывать, как сумму теплоемкостей составляющих его бинарных оксидов. Более того, в представленном исследовании правило Неймана-Коппа обобщено на расчет энтропии и приращения энтальпии. Так, далее по тексту упоминание о правиле Неймана-Коппа указывает на то, что термодинамическая характеристика сложного оксида получена сложением термодинамических характеристик бинарных оксидов с соответствующими стехиометрическими коэффициентами. Во всех случаях аппроксимацию изобарной теплоемкости по правилу Неймана-Коппа проводили в интервале температур 298-800 К. Термодинамические данные для простых оксидов взяты из справочника под редакцией В.П. Глушко [243]. Все термодинамические характеристики соединений, использованных при моделировании, приведены в Приложении А (таблицы А1 и А2) (за исключением тех, которые изначально присутствовали в базе данных программы ASTRA).

Для оценки корректности использования правила Неймана-Коппа, мы сравнили имеющиеся экспериментальные данные по изобарной теплоемкости (таблица А2, Приложение А) с расчетными значениями. В большинстве случаев относительная разница между ними не превышает 1,5 % для всего исследованного диапазона температур (298-800 К), за исключением $LiFeO_2$ с относительной разницей около 4 % при некоторых температурах. Расчетные, а также экспериментальные значения теплоемкости для некоторых соединений, включенных в термодинамическое моделирование, представлены на рисунке 2.4. Таким образом, правило Неймана-Коппа можно использовать для получения недостающих данных при проведении термодинамического моделирования.

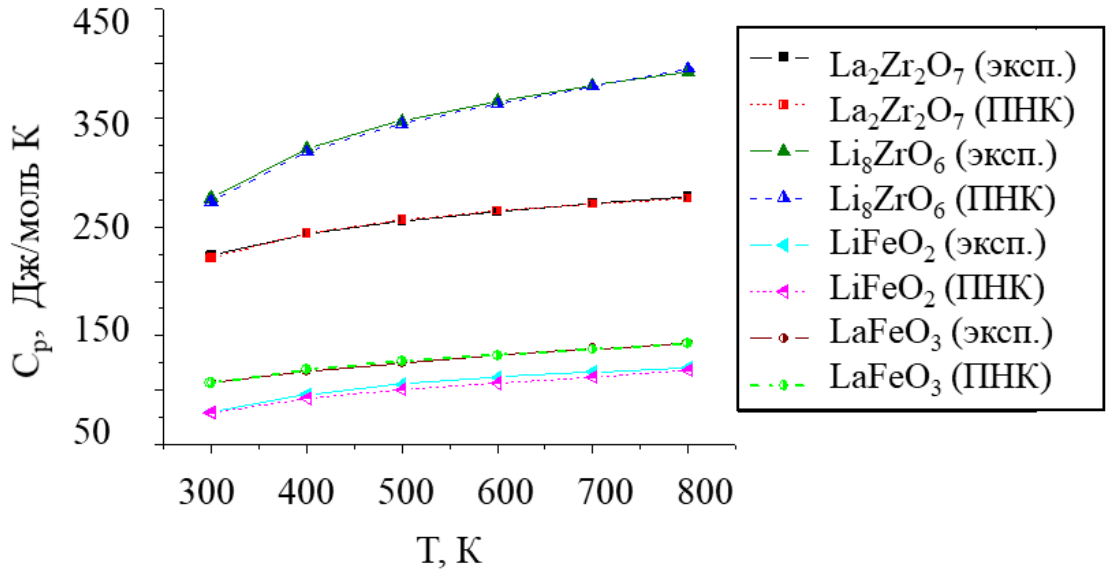


Рисунок 2.4. Теплоемкость некоторых соединений в интервале температур 298-800 К: рассчитаны по правилу Неймана-Коппа (ПНК) и взяты из литературных данных (ссылки представлены в Приложении А, таблица А2)

Согласно литературным данным [244, 245], в квазибинарной системе Li_2O–ZrO_2 присутствуют четыре тройных соединения: Li_2ZrO_3, $Li_6Zr_2O_7$, Li_4ZrO_4 и Li_8ZrO_6. Стандартные энтальпии образования Li_2ZrO_3, $Li_6Zr_2O_7$ и Li_8ZrO_6 были найдены в работе [246], а стандартные термодинамические параметры для Li_4ZrO_4 взяты из источника [247]. Однако наличие фазы Li_4ZrO_4 в системе Li_2O–ZrO_2 было опровергнуто в более поздних работах [248-250]. Теплоемкости известны только для Li_2ZrO_3 и Li_8ZrO_6; остальные были рассчитаны в соответствии с правилом Неймана-Коппа (таблица А2).

Соединение $La_2Zr_2O_7$ – единственный бинарный оксид в системе La_2O_3–ZrO_2 [251]. Соединение $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с гранатоподобной структурой широко известно как литий-ионный твердый электролит в тройной системе Li_2O–La_2O_3–ZrO_2. Термодинамические свойства $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ были определены в ходе проведенных исследований.

Аналогичный поиск систем, включающих потенциальные продукты взаимодействия LLZ с тестируемыми материалами ($Li_4Ti_5O_{12}$, Li-In, $LiCoO_2$,

$LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$, CO_2 и H_2O), приведен в Приложении А. Все термодинамические характеристики соединений, использованные при моделировании (за исключением тех, которые изначально присутствовали в базе данных программы ASTRA), приведены в Приложении А (Таблицы А1 и А2). Все фазы, учитываемые при термодинамическом моделировании, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. – Простые вещества и соединения, используемые в термодинамическом моделировании

Система	**Индивидуальные фазы**
Элементы (к)	Li, La, Zr, Co, Ti, Mn, P, C
Простые вещества (г)	Ar, Li, Li_2, La, O, O_2, O_3, H, H_2, P, P_2, P_3, P_4, C, C_2, C_3, C_4, C_5, Ti, Zr, Fe, Co, Co_2, Mn, Mn_2
Оксиды (г)	LiO, Li_2O, Li_2O_2, LaO, LaO_2, La_2O, ZrO, ZrO_2, H_2O, H_2O_2, HO_2, PO, PO_2, P_2O_3, P_2O_4, P_3O_6, P_4O_6, P_4O_7, P_4O_8, P_4O_9, P_4O_{10}, CO, CO_2, C_2O, C_3O_2, TiO, TiO_2, FeO, FeO_2, CoO, MnO, MnO_2, MnO_3
Гидроксиды (г)	LiOH, $Li_2O_2H_2$, ZrOH
Бинарные кислородсодержащие соединения (к)	Li_2O, Li_2O_2, La_2O_3, ZrO_2, P_2O_5, P_4O_{10}, TiO, TiO_2, Ti_2O_3, Ti_3O_5, Ti_4O_7, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, CoO, Co_3O_4, Co_2O_3, MnO, MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4, Mn_2O_7
Li_2O–ZrO_2 (к)	Li_2ZrO_3, $Li_6Zr_2O_7$, Li_8ZrO_6
La_2O_3–ZrO_2 (к)	$La_2Zr_2O_7$
Li–Ti–O (к)	Li_2TiO_3, $LiTi_2O_4$, $Li_2Ti_3O_7$
La_2O_3–TiO_2 (к)	La_2TiO_5, $La_2Ti_2O_7$, $La_2Ti_3O_9$

ZrO_2–TiO_2 (к)	$ZrTiO_4$
Li_2O – La_2O_3 – ZrO_2 – In_2O_5 (к)	$LaInO_3$
La–Co–O (к)	$LaCoO_3$, La_2CoO_4
Li_2O–Fe_2O_3 (к)	$LiFeO_2$, $LiFe_5O_8$
La_2O_3–Fe_2O_3 (к)	$LaFeO_3$, $LaFe_{12}O_{19}$
Fe_2O_3–P_2O_5 (к)	$FePO_4$, $Fe_2P_2O_7$
Li_2O–P_2O_5 (к)	$LiPO_3$, Li_3PO_4, $Li_4P_2O_7$
La_2O_3–P_2O_5 (к)	$LaPO_4$, LaP_3O_9, LaP_5O_{14}
ZrO_2–P_2O_5 (к)	ZrP_2O_7, $Zr_3(PO_4)_4$
Li–Mn–O (к)	$LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiMn_3O_4$, Li_2MnO_3, $Li_2Mn_4O_9$, $Li_4Mn_5O_{12}$, $Li_5Mn_4O_9$
La_2O_3–Mn_2O_3 (к)	$LaMnO_3$
Li_2O–La_2O_3–TiO_2 (к)	$Li_{0,45}La_{0.52}TiO_3$
Li_2O–FeO–P_2O_5 (к)	$LiFePO_4$
Li_2O–La_2O_3–ZrO_2 (к)	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
Вода, карбонаты и гидроксиды лантана и лития, а также их гидраты (к)	H_2O, LiOH, $LiOH·H_2O$, Li_2CO_3, $La(OH)_3$, LaO(OH), $La_2O_2CO_3$, $La_2(CO_3)_3·0.5H_2O$, $La_2(CO_3)_3·6H_2O$ и $La_2(CO_3)_3·8H_2O$

(к) конденсированное состояние, (г) – газообразное состояние.

Глава 3. Функциональные свойства тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и композиционных электролитов на его основе

В литературе представлены различные методы синтеза порошка тетрагонального LLZ и способы уплотнения спеченных керамических образцов. В работе [22] был использован твердофазный метод синтеза LLZ из карбоната лития и оксидов лантана и циркония с конечной температурой отжига при 1250 °C. Плотность керамических образцов, приготовленных из тетрагонального LLZ, полученного твердофазным методом, составляла ~60 % от теоретической [22]. В работе [252] LLZ был также синтезирован твердофазным методом с использованием $La(OH)_3$, Li_2CO_3 (10 % избыток) и ZrO_2 при 1050 °C в течение 10 ч. Проводимость полученной керамики составила $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ См/см при комнатной температуре. R. Inada et al. [68] использовали при твердофазном методе синтеза тетрагонального LLZ те же реактивы, однако высокотемпературный отжиг (1200 °C в течение 24 ч) позволил получить керамику с относительной плотностью 91% и проводимостью $9{,}9 \cdot 10^{-6}$ См/см при 27 °C.

Помимо традиционного твердофазного метода синтеза в 2011 г. I. Kokal и M. Somer использовали золь-гель метод [253], позволяющий проводить спекание керамики при более низкой температуре. Синтез сложного оксида проводили без добавления избытка карбоната лития, который обычно используют в твердофазном методе для компенсации потери лития во время термообработки [20, 22]. Размер частиц твердого электролита, полученного золь-гель методом и отожженного при 900 °C, составлял ~2 мкм. Применение данного метода позволило снизить температуру отжига, однако проводимость тетрагонального LLZ составила всего $3{,}12 \cdot 10^{-7}$ См/см при 25 °C. В работе [25] синтез тетрагонального LLZ был проведен золь-гель методом из нитратов с добавлением лимонной кислоты и этиленгликоля, однако после отжига при 800 °C полученный порошок имел примесные фазы (La_2O_3, $La_2O_2CO_3$, Li_2CO_3 и $La(OH)_3$).

Проблему получения плотных керамических образцов тетрагонального LLZ было предложено решить с помощью горячего прессования (давление 40 МПа, при 1050 °C в течение 1 ч) [254]. Исходный порошок LLZ был получен с помощью

растворного метода. Относительная плотность керамических образцов составила 98 % от кристаллографической; они характеризовались проводимостью $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ См/см при комнатной температуре и энергией активации 0,41 эВ. Однако на дифрактограмме полученного соединения присутствовали рефлексы примесной фазы цирконата лантана. В работе [255] был предложен механизм консолидации частиц LLZ («auto-consolidation» метод). $LiOH \cdot H_2O$, La_2O_3, и ZrO_2 были использованы в качестве исходных компонентов при твердофазном методе синтеза. Относительная плотность полученных керамических образцов после спекания при 1150 °С в течение 15 ч составила – 93 %, а проводимость $5{,}67 \cdot 10^{-5}$ См/см при 30 °С.

На рисунке 3.1 представлены методы, которые были разработаны для получения тетрагонального LLZ с целью повышения плотности керамики и ее проводимости. При применении золь-гель метода синтеза высокие значения проводимости и плотности (согласно данным РЭМ) керамической мембраны не были достигнуты, хотя широко известно, что применение золь-гель метода позволяет снизить температуру синтеза и одновременно получить более мелкодисперсный и однородный по гранулометрическому составу продукт [256]. Можно предположить, что в работах [25, 253] не были подобраны условия прессования и термообработки мелкозернистого порошка для получения высокоплотной керамики. Поэтому были проведены исследования, направленные на модификацию золь-гель метода синтеза твердых электролитов на основе LLZ, с целью оптимизации последующей термообработки керамики.

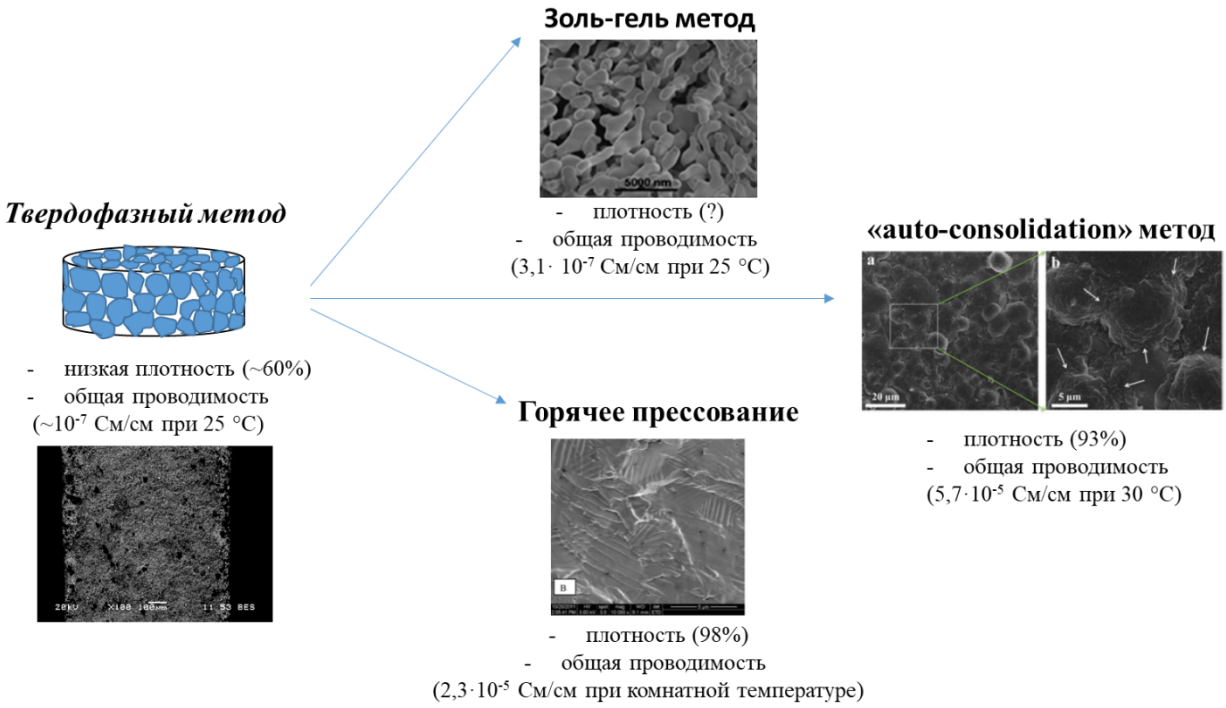


Рисунок 3.1. Методы получения тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

3.1. Тетрагональная модификация $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Применение золь-гель метода синтеза твердых электролитов на основе LLZ направлено на уменьшение размера частиц образующегося продукта и температуры отжига керамики по сравнению с традиционно применяющимся твердофазным методом с целью увеличения плотности и проводимости твердых электролитов. В ходе проводимого исследования были подобраны условия синтеза LLZ золь-гель методом, а также проведена оценка влияния метода синтеза (твердофазный, золь-гель) на фазовый состав, проводимость, морфологию и размер частиц твердого электролита.

На рисунке 3.2а представлены дифрактограммы конечного и промежуточных продуктов получения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при твердофазном синтезе в режиме ступенчатого повышения температуры по методике, описанной в разделе 2.1. Как известно, при температуре отжига выше 700 °С в течение длительного времени происходит улетучивание оксидных соединений лития из структуры литийсодержащих соединений [12]. Чтобы компенсировать потерю лития при синтезе тетрагонального LLZ, в исходную смесь был введен избыток карбоната

лития (10 масс.%). Продуктами взаимодействия после отжига при 900 °С (6 ч) являются тетрагональный LLZ, исходные оксиды (ZrO_2 и La_2O_3) и метацирконат лития (Li_2ZrO_3). Таким образом, указанные условия термообработки недостаточны для полного протекания твердофазных реакций. На следующей стадии отжига (1200 °С, 2 ч) количество примесей уменьшается. Термообработка при 1250 °С (2 ч) приводит к исчезновению примесных фаз, и конечным продуктом становится однофазный LLZ тетрагональной модификации. Стоит отметить, что увеличение времени выдержки при 1200 °С могло привести к получению однофазного продукта, как например, в работе R. Inada et al. [68], где время термообработки составило 24 ч при 1200 °С.

На рисунке 3.2б представлены дифрактограммы конечного и промежуточных продуктов синтеза LLZ, полученного золь-гель методом. После низкотемпературной стадии синтеза (700 °С) наблюдается образование $La_2Zr_2O_7$, при этом на дифрактограмме дополнительно присутствуют неидентифицированные пики очень низкой интенсивности. По-видимому, избыточные по отношению к этому соединению оксиды лития и лантана имеют аморфную природу и поэтому не различимы на дифрактограмме. Нельзя исключить также образование твердого раствора между указанными оксидами и $La_2Zr_2O_7$. После отжига при 900 °С (1 ч) на дифрактограмме присутствуют только рефлексы РФА, что свидетельствует об образовании тетрагональной модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ без примесей.

На рисунке 3.3 представлены оптические микрофотографии порошка LLZ и электронные микрофотографии поверхности спеченных образцов LLZ, полученных из порошков, синтезированных твердофазным (а, в) и золь-гель (б, г) методами. Частицы LLZ, полученные твердофазным методом (рисунок 3.3а), представляют собой кристаллы размером от 10 до 40 мкм. Частицы LLZ, полученные золь-гель методом, имеют меньшие размеры и обладают склонностью к агломерации (рисунок 3.3б). Распределение частиц по размерам для порошков LLZ, синтезированных различными методами, было исследовано с помощью лазерного дифракционного анализатора по методике, приведенной в разд. 2.2.5.

Средний диаметр частиц LLZ, полученных твердофазным способом, составляет ~30 мкм. Это примерно в 3 раза больше среднего диаметра частиц LLZ, синтезированного золь-гель методом: для них эта величина составляет ~8 мкм. Однако это явно больше, чем можно было бы ожидать на основании полученных микрофотографий. По-видимому, такая разница обусловлена образованием агломератов. Уменьшение среднего размера частиц при золь-гель методе синтеза можно объяснить снижением конечной температуры и общего времени термической обработки. Следует также отметить наблюдаемое более равномерное распределение частиц по размеру в случае синтеза золь-гель методом.

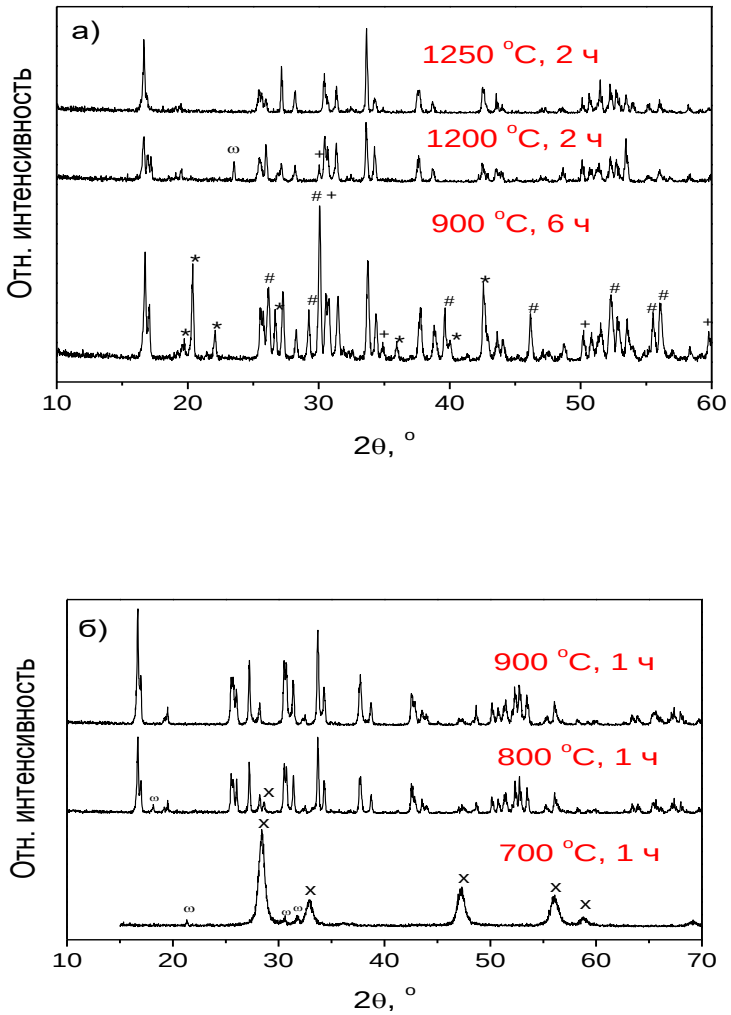


Рисунок 3.2. Дифрактограммы конечного и промежуточных продуктов синтеза $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ твердофазным (а) и золь-гель методом (б). * – Li_2ZrO_3, $^{\#}$ – La_2O_3, $^{+}$ – ZrO_2, ^{x} – $La_2Zr_2O_7$, $^{\omega}$ –неидентифицированные примеси

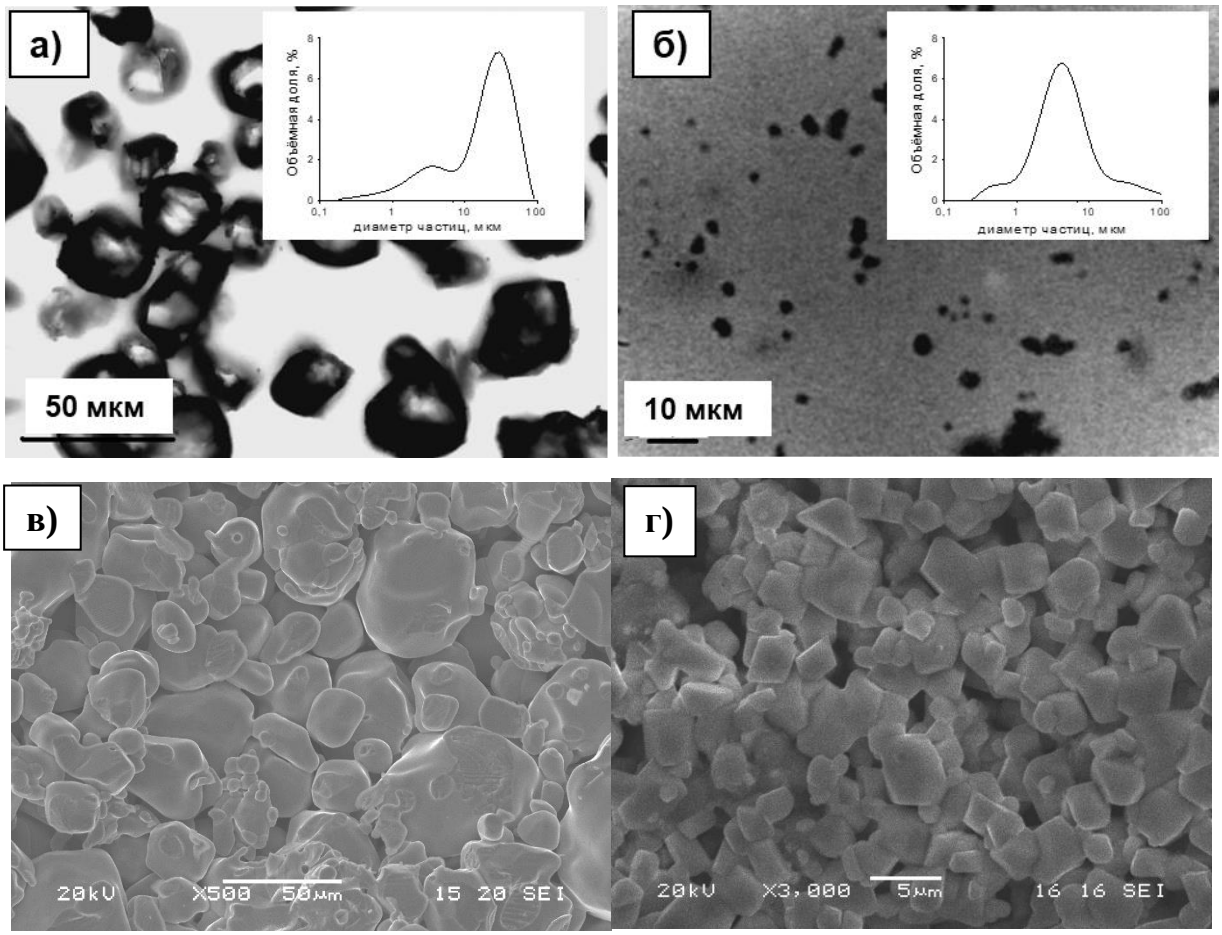


Рисунок 3.3. Оптические микрофотографии и распределение частиц по размерам порошка LLZ, полученного твердофазным (а) и золь-гель (б) методами. РЭМ микрофотографии поверхности спеченных LLZ образцов, полученных из порошков, синтезированных твердофазным (в) и золь-гель (г) методами

Был проведен высокотемпературный РФА порошка LLZ тетрагональной модификации, рисунок 3.4. Согласно полученным данным, в интервале температур 250-350 °C наблюдается фазовый переход из тетрагональной модификации в кубическую, а при температуре 450 °C присутствуют только рефлексы кубической фазы LLZ. Плавный переход из тетрагональной в кубическую фазу при температуре выше 350 °C также описывался в работах [12, 253, 257-260]. В работе [258] была получена кубическая модификация $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при отжиге тетрагонального LLZ при 450 °C в течение 20 ч на воздухе. Полученная кубическая модификация LLZ имела объемную проводимость $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ См/см при 25 °C. Larraz G et al. [259] предположили, что переход из тетрагональной в кубическую

модификацию, образующуюся при низкой температуре, может быть связан с эффектом внедрения молекул воды и протонирования по механизму обмена H^+/Li^+ в гранатоподобную структуру. В другом исследовании [260] кубическая модификация LLZ была получена золь-гель методом с последующим отжигом при 700 °C (20 ч). Было установлено, что данная модификация нестабильна выше 800 °C и имеет ионную проводимость ~10^{-6} См/см при комнатной температуре.

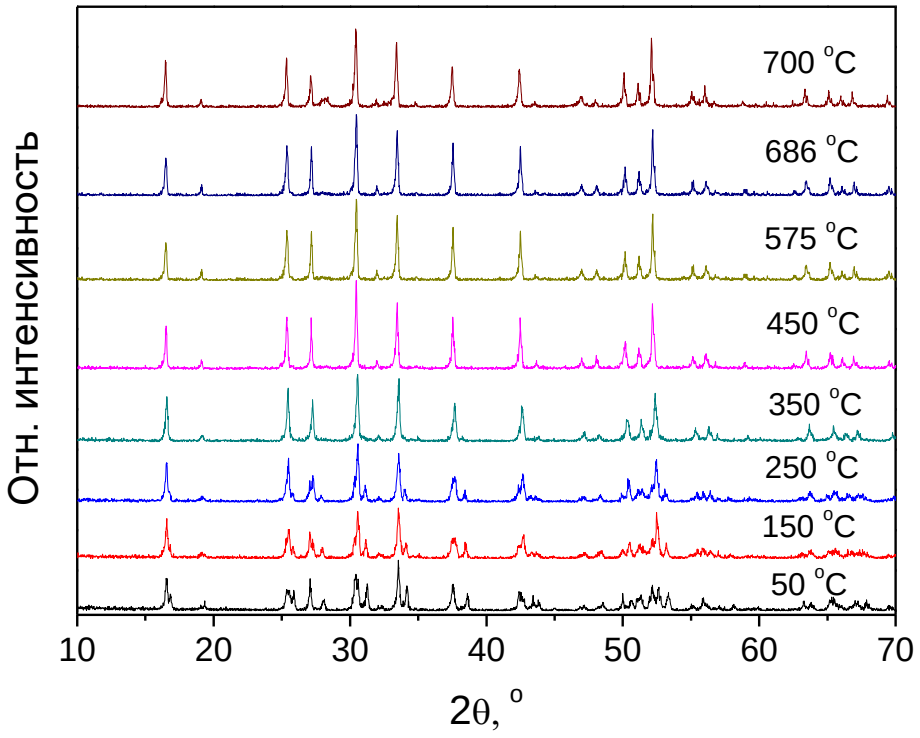


Рисунок 3.4. Высокотемпературный РФА порошка тетрагонального LLZ

Для увеличения плотности керамических мембран тетрагонального LLZ, синтезированных золь-гель методом, было оценено влияние давления прессования и температуры конечного отжига порошка, полученного золь-гель методом, на плотность и проводимость керамики. Заметный рост относительной плотности керамики до 70 % н и, как следствие, увеличение ее проводимости наблюдались после 1100 °C. Проводимость керамических образцов после конечного отжига при 1250 °C (твердофазный метод) и 1150 °C (золь-гель метод) была исследована с помощью электрохимической импедансной спектроскопии. На рисунке 3.5

представлен типичный годограф импеданса для полученных образцов LLZ при комнатной температуре. На спектрах импеданса при 20 °C можно выделить фрагмент полуокружности в высокочастотной области и полуокружность в низкочастотной области. Согласно [21], пересечение полуокружности в высокочастотной области с осью реальных сопротивлений можно связать с объемным сопротивлением (R_b) твердого электролита, а точку пересечения полуокружности с с осью реальных сопротивлений в низкочастотной области – с суммарным сопротивлением объема и границ зерен ($R_b + R_{gb}$).

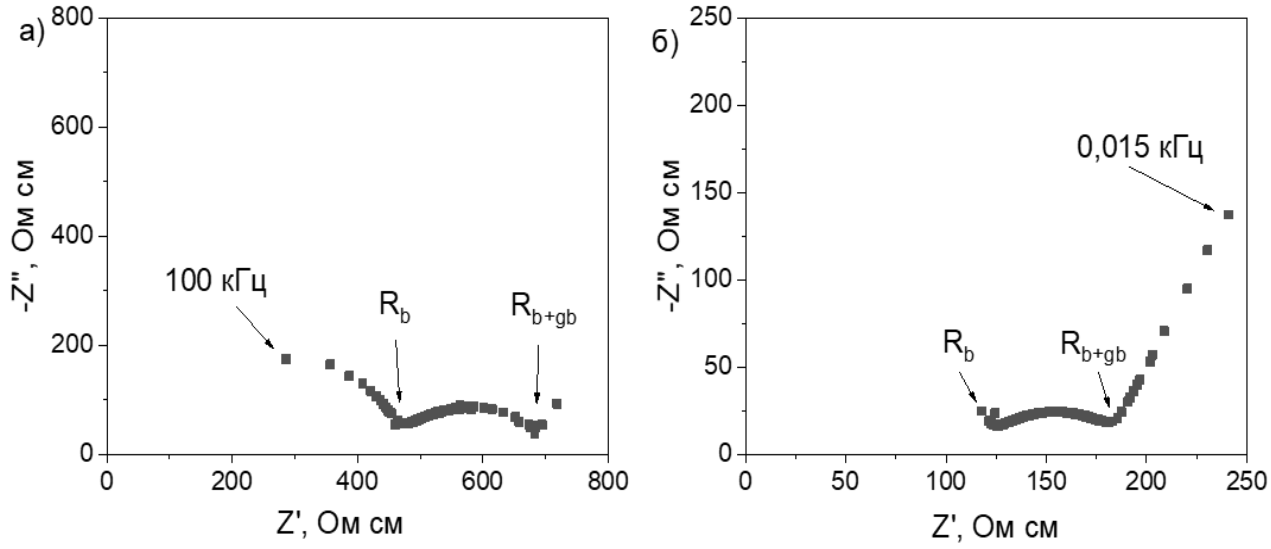


Рисунок 3.5. Годограф импеданса LLZ, синтезированного твердофазным методом (а) и золь-гель (б) методами

Униполярный характер литий-ионной проводимости тетрагонального LLZ был подтвержден с помощью измерений электронной составляющей проводимости поляризационным методом в ячейках с блокирующими никелевыми электродами (см. раздел 2.3.3) при комнатной температуре и при 500 °C. В обоих случаях, доля электронной проводимости не превышала 0,001 %.

Переход от твердофазного метода синтеза к золь-гель методу позволил получить керамические мембраны с более высокими значениями объемной (с $2{,}1 \cdot 10^{-6}$ до $8{,}9 \cdot 10^{-6}$ См/см) и зернограничной (с $3{,}3 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ См/см) проводимости при комнатной температуре. Проводимость твердых электролитов

LLZ, синтезированных разными методами, была рассчитана, из определенных значений сопротивлений, с учетом геометрических параметров образцов (раздел 2.3.1). Согласно полученным данным, при переходе от твердофазного метода синтеза к золь-гель методу удалось увеличить относительную плотность и проводимость керамики с 60 до 70 % и с $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ до $5{,}2 \cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре соответственно. Проводимость твердого электролита, полученного золь-гель методом в работе [253], имела более низкие значения – $3{,}12 \cdot 10^{-7}$ См/см при 25 °С. Золь-гель метод позволил снизить температуру синтеза LLZ (с 1250 до 1150 °С), получить более мелкодисперсный продукт и керамику с более высокими значениями проводимости.

С целью дальнейшего повышения литий-ионной проводимости тетрагонального LLZ было предложено использовать изостатическое прессование. Образцы предварительно были получены одноосным прессованием, окончательное прессование проведено с помощью изостатического пресса при различных давлениях от 300 до 900 МПа, термообработка проведена при 1150 – 1180 °С в течение 1 ч. Зависимость плотности керамики LLZ от давления изостатического прессования представлена на рисунок 3.6. Максимальная плотность достигается после спекания образцов, полученных при давлении 500 МПа. Плотность таких образцов составляет ~4,2 г/см^3 (~82 % от теоретической); проводимость твердого электролита достигает $\sim 7{,}0 \cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре [261]. При дальнейшем повышении давления изостатического прессования плотность образцов не увеличивается. Оценка сквозной пористости образца, полученного при 500 МПа, показала отсутствие в нем сквозных пор. Уплотнение керамики при использовании изостатического прессования подтверждают и данные растровой электронной микроскопии (рисунок 3.6). Можно видеть, что морфология поверхности керамических образцов несколько изменяется и становится более однородной, чем в случае одноосного прессования. Таким образом, использование изостатического прессования приводит к увеличению плотности и проводимости керамики по сравнению с результатами, приведенными в [25, 253], а также позволяет сохранить однофазность твердого электролита LLZ.

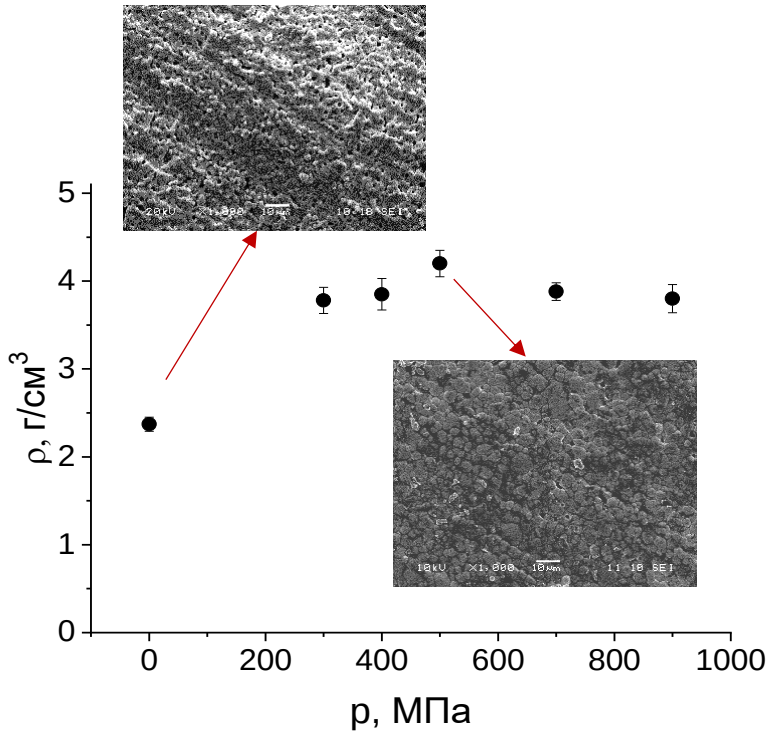


Рисунок 3.6. Зависимость плотности образцов LLZ от давления изостатического прессования

Таким образом, при получении керамики тетрагонального LLZ золь-гель методом нами значительно снижена конечная температура спекания (с 1250 до 1150 °C) и время термообработки (с 10 до 4 ч) по сравнению с твердофазным методом синтеза с сохранением высоких значений проводимости.

3.2. Композиционные твердые электролиты на основе тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

С целью дальнейшего повышения проводимости тетрагональной модификации LLZ была применена стратегия по созданию композиционных электролитов, описанная в Литературном обзоре (раздел 1.2). В качестве спекающих добавок были использованы трехкомпонентные литий-проводящие стекла ($65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$ и $40{,}2Li_2O{\cdot}5{,}7Y_2O_3{\cdot}54{,}1SiO_2$). Композиционные электролиты с 1 масс.% добавки были отожжены при различных температурах (900–1200 °C) для определения оптимального режима термообработки композиционных электролитов на основе тетрагональной модификации LLZ.

Дифрактограммы композитов LLZ – 1 масс.% LYS и LLZ – 1 масс.% LBS представлены на рисунке 3.7. Основные пики композитов со стеклом LBS соответствуют тетрагональной модификации LLZ, отжиг при 1200 °C приводил к образованию небольшого количества примесной фазы в виде $La_2Zr_2O_7$. Дифрактограммы композитов со стеклом LYS, отожженных при 900 и 1000 °C, также соответствуют тетрагональному LLZ. Однако с увеличением температуры наблюдается частичный фазовый переход из тетрагональной модификации в кубическую, и дифрактограммы композита соответствуют смеси тетрагональной и кубической модификаций LLZ. Это может быть связано с тем, что иттрий, находящийся в составе стекла, частично переходит в LLZ и выступает в качестве стабилизирующего допанта. Согласно литературным данным [107], вводимые в состав твердого электролита спекающие добавки способны модифицировать не только границы зерен, но и само керамическое зерно. Способность иттрия стабилизировать кубическую модификацию $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ была описана ранее в разделе 1.1.

Повышение температуры спекания образцов сопровождается увеличением их относительной плотности: с 60 % (при 900 °C) до 78 % (при 1200 °C) и с 54 % (при 900 °C) до 67 % (при 1150 °C) для композитов с добавкой LYS и LBS соответственно. Увеличение проводимости композиционных электролитов наблюдалось при повышении температуры спекания, рисунок 3.8. Композиционные электролиты LLZ – 1 масс.% LYS, отожженные при 900 и 1000 °C, имеют близкие значения проводимости, $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ См/см при 25 °C. При повышении температуры отжига наблюдается постепенный рост проводимости и уменьшение энергии активации проводимости (до ~ 54 кДж/моль), что, по-видимому, связано с переходом LLZ из тетрагональной модификации в кубическую. Проводимость композиционных электролитов с добавкой литиевого боросиликатного стекла изменяется не столь значительно с ростом температуры отжига, а энергия активация проводимости для всех образцов находится в пределах погрешности и составляет ~61,1 кДж/моль. На основании полученных результатов

для отжига образцов с содержанием от 1 до 10 масс.% добавки была выбрана температура 1150 °C (LLZ-LBS) и 1200 °C (LLZ-LYS).

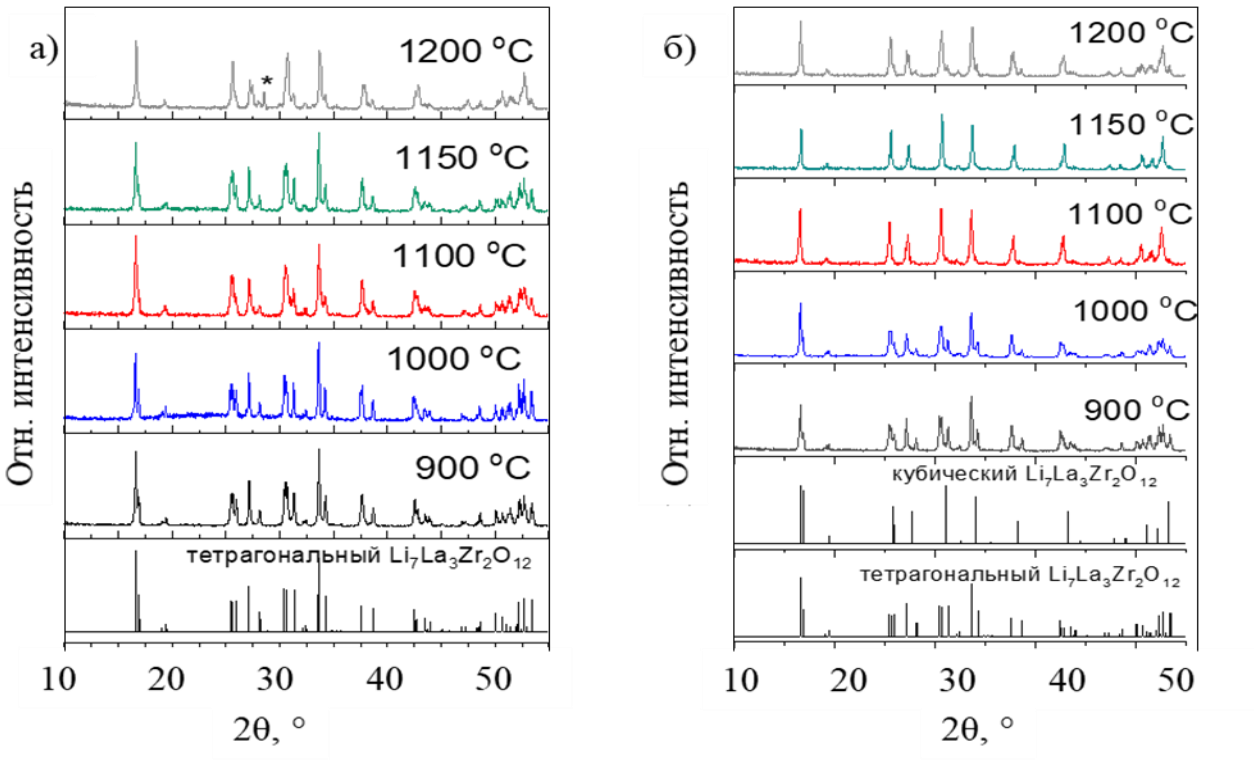


Рисунок 3.7. Дифрактограммы композитов LLZ – 1 масс.% LBS (а) и LLZ – 1 масс.% LYS (б), отожженных при различных температурах спекания (900 – 1200 °C). * - $La_2Zr_2O_7$

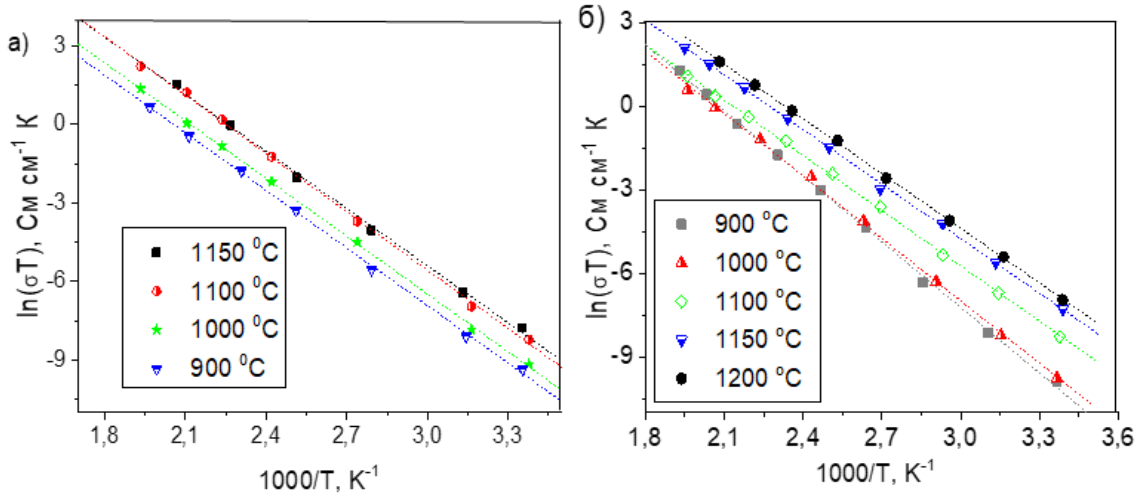


Рисунок 3.8. Температурные зависимости удельной проводимости образцов LLZ – 1 масс.% LBS (а) и LLZ – 1 масс.% LYS (б), отожженных при различных температурах спекания (900 – 1200 °C), в координатах Аррениуса

Согласно данным РФА (рисунок 3.9а), добавление стекла LBS (x = 1 – 10) к тетрагональному LLZ не приводило к образованию примесей. Вводимая стеклообразная добавка может находиться в аморфном состоянии, а также частично или полностью закристаллизовываться во время синтеза композитов. Природа добавки будет существенно влиять на свойства композитов на основе LLZ. Известно, что стекло состава $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$ после термообработки состоит из фаз – $Li_4B_2O_5$ и SiO_2 [225]. Однако рефлексы данных соединений перекрываются с рефлексами тетрагонального LLZ, в случае если стекло кристаллизуется. Дифрактограммы композитов LLZ – x масс.% LYS (x = 1 – 10), соответствуют смеси тетрагональной и кубической модификаций $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, рисунок 3.9б. При введении стекла более 3 масс.% наблюдается появление дополнительных пиков, которые относятся к $La_2Zr_2O_7$ и ZrO_2. Интенсивность пиков примесных фаз растет с увеличением количества введенной добавки стекла $40{,}2Li_2O{\cdot}5{,}7Y_2O_3{\cdot}54{,}1SiO_2$, что, по-видимому, связано с его взаимодействием с LLZ. При этом оксид лития из LLZ, вероятнее всего, частично переходит в стекло, что приводит к повышению его склонности к кристаллизации и к разложению LLZ с образованием $La_2Zr_2O_7$ и ZrO_2. С ростом концентрации введенного стекла увеличивается количество примесных фаз. В качестве продуктов кристаллизации могут образовываться силикаты лития (Li_4SiO_4, $Li_2Si_2O_5$, Li_8SiO_6). Данные

соединения плохо идентифицируются на дифрактограммах, так как перекрываются с пиками основного соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

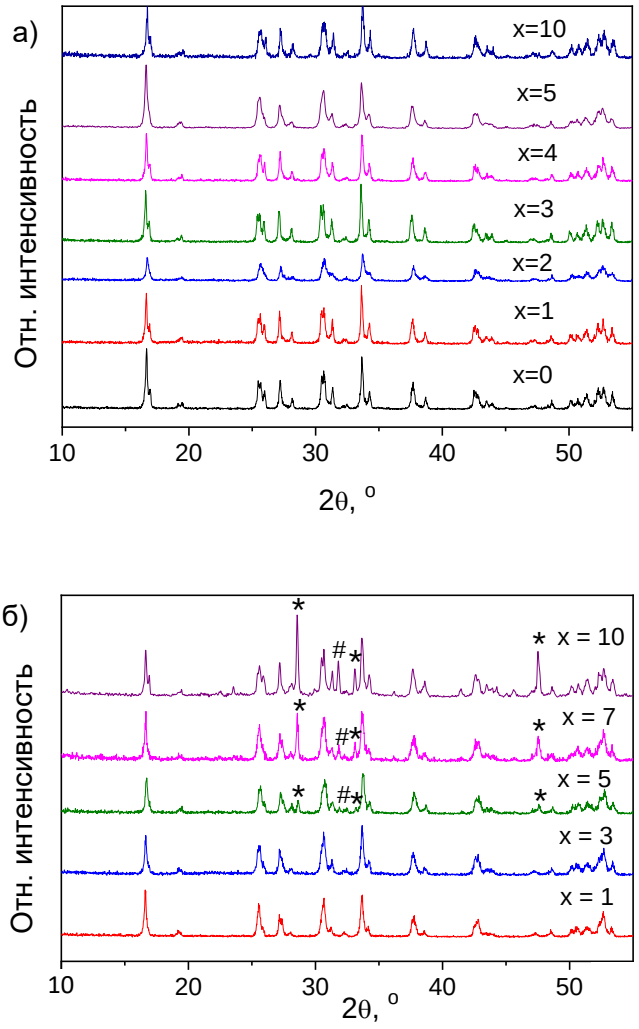


Рисунок 3.9. Дифрактограммы композитов LLZ – x масс.% LBS (а) и LLZ – x масс.% LYS (б). # - ZrO_2, * - $La_2Zr_2O_7$

С целью дальнейшего выяснения влияния добавленных стекол на фазовый состав и свойства композиционных электролитов, их структурные изменения были исследованы методом КР-спектроскопии, рисунок 3.10. КР-спектр тетрагонального LLZ согласуется с литературными данными [27, 259, 262, 263]. Полосы, ответственные за колебания в LLZ, не смещаются и перераспределения их интенсивностей не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии изменений в

структуре тетрагональной модификации LLZ с увеличением содержания стекла LBS (рисунок 3.10а). КР-спектр стекла LBS содержит полосы при 95, 768, 839 и 928 $см^{-1}$. Полоса около 768 $см^{-1}$ появляется из-за колебаний групп триборатов или тетраборатов [264]. Полоса при 928 $см^{-1}$ связана с колебаниями BO_3^{3-} ортоборатов, а полоса при 839 $см^{-1}$ обусловлена колебаниями пироборатных звеньев $B_2O_5^{4-}$. Бор в стекле одновременно находится в координации III и IV, что подтверждается наличием полосы при 768 $см^{-1}$. На КР-спектрах композиционных электролитов с x>3 появляются пики при 840 и 930 $см^{-1}$, связанные с колебаниями в чистом стекле LBS. Их интенсивность растет с увеличением содержания добавки стекла в композиционном электролите. Таким образом, можно сделать вывод, что стеклообразная добавка не полностью закристаллизована.

КР-спектры композиционных электролитов со стеклом LYS представлены на рисунке 3.10б. Можно отметить слияние полос при 100 и 106 $см^{-1}$, а также уширение полосы в области 125 $см^{-1}$. Согласно литературным данным [27, 265], спектры КР двух разных модификаций $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ имеют одинаковые частотные полосы, однако спектр кубического LLZ характеризуется меньшим количеством полос. Структура композиционных электролитов меняется при введении 1 масс.% стекла, керамика LLZ представляет собой смесь тетрагональной и кубической модификаций в полученных композитах. Интенсивные полосы при 299, 394, 492 и 516 $см^{-1}$ в композитах с $x \geq 5$ связаны с колебаниями в $La_2Zr_2O_7$ [266]. Следует отметить незначительный сдвиг полосы 640 $см^{-1}$ в сторону более низких частот (643 $см^{-1}$) при введении x до 3 масс.%, но обратный сдвиг этой полосы до 640 $см^{-1}$ наблюдается при дальнейшем увеличении количества стекла до 10 масс.%. Согласно литературным данным [52, 262], полоса 640 $см^{-1}$ связана с колебаниями в ZrO_6. Следовательно, сдвиг данной полосы может быть связан с искажением циркониевой подрешетки в композитах или появлением примесной фазы ZrO_2. Полученные данные КР-спектроскопии согласуются с результатами РФА (рисунок 3.9). Для оценки состояния добавки в композитах были получены КР-спектры стеклообразного и закристаллизованного LYS (рисунок 3.10в). Наиболее интенсивная полоса закристаллизованного стекла наблюдается в области 600 $см^{-1}$,

появление данной полосы можно наблюдать на спектрах композитов. На КР-спектрах композиционных электролитов с x ≥ 6 появляются дополнительные полосы при 820 и 930 $см^{-1}$, характеризующие колебания в силикатах лития [267].

На ДСК-кривых композиционных электролитов в системе LLZ – x масс.% LYS отсутствуют пики, связанные с температурой стеклования и кристаллизацией стекла LYS (рисунок 3.11). Следовательно, на основании данных ДСК и КР-спектроскопии можно сделать вывод, что стекло LYS полностью закристаллизовано после термообработки композиционного электролита. На ДСК-кривой образца с 3 масс.% LBS наблюдается изгиб, соответствующий стеклованию, и два эндотермических пика, соответствующие температурам кристаллизации; данные температуры близки к температурам стеклования и кристаллизации LBS [225]. Таким образом, можно сделать вывод, что добавка LBS находится в стеклообразном состоянии при малой концентрации, однако в композитах с x>3 масс.% LBS частично или полностью закристаллизовано. Сопоставив полученные данные с результатами КР-спектроскопии, можно сделать вывод о частичной кристаллизации стекла в композиционных электролитах серии LLZ – x масс.% LBS.

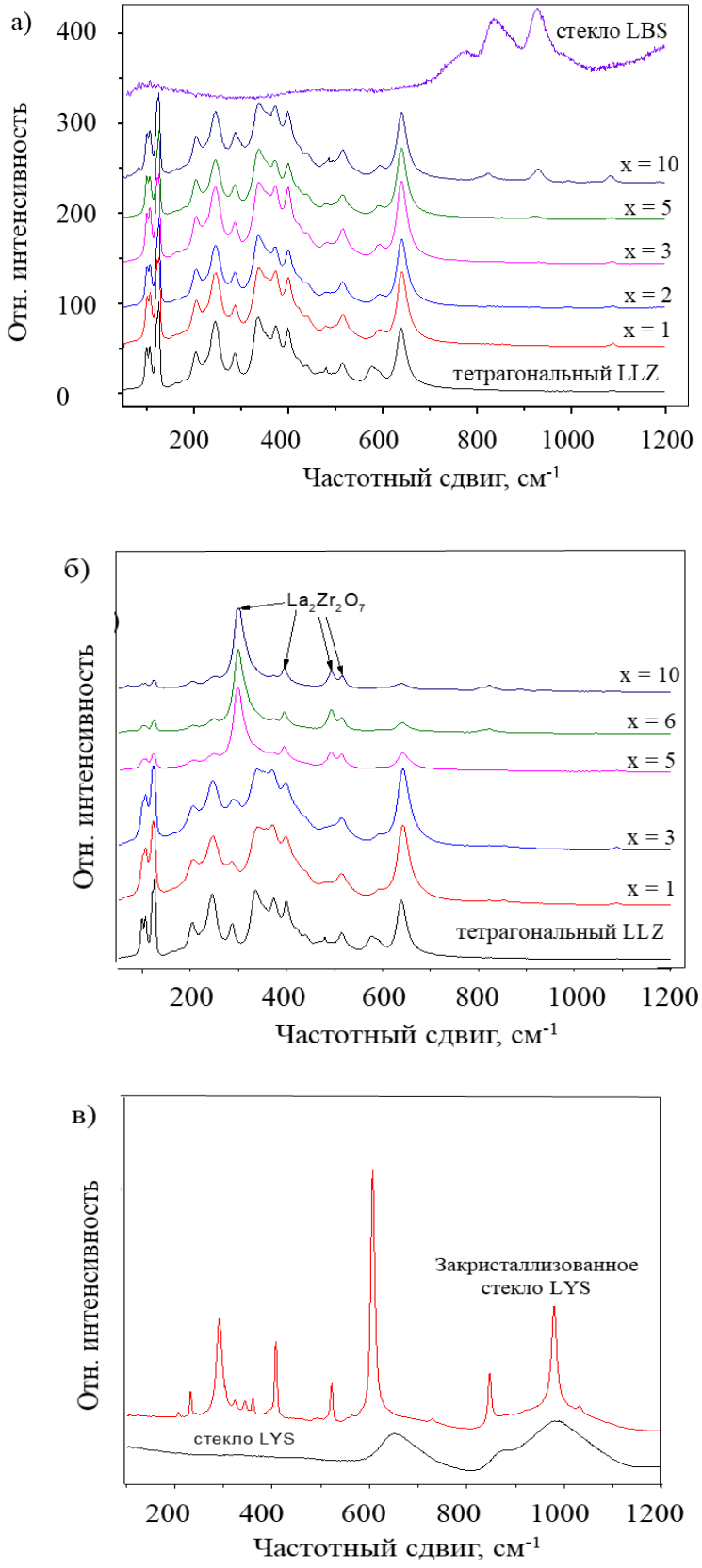


Рисунок 3.10. КР-спектры композитов LLZ – x масс.% LBS (а), LLZ – x масс.% LYS (б) и стекла LYS (в)

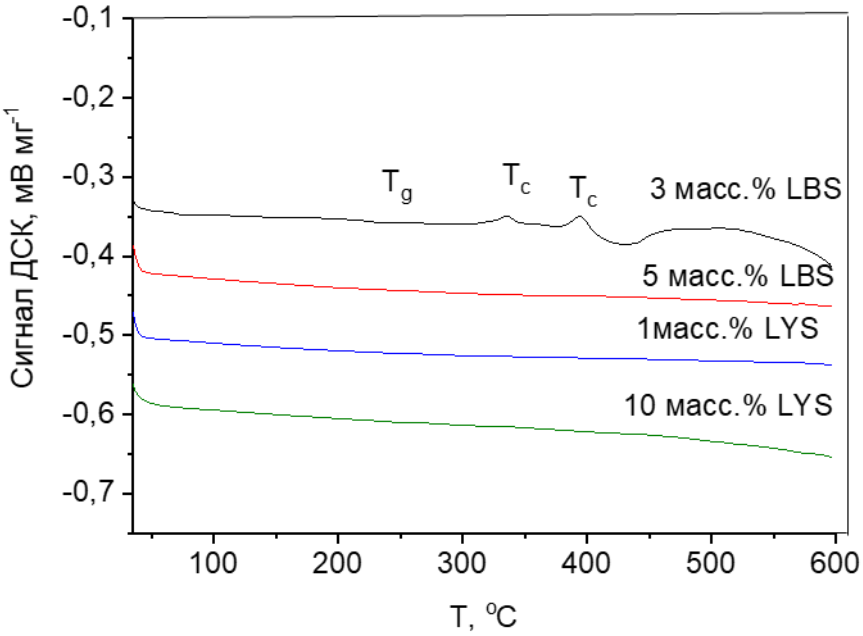


Рисунок 3.11. ДСК-кривые композиционных электролитов LLZ – x масс.% LBS и LLZ – x масс.% LYS

Твердый электролит без добавки стекла имеет высокую пористость (рисунок 3.3г). На рисунке 3.12 в качестве примера представлены микрофотографии поверхности композиционных электролитов с различным количеством LYS. При введении 1 масс.% стекла, оно тонкой пленкой покрывает зерна LLZ, при введении большего количества его хватает и для заполнения пустот. На основании анализа площадей построены карты фазового распределения в композиционном твердом электролите с 3 масс.% LBS, на которых отчетливо выделяются две фазы (LLZ и LBS), а также поры (рисунок 3.13). LBS расположено по границам зерен LLZ и заполняет практически все пустоты. Соотношения площади пор, LBS и LLZ составили около 4, 21 и 76 % соответственно. Таким образом, добавленное стекло заполняет пространство между керамическими зернами, покрывая частицы твердого электролита, и приводит к уменьшению пористости материала с увеличением концентрации добавки. Повышение доли вводимой добавки сопровождается увеличением относительной плотности образцов с 67 % (x = 1) до

77 % (x = 10) и с 78 % (x = 1) до 85 % (x = 10) для композитов с добавкой LBS и LYS соответственно.

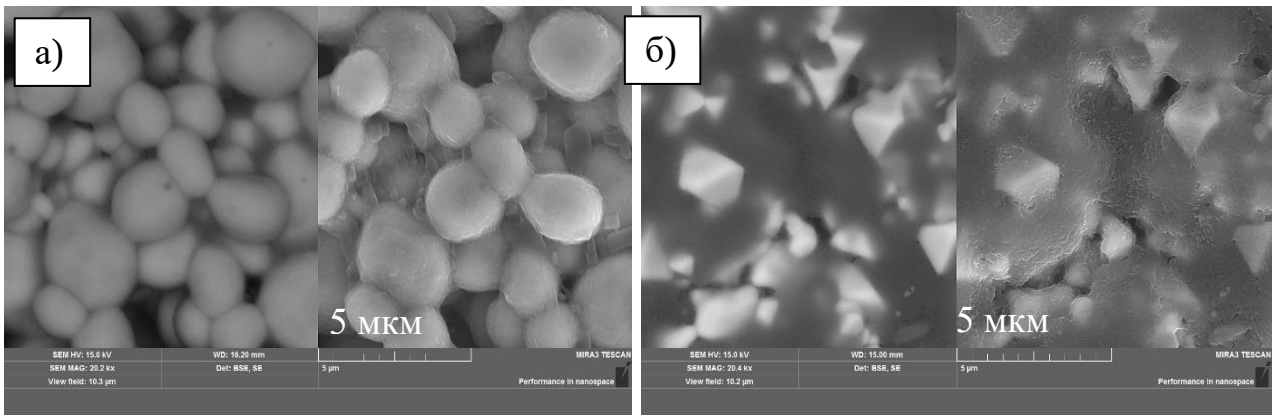


Рисунок 3.12. Микрофотографии поверхности образцов LLZ – x масс.% LYS с x = 1 (а) и 10 (б)

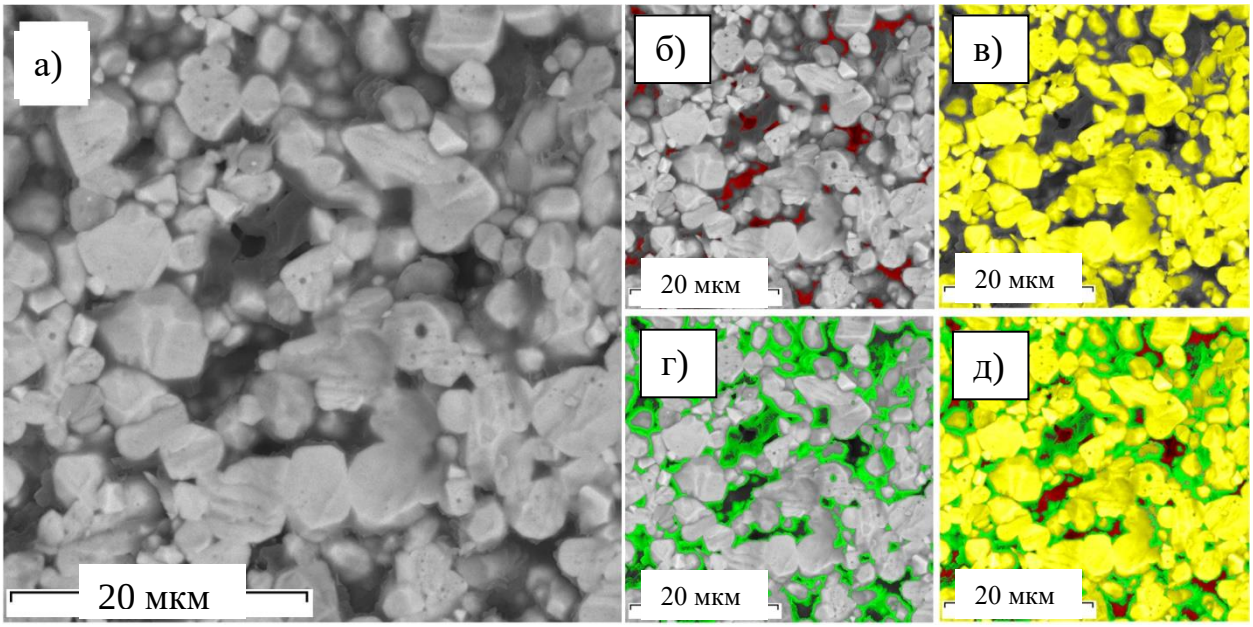
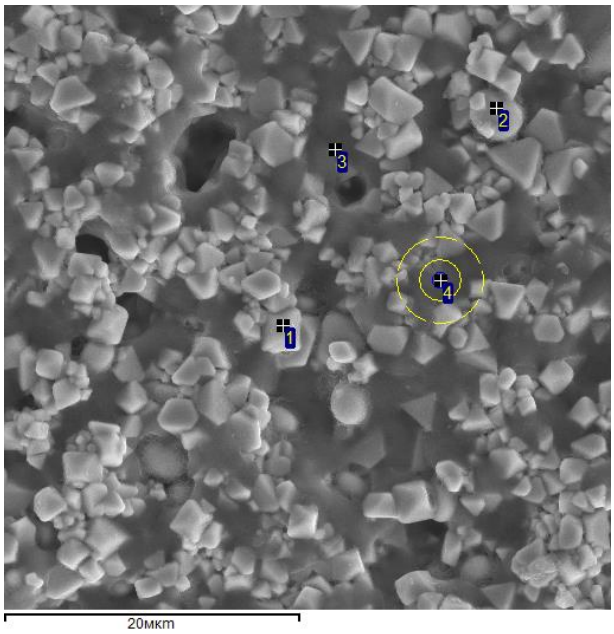


Рисунок 3.13. Микрофотографии скола LLZ – 3 масс.% LBS (а), распределения пор (б), фаз LLZ (в) и LBS (г), общая карта распределения фаз (д)

Стоит отметить, что с помощью данных локального микроанализа (рисунок 3.14) на примере композита LLZ – 5 масс.% LYS установлено присутствие между зернами керамики в области спекающей добавки элементов Zr и La, что, как и данные РФА и КР-спектроскопии, подтверждает процесс взаимодействия LLZ с литиевым иттрий-силикатным стеклом. Для системы с литиевым боросиликатным стеклом взаимодействия не наблюдалось.



Точка	O+Li, ат.%	Si, ат.%	Zr, ат.%	La, ат.%	фаза
1	76.04	0.00	12.35	11.61	LLZ
2	81.16	0.00	7.55	11.28	LLZ
3	77.17	14.45	3.40	4.98	LYS
4	84.83	10.91	2.30	1.97	LYS

Рисунок 3.14. Микрофотография поверхности образцов LLZ – 5 масс.% LYS

Годографы импеданса композиционных электролитов имели схожий вид с данными, полученными для тетрагонального LLZ (рисунок 3.15а). Как было упомянуто ранее, сопротивление LLZ можно представить в виде последовательного соединения объемного сопротивления зерен и сопротивления границ зерен. В случае композиционных электролитов сопротивление состоит из большего количества вкладов: объемное сопротивление включает сопротивления LLZ и стекла, а зернограничное сопротивление включает границы стекло|LLZ и LLZ|LLZ. Большое количество вкладов различных сопротивлений затрудняет разложение годографа импеданса согласно какой-либо эквивалентной схеме, поэтому годографы импеданса были проанализированы методом распределения времен релаксации (distribution of relaxation times, DRT) [268]. Метод DRT обладает высокой разрешающей способностью и активно используется для анализа годографов импеданса различных электрохимических систем на основе твердых электролитов [269-272]. Годографы импеданса тетрагонального LLZ и композиционного электролита с добавкой 1 масс.% LBS имеют схожий вид, но, как показывает расчет функции DRT, явления переноса в этих системах различны (рисунок 3.15б). Для твердого электролита LLZ на функции DRT наблюдаются два

пика, соответствующие объемному сопротивлению и зернограничному сопротивлению LLZ|LLZ. При добавлении в электролит стекла LBS на функции DRT появляется дополнительный пик в среднечастотной области, предположительно отвечающий за транспорт ионов лития через границу раздела LLZ|LBS. Наличие среднечастотного пика характерно для всех образцов в исследуемой системе LLZ – x масс.% LBS. В зависимости от доли введенного стекла внешний вид функций DRT не меняется, частоты максимумов не смещаются, меняются только интенсивности пиков (рисунок 3.15в). Времена релаксации характеризуют скорость того или иного процесса. На более высоких частотах регистрируется процесс, обладающий наиболее высокой скоростью. В нашем случае – это перенос ионов лития по объему. Перенос через границу всегда более затруднителен, однако, можно отметить, что перенос через границу LLZ|LBS характеризуется более высокой скоростью по сравнению с переносом через границу LLZ|LLZ.

Зная площадь под пиками на функции DRT, можно определить сопротивления остальных процессов и их емкости, поскольку частоты релаксации известны из функции DRT. Кроме того, используя эти данные, можно выполнить аппроксимацию годографа импеданса с включением в состав эквивалентной схемы элемента, описывающего импеданс Варбурга. Как видно, используя этот подход и параметры, полученные в результате анализа функции DRT, можно с хорошей точностью аппроксимировать полученные экспериментальные данные (рисунок 3.16). На рисунках 3.17а и 3.17б представлены температурные и концентрационные зависимости объемного сопротивления для композитов LLZ – x масс.% LBS. Объемное сопротивление постепенно уменьшается при $x = 0 \rightarrow 3$. При дальнейшем увеличении содержания LBS в составе электролита объемное сопротивление остается практически неизменным. Значения энергии активации температурных зависимостей находятся в диапазоне 0,31 – 0,37 эВ и не имеют четкой зависимости от содержания стекла. Значения объемной емкости, рассчитанные как $C = (2 \cdot \pi \cdot f \cdot R)^{-1}$ для температур 25 и 46 °C, составляют около $5 \cdot 10^{-12}$ Ф/см и слабо зависят от содержания стекла в композите.

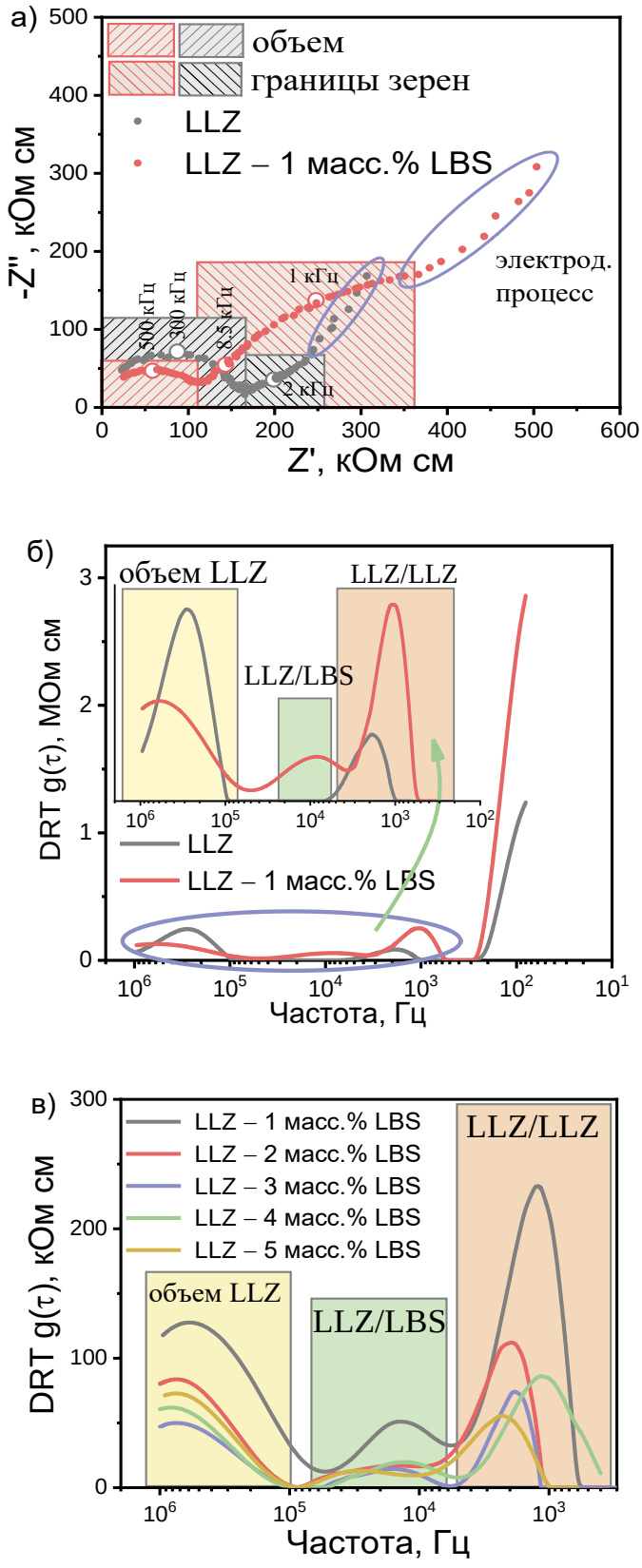


Рисунок 3.15. Годографы импеданса (а) и рассчитанные функции DRT (б) для LLZ и LLZ – 1 масс.% LBS при 25°C, функции DRT, рассчитанные из годографов импеданса композиционных электролитов с различной долей стекла (в)

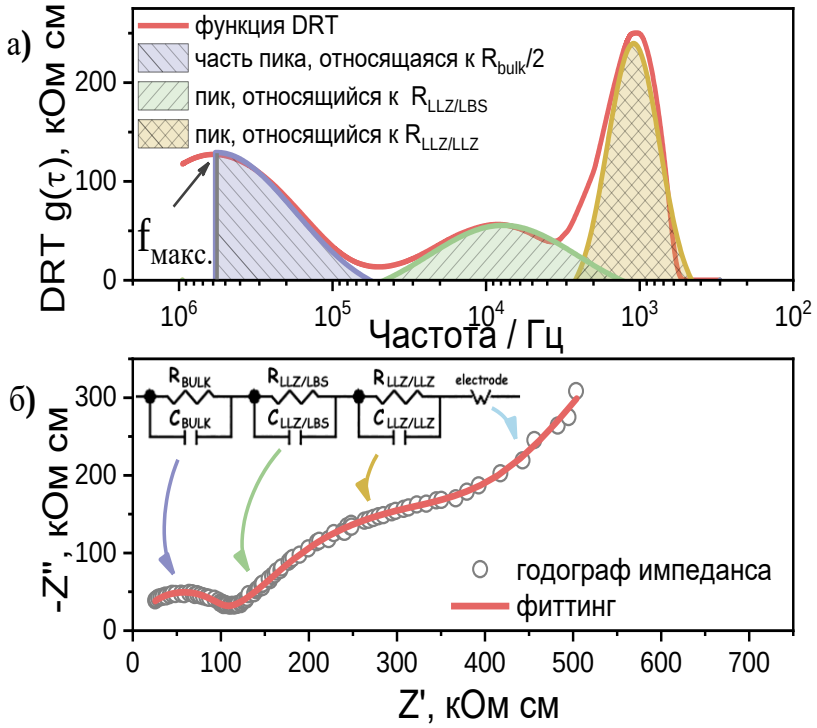


Рисунок 3.16. Пример анализа площади по функции DRT (а), пример анализа годографа импеданса с использованием эквивалентной схемы (б). Данные приведены для электролита LLZ – 1 масс.% LBS

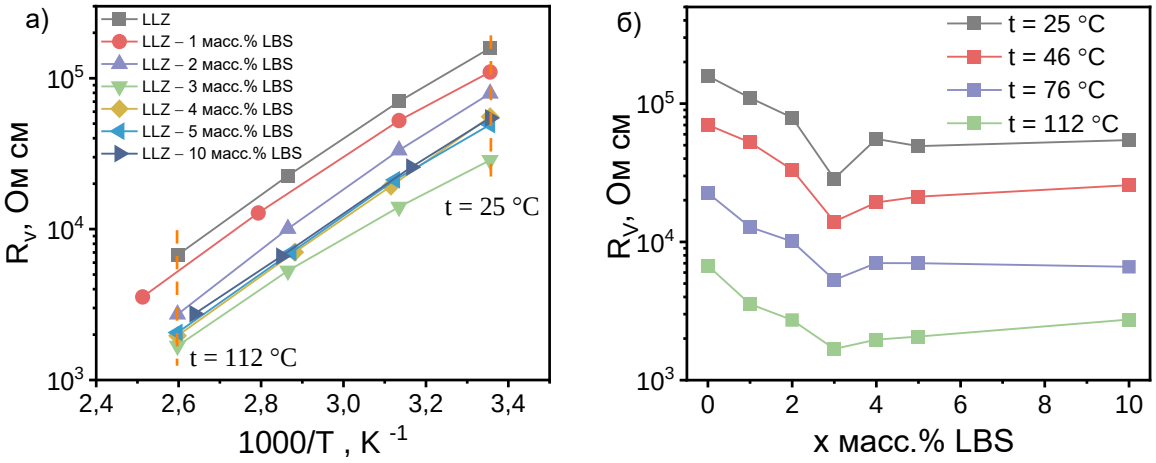


Рисунок 3.17. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости объемного сопротивления для композиционных электролитов LLZ – x масс.% LBS

Стекло, введенное в электролит LLZ, локализуется исключительно на границе раздела, т.е. между зернами LLZ, что также было показано методом РЭМ

(рисунок 3.13). В этом случае изменение объемного сопротивления в зависимости от содержания LBS в композите LLZ – x масс.% LBS не является очевидным. Следует отметить, что на функции DRT нет явного отклика объемного сопротивления стекла LBS. Судя по всему, он регистрируется на тех же частотах, что и объемное сопротивление LLZ. В данном случае это может несколько исказить результаты объемного сопротивления LLZ (рисунок 3.17). Концентрационные зависимости сопротивления и емкости границ зерен LLZ|LLZ и LLZ|LBS, полученные из анализа функций DRT, представлены на рисунке 3.18а. Низкочастотное сопротивление, отнесенное к сопротивлению на границе LLZ|LLZ (рисунок 3.18б), слабо зависит от концентрации вводимого стекла. Такое поведение можно объяснить тем, что при формировании композита в первую очередь формируются границы LLZ|LLZ и фаза LBS заполняет пустоты между зернами, что хорошо согласуется с данными РЭМ (рисунок 3.12). Сопротивление на границе LLZ|LBS постепенно снижается с увеличением содержания добавки (рисунок 3.18а). Стекло LBS имеет достаточно высокие значения литий-ионной проводимости, порядка $3{,}2 \cdot 10^{-6}$ См/см [225], его добавление способствует снижению сопротивления на границе LLZ|LBS за счет заполнения пустот между керамическими зернами. Полученные значения емкости для обоих интерфейсов составляли около $2 \cdot 10^{-9}$ Ф/см и слабо зависели от содержания стекла в композите.

Таким образом, использование метода распределения времен релаксации для анализа годографов импеданса композиционных твердых электролитов с последующим детальным анализом площадей, находящихся под функцией DRT, позволило определить механизм литий-ионного транспорта в исследуемой системе. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что в композиционном электролите транспорт ионов лития осуществляется по зернам керамики LLZ и объему стекла, замещающего поры, вызванные низкой плотностью керамики LLZ (около 60 % от теоретической), рисунок 3.19.

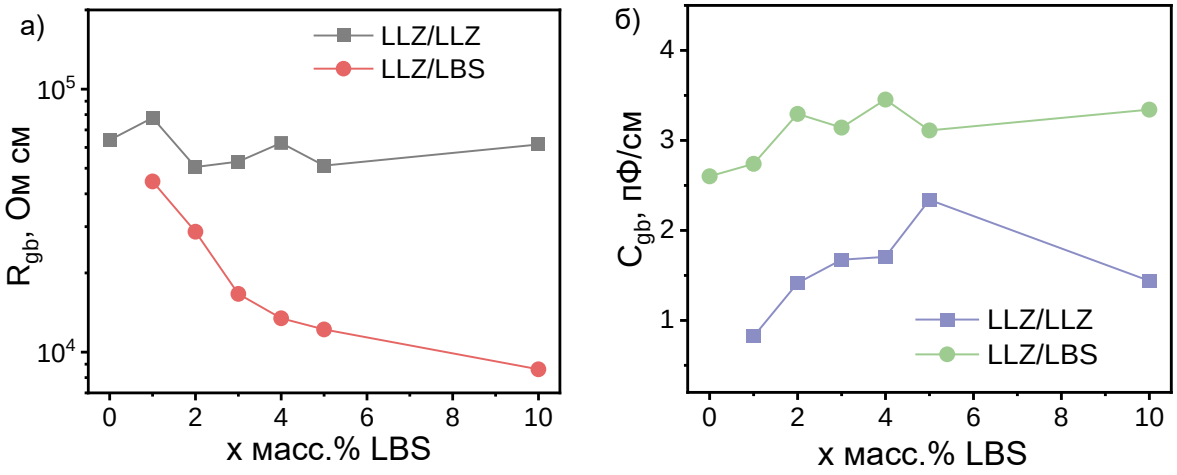


Рисунок 3.18. Концентрационные зависимости сопротивления (а) и емкости (б) границ зерен LLZ|LLZ и LLZ|LBS от содержания стекла в композиционных электролитах LLZ – x масс.% LBS при температуре 25 °C

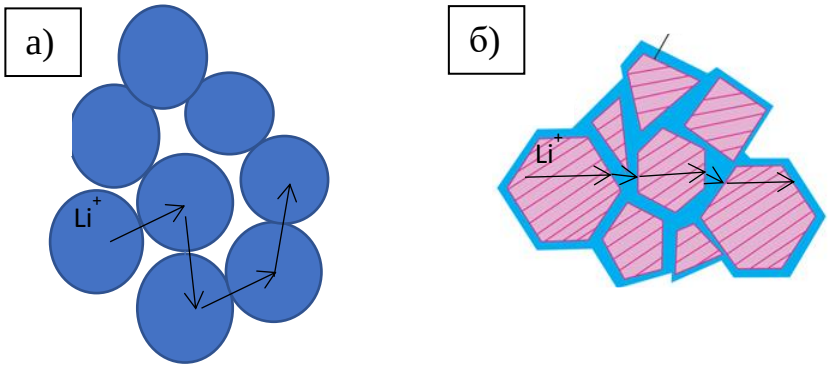


Рисунок 3.19. Механизм переноса ионов лития в твердом керамическом электролите (а) и композиционном электролите (б)

На рисунке 3.20 представлены концентрационные зависимости удельной проводимости композитов на основе тетрагонального LLZ с добавками стекол LBS и LYS при комнатной температуре. Проводимость твердых электролитов увеличивается с добавкой LBS и достигает максимума для состава с x=3 ($1{,}5 \cdot 10^{-5}$ См/см при 25 °C, 42,5 ± 0,5 кДж/моль), таблица 3.1. Максимум проводимости коррелирует с минимумом энергии активации. Рост проводимости связан с тем, что стекло располагается на границах зерен и заполняет пустоты между ними. Кроме того, как было установлено с привлечением метода DRT, перенос ионов лития возможен также через стекло, которое обладает сопоставимыми с тетрагональным

LLZ значениями литий-ионной проводимости. Дальнейшее введение стекла несколько снижает проводимость твердого электролита, так как при больших концентрациях часть стекла кристаллизуется (согласно данным ДСК). Введение стекла LYS также приводит к увеличению проводимости твердого электролита даже при добавке 1 масс.%. Состав с x=5 имеет максимальную проводимость при комнатной температуре ($2{,}5 \cdot 10^{-5}$ См/см) и наименьшую энергию активации проводимости 37,5±0,5 кДж/моль, таблица 3.1. В таблице 3.1 представлена плотность образцов, вычисленная из их геометрических параметров и массы, при этом стоит отметить, что плотность стекла почти в 2 раза ниже плотности LLZ. Рост проводимости обусловлен заполнением пор твердого электролита литий-катионным проводником за счет вязкого течения стекла при его плавлении, а также частичным переходом тетрагональной фазы в кубическую, что было установлено методами РФА и КР-спектроскопии (рисунки. 3.9б и 3.10б). Однако увеличение содержания стекла приводит к образованию примесных фаз ($La_2Zr_2O_7$ и ZrO_2), и как следствие к снижению проводимости композита [273-275].

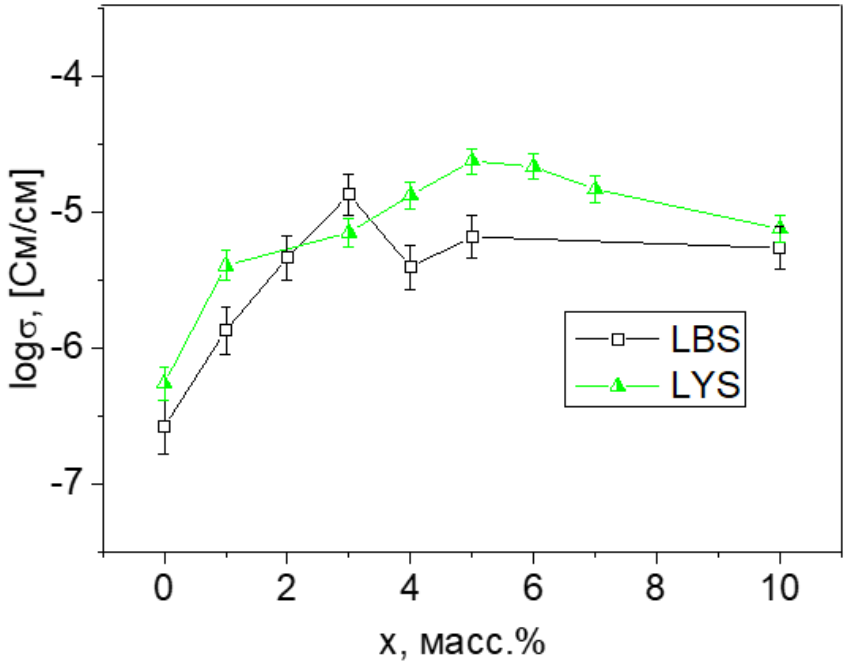


Рисунок 3.20. Концентрационные зависимости удельной проводимости композиционных электролитов на основе тетрагонального LLZ при комнатной температуре

Таблица 3.1. – Литий-ионная проводимость (σ_t), энергия активации проводимости (E_a) и плотность (ρ) тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и композиционных электролитов на его основе

Твердый электролит	σ_t при 25 °C, См/см	ρ, г/см^3	E_a, кДж/моль
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – 3 масс.% LBS	$1{,}5\cdot10^{-5}$	3,5	42,5 ± 0,5
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – 5 масс.% LYS	$2{,}5\cdot10^{-5}$	4,2	37,5 ± 0,5
тетрагональный $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (1150 °C)	$5{,}2\cdot10^{-6}$	3,0	56,9 ± 0,7

К спекающим добавкам, вводимым в литий-проводящие твердые электролиты различных семейств, предъявляют следующие основные требования: низкие температуры размягчения; высокие значения литий-катионной проводимости; отсутствие химического взаимодействия между компонентами, приводящего к образованию низкопроводящих примесных фаз. Однако при использовании в качестве спекающих добавок литий-проводящих стекол должны быть учтены особенности их кристаллизации: склонность к поверхностной или объемной кристаллизации, а также возможные продукты кристаллизации.

На примере литиевого боросиликатного стекла показано, что существует концентрационный порог, при котором малая доля добавки (≤ 3 масс.%) облегчает ионный транспорт за счет снижения сопротивления границ зерен и энергии активации проводимости, а большое содержание стекла приводит к возрастанию электросопротивления. Данные особенности связаны с процессами кристаллизации: при увеличении содержания стекла в композиционном электролите происходит его частичная кристаллизация. На рисунке 3.21 представлены микрофотографии поперечного сечения композиционного электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – 3 масс.% $65Li_2O\cdot27B_2O_3\cdot8SiO_2$, на которых можно выделить несколько участков. Темные области соответствуют областям между зернами керамики, где сосредоточена добавка в стеклообразном состоянии, тогда

как наноразмерные кристаллы растут на границе раздела стекло–пора. Такое избирательное поведение стеклообразного компонента, вероятно, обусловлено преобладанием его поверхностной кристаллизации над объемной.

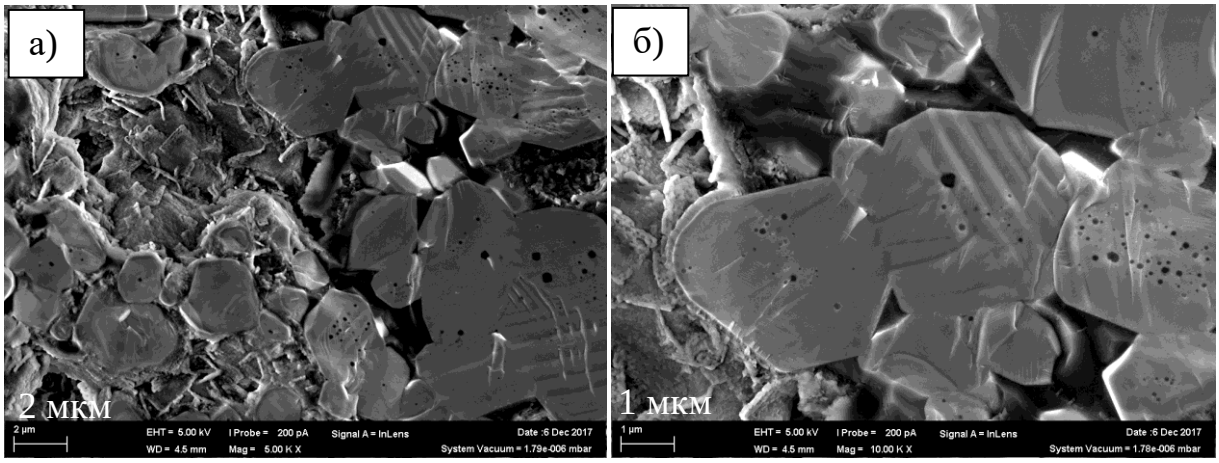


Рисунок 3.21. Микрофотографии поперечного сечения композита LLZ – 3 масс.% LBS при различных увеличениях: ×5000 (а) и ×10000 (б)

Многокомпонентные литий-проводящие стекла могут модифицировать объем и границы зерен керамики LLZ. Однако следует учитывать, что допирование твердого электролита химическими элементами, входящими в состав стекла, приведет к увеличению содержания оксида лития в измененном составе стекла. Увеличение количества оксида лития в составе стекла в свою очередь усиливает его склонность к кристаллизации, как описано в работе [225]. Подобное поведение наблюдалось на примере литиевого иттрий-силикатного стекла, введенного в твердый электролит LLZ. Таким образом, одним из основных факторов, определяющих процессы кристаллизации стеклообразного компонента в композиционном электролите, является количество вводимой добавки.

3.3. Выводы по главе 3

В представленной главе подобраны условия синтеза и способы получения плотных керамических мембран на основе тетрагональной модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, исследованы физико-химические и транспортные свойства данного

соединения. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Золь-гель метод синтеза $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ тетрагональной модификации с последующим применением изостатического прессования позволил увеличить плотность керамических образцов с 60 до 82 % от теоретической, а проводимость керамики с $5{,}2\cdot10^{-6}$ до $7{,}0\cdot10^{-6}$ См/см при 25 °С.

2. Введение стеклообразной добавки в тетрагональную модификацию LLZ приводит к уменьшению пористости спеченных образцов. Увеличение содержания стекла приводит к росту плотности композиционных электролитов на основе LLZ за счет склеивания керамических зерен стеклом при термообработке.

3. Добавка стекла приводит к увеличению проводимости тетрагонального LLZ при комнатной температуре с $5{,}2\cdot10^{-6}$ до $1{,}5\cdot10^{-5}$ (LBS) и $2{,}5\cdot10^{-5}$ См/см (LYS). Впервые с привлечением метода DRT установлен механизм переноса ионов лития в композиционных твердых электролитах: транспорт ионов лития осуществляется по керамическим зернам и объему стекла. Снижение проводимости при введении большого количества добавки вызвано образованием низкопроводящих кристаллических фаз и примесей на границах зерен керамики.

4. Установлено, что метод DRT может быть успешно использован для более глубокого понимания механизма переноса ионов лития в композиционных твердых электролитах.

Представленные в главе 3 результаты опубликованы в работах [261, 268, 273-280].

Глава 4. Функциональные свойства кубического цирконата лантана-лития и композиционных электролитов на его основе

4.1. Допирование $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ионами Al^{3+}, Ta^{5+} или Nb^{5+} по подрешетке циркония

4.1.1. Фазовый состав и структура

С целью увеличения проводимости $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ было проведено его гетеровалентное допирование. Так, золь-гель методом были синтезированы твердые электролиты $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Al_xO_{12}$, полученные замещением $Zr^{4+} \rightarrow Al^{3+} + Li^+$. Согласно данным РФА, стабилизировать кубическую модификацию удается даже при небольшой добавке Al^{3+} (x=0,05) (рисунок 4.1), однако на рентгенограммах образцов с x = 0,05 и 0,10, кроме линий кубической модификации LLZ, фиксируются слабые рефлексы цирконата лантана ($La_2Zr_2O_7$). Связано это, по всей видимости, с потерей оксида лития в ходе высокотемпературной стадии спекания. Согласно данным химического анализа, содержание алюминия в спеченных образцах близко к заданному. Неконтролируемое введение алюминия из алундового тигля при синтезе исключено, так как спекание керамических образцов проводилось в засыпке из порошка тетрагонального LLZ, на Pt подложке. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, параметр решетки *a* уменьшается с увеличением содержания алюминия вплоть до x=0,15. При дальнейшем росте содержания Al^{3+} параметр *a* практически не меняется (рисунок 4.1б), то есть твердый раствор выходит на насыщение при x=0,15, и дальнейшее увеличение количества допанта приводит к образованию примесных фаз ($LaAlO_3$ и $La_2Li_{0,5}Al_{0,5}O_4$). Наблюдаемое уменьшение *a* объясняется разницей размеров замещающего и замещаемого катионов. Следует, однако, отметить, что ионы Li^+ и Zr^{4+} имеют близкие размеры, ион Al^{3+}, имеющий меньший ионный радиус, в принципе может замещать как литий, так и цирконий, параметр элементарной ячейки в обоих случаях будет уменьшаться. Таким образом, для установления дефектной модели образующихся твердых растворов требуются дополнительные исследования, но сам факт стабилизации кубической модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при введении катионов алюминия не подлежит сомнению.

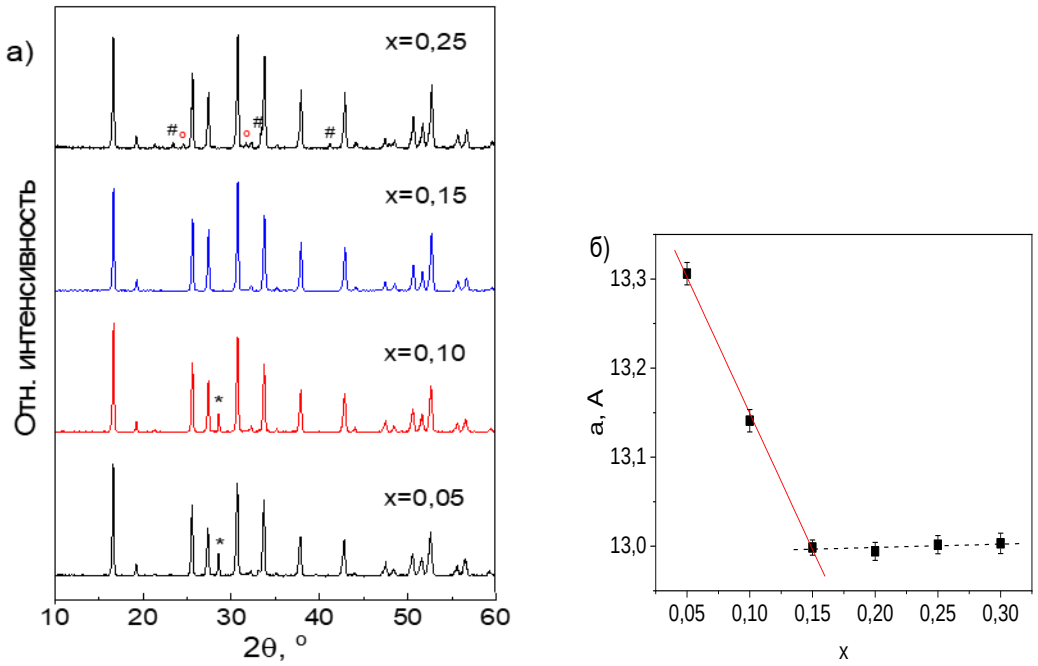


Рисунок 4.1. Дифрактограммы образцов системы $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Al_xO_{12}$ (x = 0,05-0,25) (а) и изменение параметра решетки *a* в зависимости от содержания Al^{3+} (б). * – $La_2Zr_2O_7$, # – $LaAlO_3$, o – $La_2Li_{0,5}Al_{0,5}O_4$

Частичное замещение ионов циркония на пятизарядные ионы тантала и ниобия также приводит к стабилизации кубической модификации LLZ [281-284]. При данном типе гетеровалентного замещения компенсация заряда осуществляется дефицитом лития: $Zr_{Zr}^{x} + Li_{Li}^{x} \rightarrow M_{Zr}^{\cdot} + V_{Li}^{'}$ (M=Nb, Ta). Согласно данным РФА (рисунок 4.2а и 4.3а), при введении небольшого количества пятивалентного допанта (ниобий, тантал) x=0,1-0,2 наблюдается смесь тетрагональной и кубической модификации LLZ, а также дополнительный примесный пик, относящийся к $La_2Zr_2O_7$; данная примесь наблюдалась и при небольшом введении Al^{3+} (рисунок 4.1а). В работе P. Zhao et al. [66] при получении твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ с помощью твердофазного метода синтеза состав с x=0,1 также был неоднофазным и представлял собой смесь двух структурных модификаций LLZ. Составы с x>0,2, полученные в данной работе, являлись однофазными и имели кубическую структуру *Ia-3d*, характерную для соединений $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ и $Li_5La_3Ta_2O_{12}$. Стоит отметить, что допирование ионами ниобия/тантала по подрешетке циркония позволяет, в отличие от ионов алюминия, формировать

твердые растворы в системах $Li_7La_3Zr_2O_{12}$–$Li_5La_3M_2O_{12}$ (M=Ta,$^{5+}$ Nb^{5+}) в широком концентрационном диапазоне благодаря близости кристаллических структур $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M = Nb,Ta).

С помощью ренгеноструктурного анализа были рассчитаны параметры решетки твердых растворов в системах $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ и $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ (x=0,2-2,0), имеющих кубическую структуру. Из рисунков 4.2б и 4.3б видно, что параметр решетки *a* постепенно уменьшается при замещении Zr^{4+} на Nb^{5+} (Ta^{5+}), так же, как и объем элементарной ячейки, что обусловлено меньшим ионным радиусом ниобия и тантала по сравнению с цирконием. Параметр кристаллической решетки *a* для $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ и $Li_5La_3Ta_2O_{12}$, полученных с помощью золь-гель метода синтеза, равен 12,8020(4) и 12,8126(3) Å соответственно. Полученные значения близки параметрам решетки $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ (12,801(2) Å) и $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ (12,810(2) Å), синтезированным твердофазным методом [12].

На кристаллографическую плотность полученных твердых растворов влияет как объем элементарной ячейки, так и атомная масса вводимого допанта. При частичном замещении ионов циркония на Nb^{5+} наблюдается небольшое возрастание кристаллографической плотности с увеличением содержания допанта с 5,04 (x=0,2) до 5,24 (x=2) г/см^3, обусловленное в основном уменьшением объема элементарной ячейки, так как атомные массы циркония и ниобия имеют близкие значения. При частичном замещении ионов циркония на Ta^{5+} наблюдается более значительное увеличение кристаллографической плотности с увеличением содержания допанта: с 5,15 (x=0,2) до 6,20 (x=2) г/см^3, обусловленное более высокими значениями атомной массы танатала по сравнению с цирконием, а также уменьшением объема элементарной ячейки.

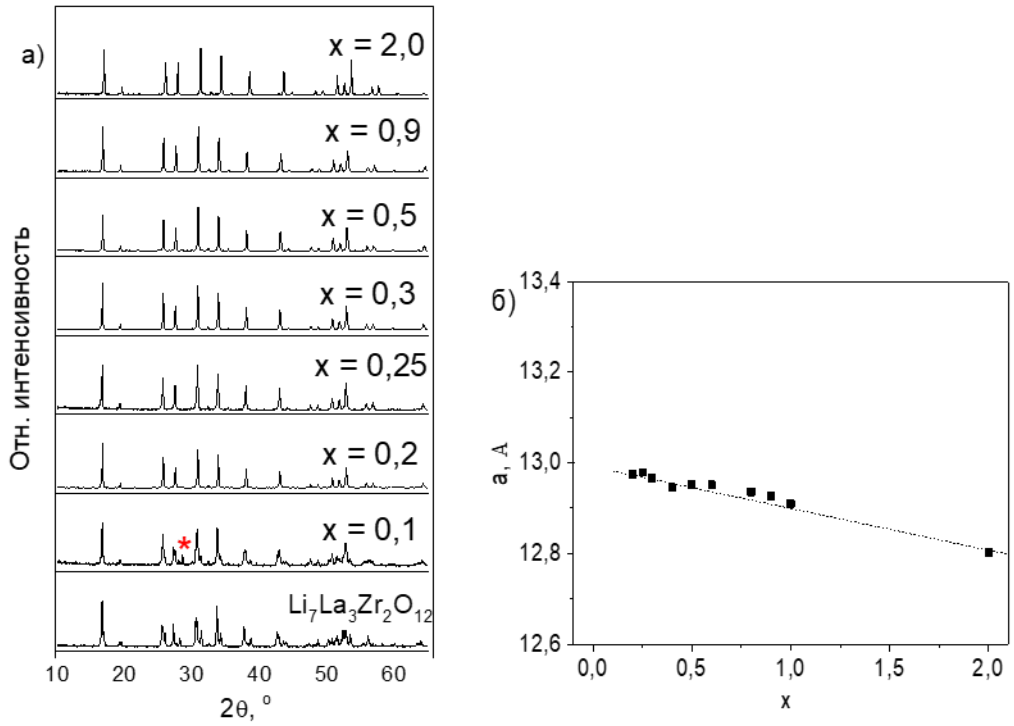


Рисунок 4.2. Дифрактограммы твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ (x=0-2,0) (а) и зависимость параметра решетки *a* в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ от содержания Nb^{5+} (б). * - $La_2Zr_2O_7$

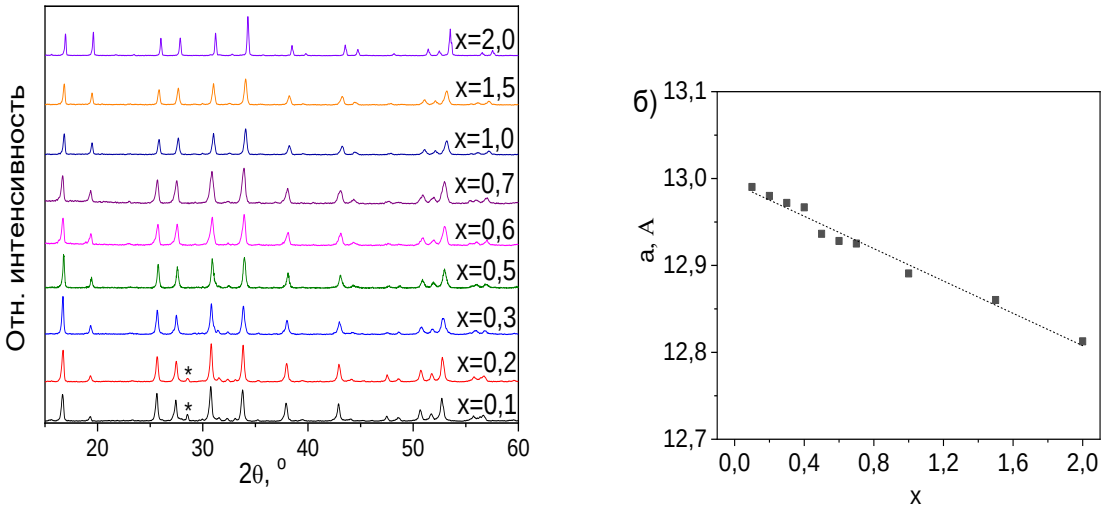


Рисунок 4.3. Дифрактограммы твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ (x=0,1-2,0) (а) и зависимость параметра решетки *a* в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ от содержания Ta^{5+} (б). * - $La_2Zr_2O_7$

КР-спектры полученных твердых электролитов хорошо согласуются с литературными данными, относящимися к соединениям с гранатоподобной кубической структурой. На рисунке 4.4 в качестве примера представлены спектры комбинационного рассеяния керамических электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2--x}Ta_xO_{12}$. Кубическая модификация согласно литературным данным [27] имеет характерные полосы при 107, 121, 217, 251, 361, 410, 514, 640 $см^{-1}$. Однако для всех исследованных образцов в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ присутствует полоса около 735 $см^{-1}$, которую нельзя отнести к $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Согласно литературным данным, она соответствует растяжению связи в TaO_6 октаэдрах, и интенсивность этой полосы растет с увеличением количества тантала в системе, в то время как пик при 650 $см^{-1}$ (растяжение Zr-O связи в ZrO_6 октаэдрах) уменьшается с увеличением доли допанта и совсем исчезает для состава с x=2,0. Таким образом, данные КР-спектроскопии согласуются с данными РФА, подтверждая формирование твердых растворов в широком концентрационном диапазоне.

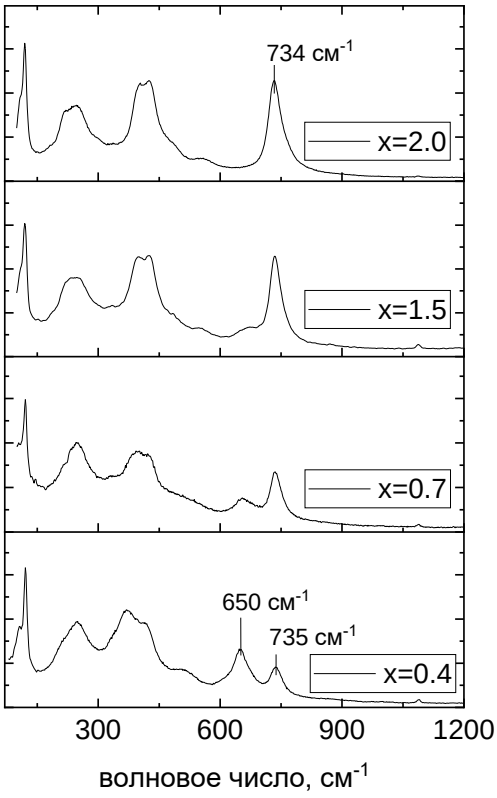


Рисунок 4.4. КР-спектры твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ (x=0,4, 0,7, 1,5 и 2,0)

На рисунке 4.5 представлены микрофотографии поверхности исходного LLZ (тетрагональной модификации), а также допированных по подрешетке циркония ионами алюминия, ниобия и тантала, снятые в режиме обратно-отраженных и вторичных электронов. Съемка в режиме обратно-отраженных электронов позволяет выявить присутствие нескольких фаз в составе исследуемых образцов по изменению цвета керамических зерен. Из представленных на рисунке 4.5 данных можно сделать вывод об однофазности синтезированных твердых электролитов. Изображения, полученные в режиме вторичных электронов, более четко отображают морфологию керамического зерна. Средний размер зерен твердых электролитов составляет 1-4 мкм. Согласно данным РЭМ, твердые электролиты, допированные ионами алюминия, имеют более плотную структуру (плотность полученных керамических образцов, рассчитанная из их геометрических параметров и массы, составляет ~4,8 г/см^3).

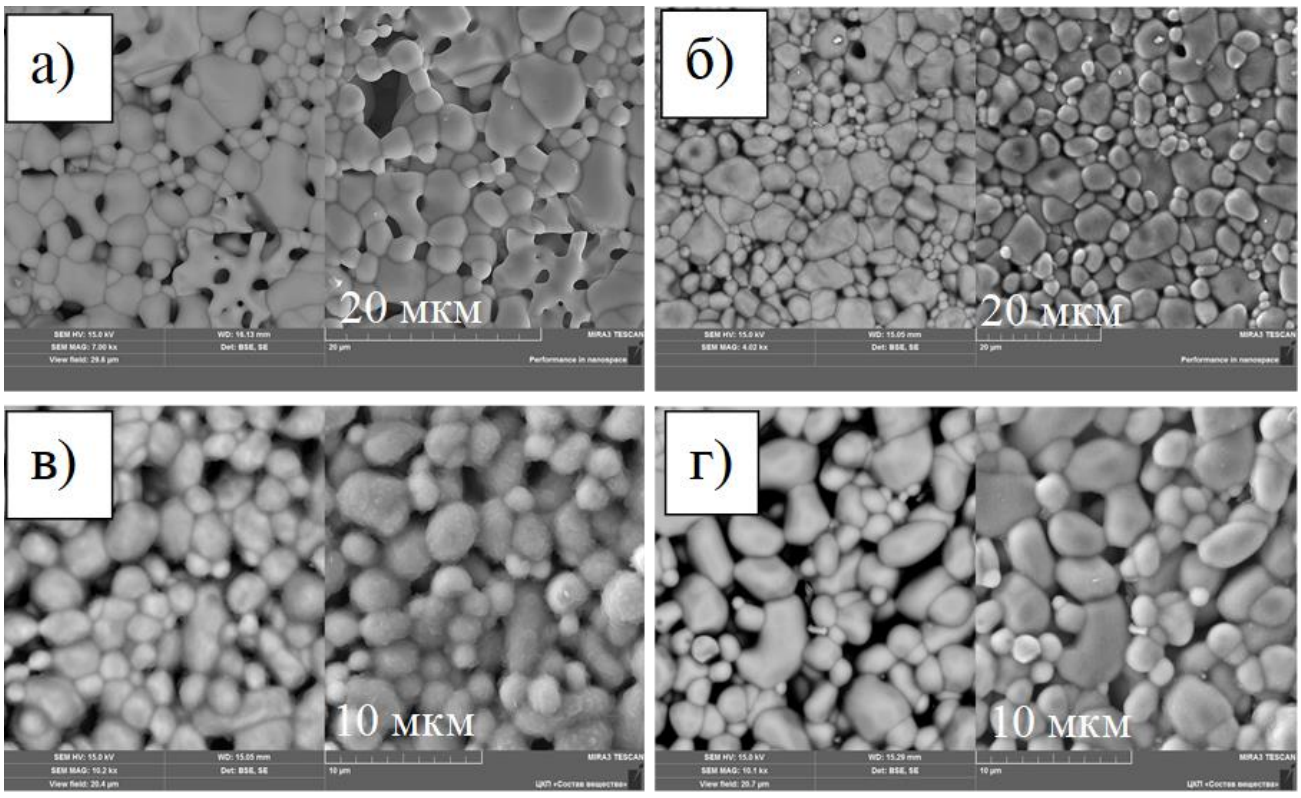


Рисунок 4.5. Микрофотографии поверхности тетрагонального LLZ (а), $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ (б), $Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ (в), $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ (г)

4.1.2. Проводимость

Типичные годографы импеданса электролитов $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Al_xO_{12}$ при комнатной температуре представлены на рисунке 4.6. Для образцов с небольшим содержанием алюминия годограф импеданса при 25 °C может быть разделен на две полуокружности, как и в случае тетрагонального LLZ (рисунок 4.6). Проводимость увеличивается значительно при росте содержания Al^{3+} от 0,00 до 0,05, в результате перехода LLZ из тетрагональной модификации в кубическую (рисунок 4.7). Состав с x=0,20 имеет немного более низкую проводимость и более высокое значение энергии активации, чем при x=0,15. Этот эффект может быть связан с образованием примесных фаз на границах зерен LLZ, что может привести к блокированию путей проводимости и увеличению сопротивления образца. Максимальная проводимость ($1{,}5\cdot10^{-4}$ См/см при 25 °C) и минимальная величина энергии активации проводимости (32,2±0,3 кДж/моль) отмечена для однофазного образца твердого электролита с максимальной концентрацией добавки (x = 0,15).

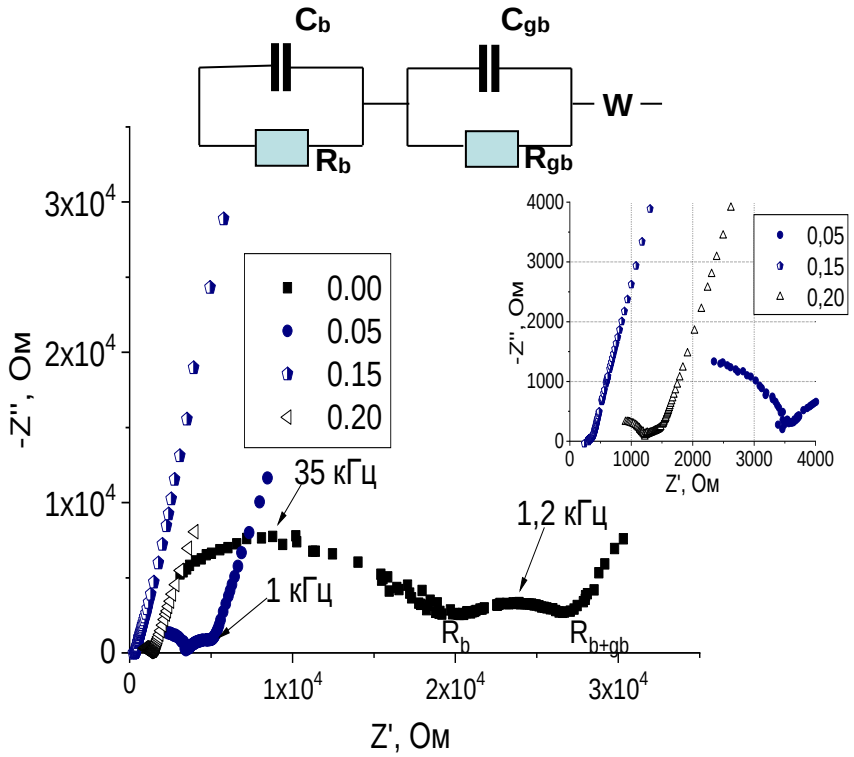


Рисунок 4.6. Годографы импеданса образцов $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Al_xO_{12}$ (x = 0,00, 0,05, 0,15, 0,20), отожженных при 1150 °C. T=25 °C. Вставка: область высоких частот того же годографа

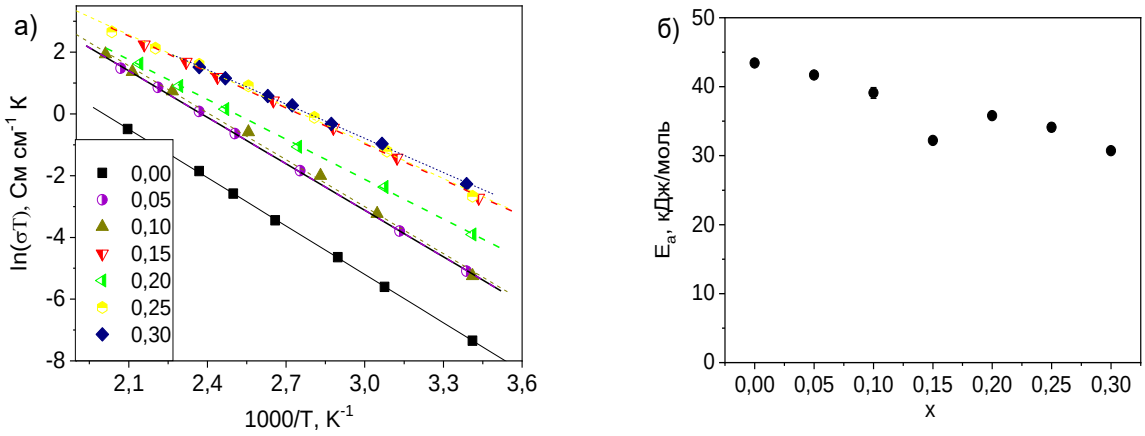


Рисунок 4.7. Температурные зависимости проводимости (а) и энергия активации проводимости (б) отожженных образцов $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Al_xO_{12}$

Типичные годографы импеданса твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ и $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ при 25 и 130 °C представлены на рисунке 4.8. Как видно из рисунка 4.8а для образцов с x<0,6 можно выделить две полуокружности. В Таблице 4.1 приведены значения сопротивления и удельной проводимости объема и границ зерен исследуемых электролитов с x=0,1-0,5 при 25 °C. Наблюдается резкое увеличение удельной проводимости для состава с x=0,2: для объемной проводимости (σ_b) – на один порядок, а для зернограничной (σ_{gb}) – на два порядка величины. Увеличение объемной проводимости обусловлено фазовым переходом твердого электролита на основе LLZ из тетрагональной модификации в кубическую. Уменьшение сопротивления границ зерен у $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ при переходе от x>0,1 может быть также обусловлено увеличением плотности керамики от ~3,0 (x=0,1) до ~3,8 г/см^3 (x>0,1). Затем для твердого электролита $Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ происходит небольшое увеличение проводимости объема и границ зерен. Для составов с x=0,3-0,5 σ_b и σ_{gb} имеют более низкие значения и практически не меняются. Для образцов с x>0,5 спектр импеданса при комнатной температуре не удалось разделить на две полуокружности, так как они сливались в одну (рисунок 4.8б). При температурах выше 100 °C для всех исследуемых электролитов наблюдается только луч (рисунок 4.8в). Годографы импеданса

твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ даже при введении небольших количеств Ta^{5+} не удалось разделить на объемную и зернограничную составляющие сопротивления (рисунок 4.8г).

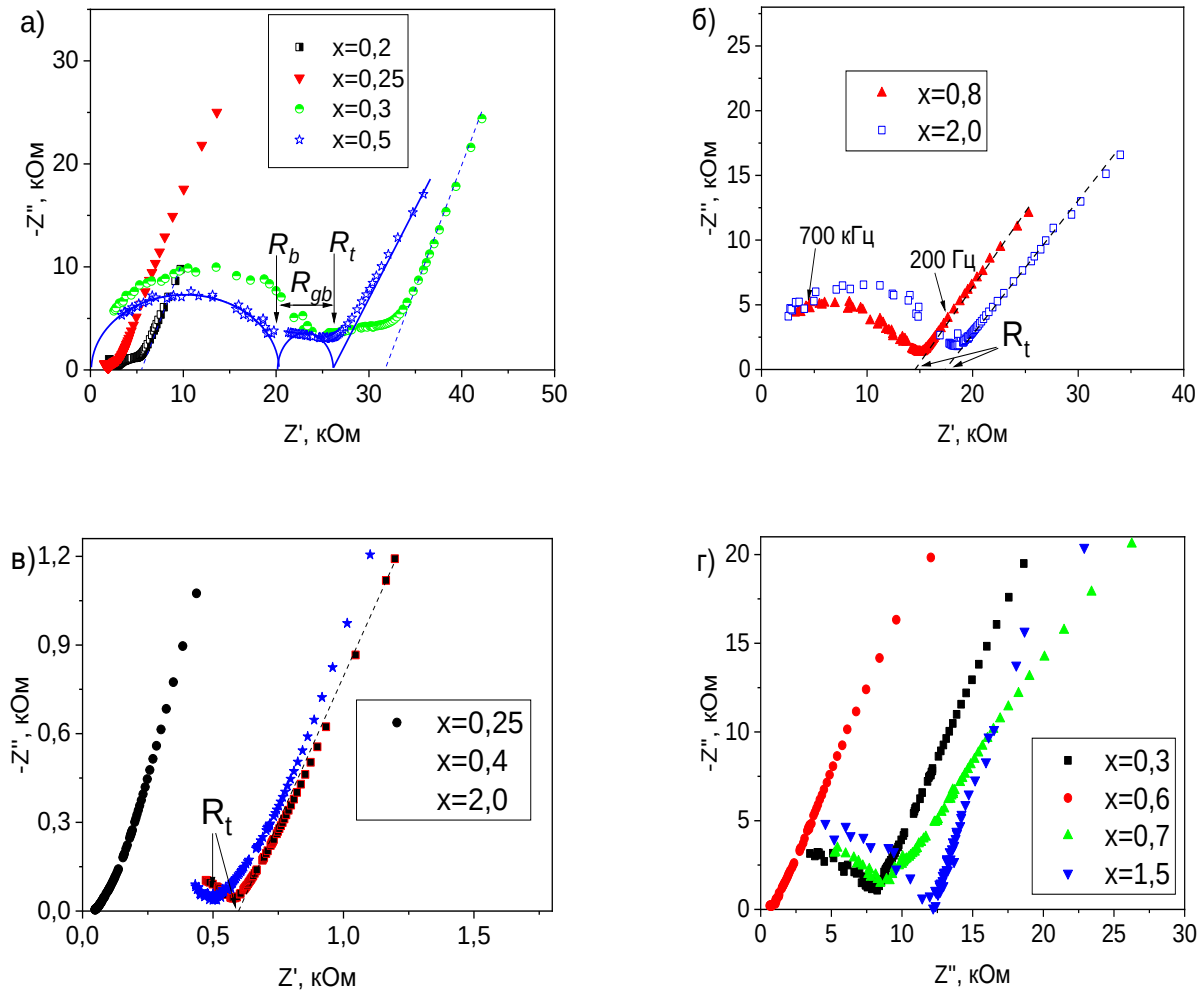


Рисунок 4.8. Годографы импеданса твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$, измеренные при 25 (а, б) и 130 °С (в), и $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ (г) при 25 °С

Таблица 4.1. – Значения сопротивлений и удельной проводимости объема (R_b, σ_b) и границ зерен (R_{gb}, σ_{gb}) твердых электролитов в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ (x=0,1-0,5) при 25 °C

x	R_b, Ом	R_{gb}, Ом	σ_b, См/см	σ_{gb}, См/см
0,1	25470	214860	$5{,}0\cdot10^{-6}$	$6{,}0\cdot10^{-7}$
0,2	2870	2630	$5{,}1\cdot10^{-5}$	$5{,}5\cdot10^{-5}$
0,25	1920	1400	$6{,}6\cdot10^{-5}$	$9{,}1\cdot10^{-5}$
0,3	24590	8300	$5{,}8\cdot10^{-6}$	$1{,}7\cdot10^{-5}$
0,4	21300	9600	$5{,}7\cdot10^{-6}$	$1{,}3\cdot10^{-5}$
0,5	19500	6400	$6{,}3\cdot10^{-6}$	$1{,}9\cdot10^{-5}$

Температурные зависимости удельной проводимости для некоторых исследуемых составов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (Ta^{5+}, Nb^{5+}) в координатах Аррениуса представлены на рисунках 4.9а и 4.10а. В исследуемом интервале температур все зависимости являются линейными, отклонения от линейности, связанные с фазовыми переходами, отсутствуют. При увеличении содержания допанта (от x= 0,0 до x=0,25 (Nb^{5+}) и до x=0,6 (Ta^{5+})) в исследуемых твердых электролитах происходит рост проводимости, а затем ее снижение. Максимальной величиной удельной литий-ионной проводимости при комнатной температуре (25 °C) обладают твердые электролиты $Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ – $4{,}0\cdot10^{-5}$ См/см и $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ – $1{,}4\cdot10^{-4}$ См/см. При дальнейшем увеличении содержания допанта в LLZ наблюдается снижение удельной проводимости до ~10^{-6} (Nb^{5+}) и до ~10^{-5} (Ta^{5+}) См/см. Более низкие значения литий-ионной проводимости Nb-допированных электролитов могут быть обусловлены низкой плотностью керамики, по сравнению с Ta-допированным LLZ. В системах $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (M=Nb, Ta) при x>0,2 плотность керамики составляла ~3,8 (Nb^{5+}) и ~4,1 (Ta^{5+}) г/см^3.

Энергия активации проводимости в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ уменьшается при увеличении количества ниобия до x=0,25 (39,2±1,0 кДж/моль), затем наблюдается небольшой скачок для состава с x=0,3. Для твердых электролитов с x=0,5-2,0 энергия активации имеет близкие значения с величиной, полученной для

состава с x=0,25 (рисунок 4.9б). Для составов с небольшой добавкой тантала энергия активации проводимости в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ практически не меняется. При введении x>0,3 наблюдается снижение энергии активации при увеличении количества тантала до содержания, соответствующего x=0,6 (37,6±0,4 кДж/моль), затем наблюдается скачок для состава с x=0,7. Для твердых электролитов с x=0,7-2,0 энергия активации имеет близкие значения (рисунок 4.10б).

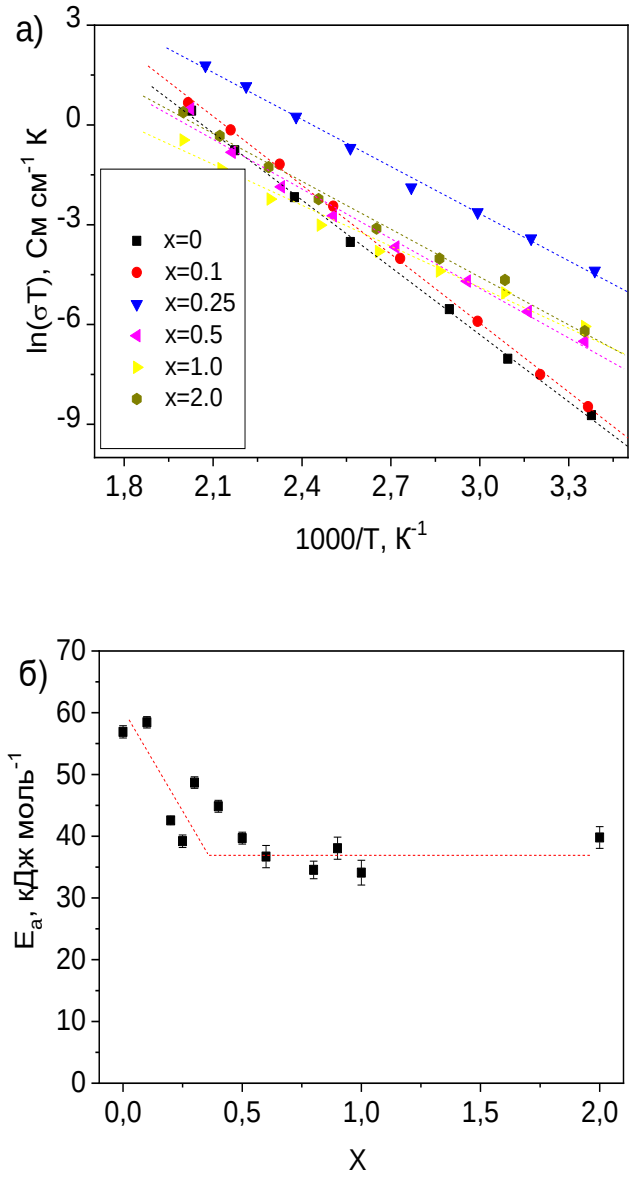


Рисунок 4.9. Температурные зависимости проводимости (а) и энергия активации проводимости (б) твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$

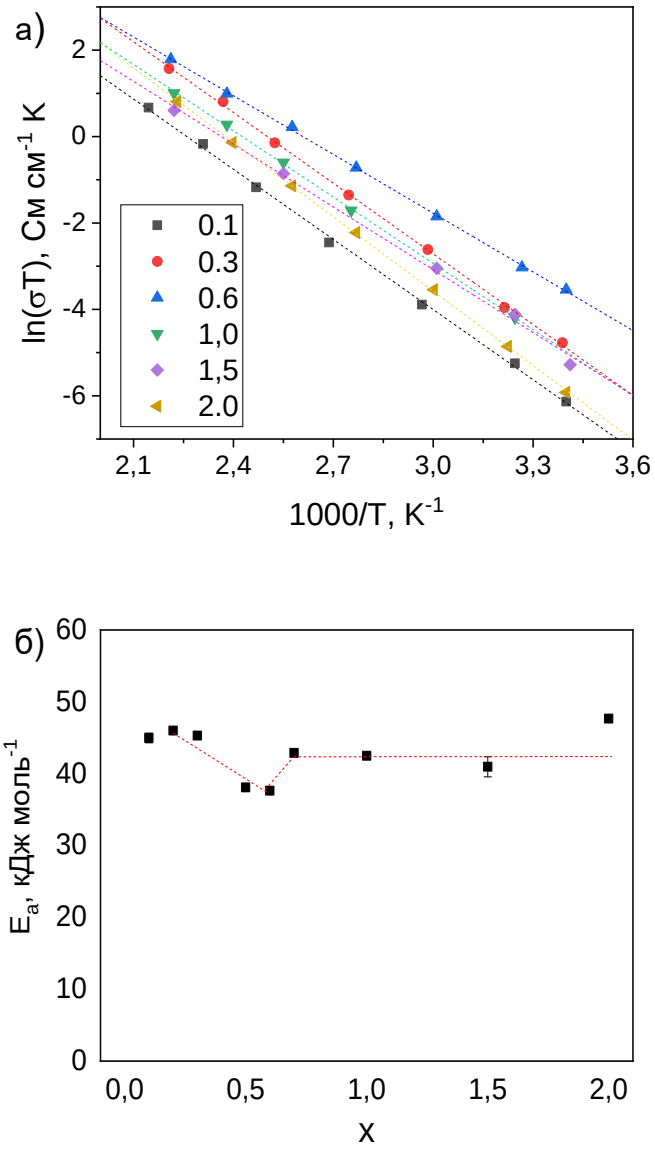


Рисунок 4.10. Температурные зависимости проводимости (а) и энергия активации проводимости (б) твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$

На рисунке 4.11 представлены изотермы проводимости твердых электролитов на основе LLZ, полученных допированием ионами алюминия, ниобия и тантала по подрешетке циркония. Наиболее высокие значения проводимости были достигнуты при допировании LLZ ионами алюминия. Частичная замена ионов циркония на пятизарядные ионы приводит к стабилизации кубической фазы LLZ, однако литий-ионная проводимость имеет более низкие значения. При сравнении влияния допанта на вклады объемного и зернограничного

сопротивлений в сопротивление твердых электролитов $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Al_xO_{12}$ и $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (рисунок 4.11б), можно наблюдать снижение доли зернограничного сопротивления с увеличением количества допанта; при частичном замещении Zr^{4+} на Al^{3+} наблюдается наименьший вклад R_{gb}. Этим, по-видимому, объясняется более высокая проводимость твердых электролитов в системе с алюминием. Стоит отметить, что с помощью РЭМ подтверждено наличие алюминия в объеме керамического зерна в однофазных образцах, а не на границах зерен.

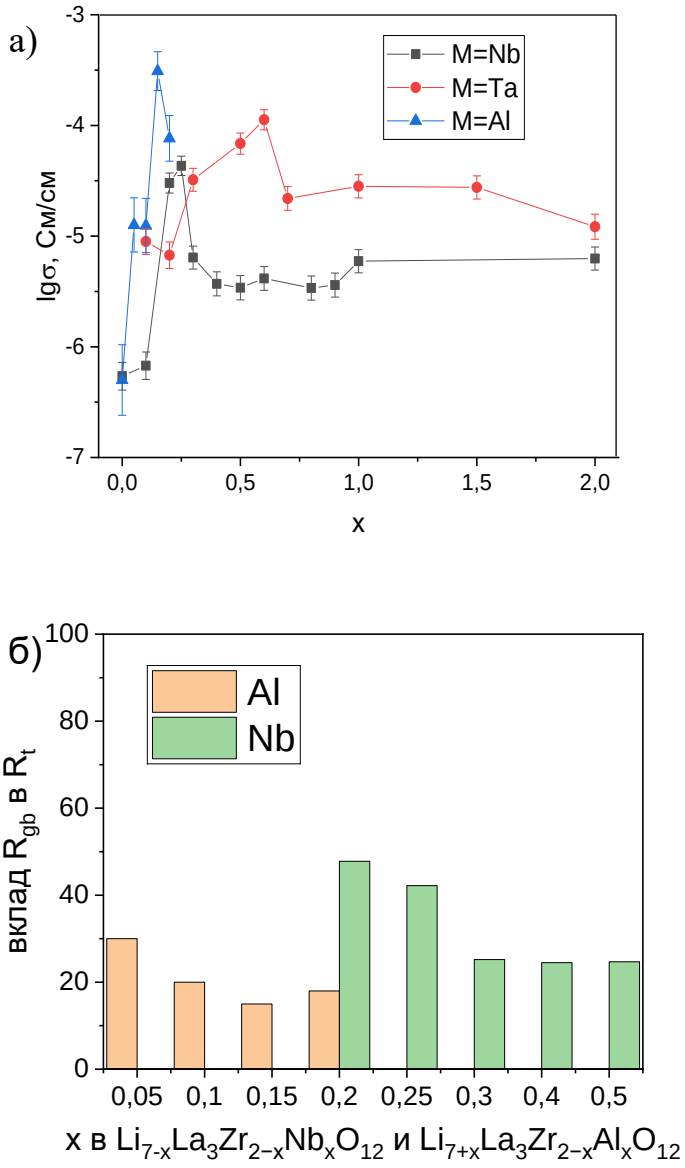


Рисунок 4.11 Концентрационные зависимости проводимости $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Al_xO_{12}$ и $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (M=Nb, Ta) (а) и вклад R_{gb} в сопротивление $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Al_xO_{12}$ и $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ (б) при комнатной температуре

На примере твердых электролитов в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$, было проведено моделирование литий-ионного транспорта в кубическом LLZ, как в недопированном, так и в допированном танталом, используя подход в рамках теории функционала плотности (раздел 2.4.1). На основании оценки величины барьеров миграции (E_M) и энергии образования вакансий (E_V) сделаны выводы о влиянии количества вводимого допанта на проводимость твердого электролита. Результаты моделирования литий-ионного транспорта в кубической структуре LLZ представлены на рисунке 4.12. Было найдено восемь неэквивалентных путей, подходящих для миграции лития и образующих 3D карту миграции. Энергия миграции для этих каналов не превышает значения 0,26 эВ/ион.

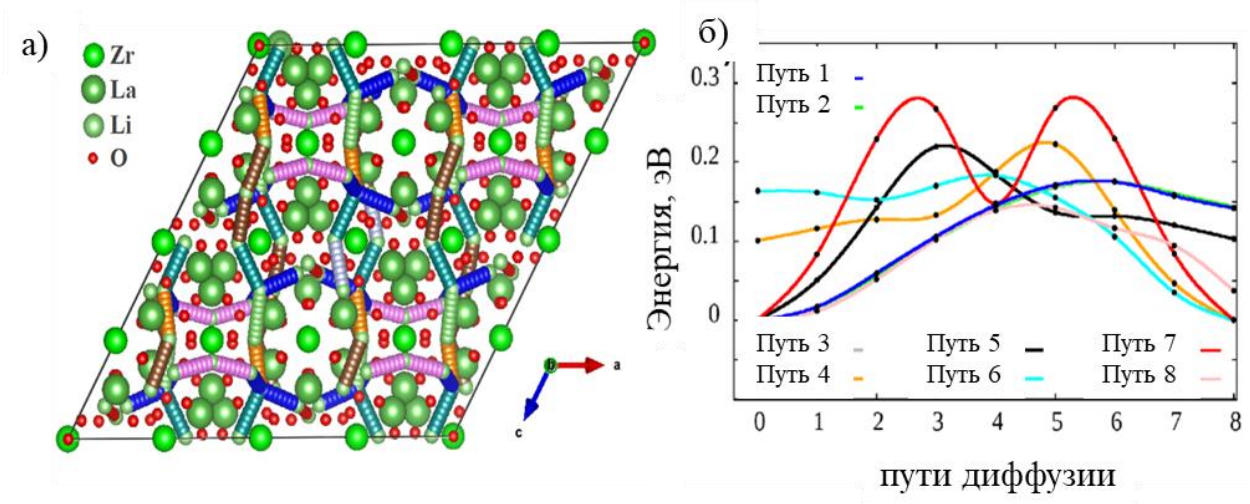


Рисунок 4.12. Схема каналов миграции лития в кубическом LLZ (а) и соответствующие им барьеры миграции (б) согласно моделированию

Количество путей миграции лития внутри $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ велико, так как твердые электролиты обладают высокой степенью разупорядоченности решетки (рисунок 4.13). Результаты моделирования представлены в таблице 4.2. Можно выделить следующую тенденцию: энергия образования вакансии в структурах $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ снижается при увеличении уровня допирования танталом до x~1,5, тогда как более высокие уровни допирования танталом приводят к увеличению E_V. Результаты проведенного моделирования демонстрируют положительное влияние частичного замещения ионов циркония пятизарядными ионами на миграцию лития в структуре $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в результате уменьшения энергии миграции ионов лития

(таблица 4.2). $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ обладает структурной разупорядоченностью; в таком случае энергия образования вакансии не имеет существенного влияния на проводимость, однако допирование также приводит к небольшому снижению E_V, как показано в Таблице 4.2. Качественно полученные результаты подтверждают экспериментальные данные: умеренные уровни допирования танталом наиболее благоприятны для увеличения литий-ионной проводимости твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, тогда как введение больших количеств добавки (x > 1) приводит к возрастанию энергии миграции по сравнению с исходной фазой (таблица 4.2), что коррелирует с результатами измерений проводимости.

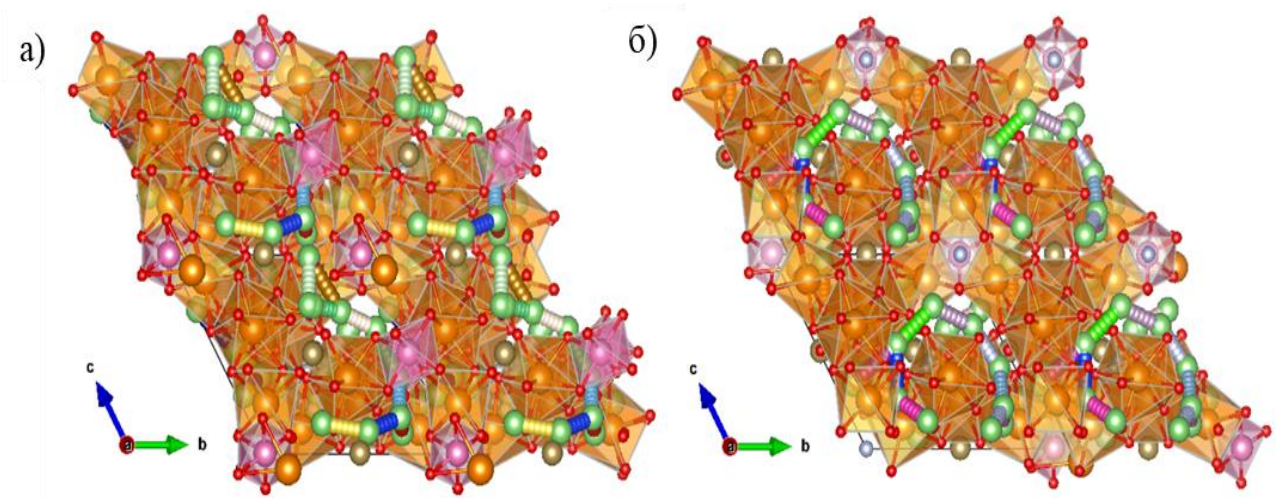


Рисунок 4.13. Схема каналов миграции лития в $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ при x=1 (а) и x=1,5 (б). Пути миграции обозначены цепочками цветных шариков

Таблица 4.2. – Результаты моделирования для $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$. a – параметр ячейки, E_M и E_V – средние арифметические значения энергии миграции и энергии образования вакансий соответственно

Состав	a (Å)	E_M (эВ)	E_V (эВ)
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	13,049	0,192	3,577
$Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Ta_{0,5}O_{12}$	13,010	0,117	3,516
$Li_6La_3Zr_1Ta_1O_{12}$	12,977	0,092	3,517
$Li_{5,5}La_3Zr_{0,5}Ta_{1,5}O_{12}$	12,936	0,252	3,475
$Li_5La_3Ta_2O_{12}$	12,889	0,299	3,605

Частичная замена Zr^{4+} на пятизарядные ионы ниобия и тантала, имеющие меньший ионный радиус (таблица 4.3), приводит к изменению ширины каналов миграции носителей тока, и наблюдаемое уменьшение энергии миграции катионов лития при возрастании x от 0 до 1 (таблица 4.2), может быть связано с геометрическим фактором. Кроме того, введение более электроотрицательных катионов в кристаллическую решетку приводит к ослаблению связи Li^+ с O^{2-}, облегчая перенос ионов лития (таблица 4.3). Наблюдаемое в области высоких концентраций тантала (x>0,6) снижение проводимости по всей видимости связано с отклонением от оптимального соотношения в распределении ионов лития по тетра- и октаэдрическим позициям.

Таблица 4.3. – Относительная электроотрицательность по Полингу и ионный радиус по Шеннону

Элемент	Координационное число	Электротрицательность	Ионный радиус, Å
Zr^{4+}	6	1,3	0,72
Nb^{5+}	6	1,6	0,64
Ta^{5+}	6	1,5	0,64

4.2. Совместное допирование $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ионами Al^{3+} и Ta^{5+}(Nb^{5+}) по подрешеткам лития и циркония соответственно

4.2.1. Фазовый состав и микроструктура

Пятизарядные катионы ниобия и тантала при замещении циркония в $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ образуют широкие области твердых растворов с кубической структурой. При замещении $Zr^{4+} \rightarrow Al^{3+} + Li^+$ область твердых растворов значительно уже, но имеющее при этом место увеличение проводимости существенно больше. Поэтому представляет интерес совместное введение в $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ пяти- и трехзарядных допирующих катионов. Были синтезированы образцы $Li_{6,75-3y}Al_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ и $Li_{6,4-3y}Al_yLa_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ с различным содержанием Al (где y = количество молей Al в номинальной формуле); у

варьировался от 0,05 до 0,25 [285, 286]. Дифрактограммы полученных твердых электролитов представлены на рисунке 4.14. Пики соответствуют кубическому $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с пространственной группой *Ia-3d*. Введение в $Li_{6,75-3y}Al_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ более 0,10 моль Al^{3+} приводит к появлению дополнительных пиков, относящихся к $La_2Zr_2O_7$, образованного вследствие снижения общего содержания лития в системе; интенсивность примесных пиков увеличивается с ростом Al^{3+}. При введении алюминия более 0,05 в $Li_{6,4-3y}Al_yLa_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ наблюдается появление следовых количеств примесной фазы в виде $La_2Li_{0,5}Al_{0,5}O_4$.

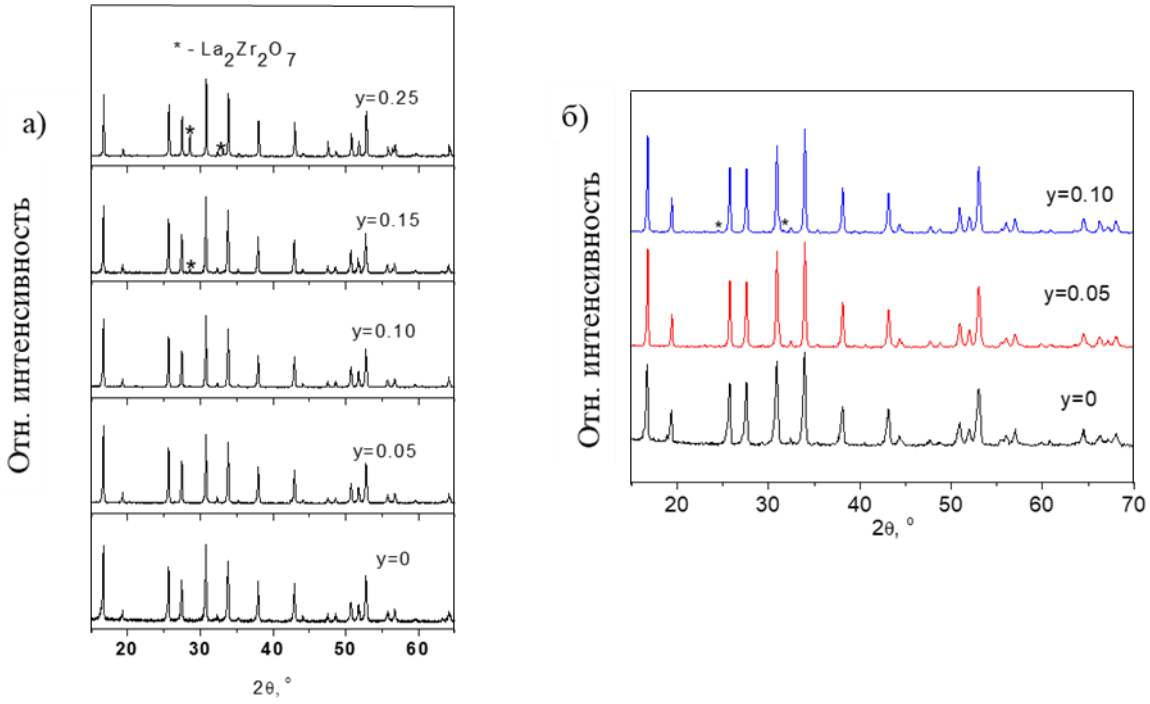


Рисунок 4.14. Дифрактограммы твердых электролитов $Li_{6,75-3y}Al_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ с y=0-0,25 (а) и $Li_{6,4-3y}Al_yLa_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ с y=0-0,1 (б). * - $La_2Li_{0,5}Al_{0,5}O_4$

КР-спектры твердых электролитов $Li_{6,4-3y}Al_yLa_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ (y=0-0,1) имеют схожий вид с полученными ранее для исследуемой системы без добавления Al^{3+}. На КР-спектрах твердых электролитов $Li_{6,75-3y}A_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ (рисунок 4.15) помимо полос, относящихся к соединениям с гранатоподобной кубической структурой, присутствует полоса при 720 $см^{-1}$, соответствующая растяжению октаэдра NbO_6. Аналогичное поведение наблюдалось для твердых электролитов

$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с добавкой Ta (рисунок 4.4). Спектр комбинационного рассеяния твердых электролитов с x≥0,15 характеризуется появлением интенсивной полосы при 299 $см^{-1}$, а также полос при 394, 492 и 516 $см^{-1}$. Эти полосы, согласно литературным данным, относятся к $La_2Zr_2O_7$; появление данной примеси было установлено с помощью РФА (рисунок 4.14а).

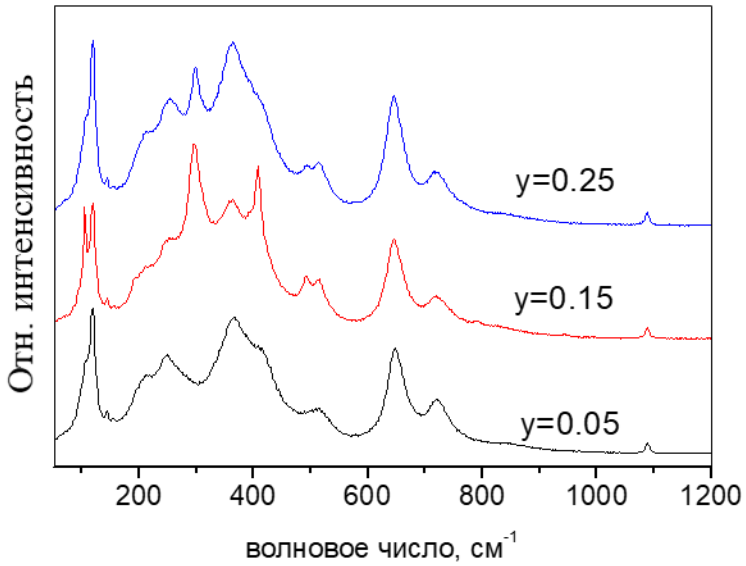


Рисунок 4.15. КР-спектры твердых электролитов $Li_{6,75-3y}Al_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ (y=0,05-0,25)

Поверхность твердых электролитов $Li_{6,75-3y}Al_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ (y=0,05-0,25) была исследована методом растровой электронной микроскопии (рисунок 4.16). Было установлено, что полученные твердые электролиты имеют плотную структуру со средним размером зерна от 2 до 5 мкм. Плотность получаемых твердых электролитов $Li_{6,75-3y}A_yLa_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ после добавления Al^{3+} возрастает до ~4,9 $г/см^3$ (~98 %). Наличие двух фаз с различной морфологией зерна наблюдается для твердого электролита $Li_6Al_{0,25}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ на рисунке 4.17. Данные локального микроанализа (рисунок 4.17 и таблица 4.4) указывают на отсутствие Nb и Al в области одной из фаз. Таким образом, эта информация, а также данные РФА и КР-спектроскопии подтверждают наличие примесной фазы в виде $La_2Zr_2O_7$.

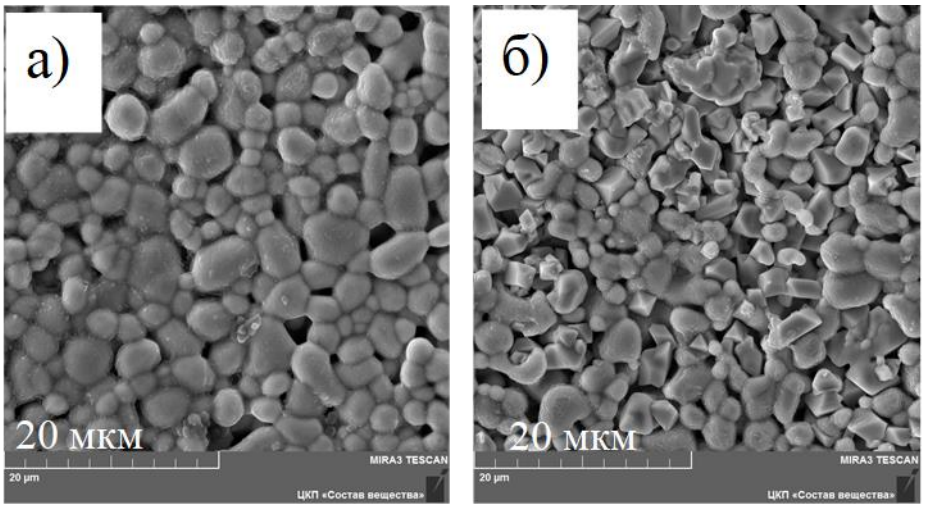


Рисунок 4.16. РЭМ микрофотографии поверхности твердых электролитов $Li_{6,75-3y}Al_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ с y=0,05 (а) и 0,25 (б)

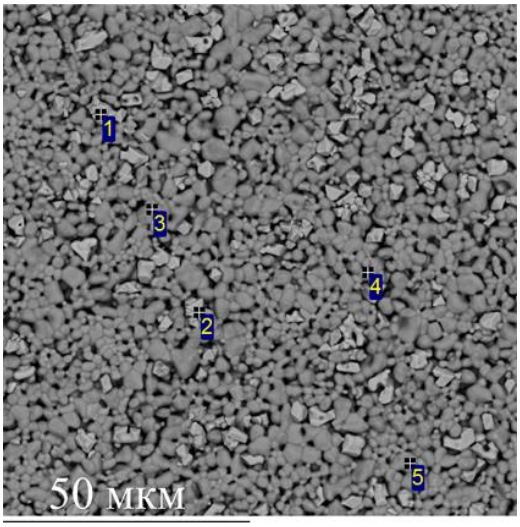


Рисунок 4.17. РЭМ микрофотография поверхности $Li_6Al_{0,25}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$

Таблица 4.4. – Данные локального микроанализа для рисунка 4.17

Точка	O+Li, ат.%	Al, ат.%	Zr, ат.%	La, ат.%	Nb, ат.%	Определяемая фаза
1	64,94	0,00	18,91	16,65	0,00	$La_2Zr_2O_7$
2	64,24	0,00	19,07	16,69	0,00	$La_2Zr_2O_7$
3	78,59	1,31	8,09	11,08	0,92	LLZ
4	70,84	1,62	10,45	15,88	1,21	LLZ
5	71,28	1,49	10,26	15,61	1,36	LLZ

4.2.2. Проводимость

Температурные зависимости удельной проводимости твердых электролитов $Li_{6,75-3y}A_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ и $Li_{6,4-3y}Al_yLa_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ в координатах Аррениуса приведены на рисунке 4.18а и б. Наибольшей проводимостью обладают твердые электролиты с небольшой добавкой Al (y=0,05) в обеих системах. Проводимость твердого электролита $Li_{6,75-3y}A_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ с y=0,05 увеличивается на порядок величины и составляет $6,3\cdot10^{-4}$ и $3,3\cdot10^{-2}$ См/см при 25 и 150 °C, соответственно. Затем наблюдается уменьшение проводимости и увеличение энергии активации для твердых электролитов с y>0,05. Энергия активации проводимости (E_a) твердых электролитов увеличивается с 27,2±0,8 кДж/моль (y=0,05) до 38,3±1,2 кДж/моль (y=0,15) и значительно не меняется при увеличении содержания Al^{3+}. Согласно полученным данным введение алюминия приводит к росту проводимости твердых электролитов, что может быть обусловлено увеличением плотности керамики. Кроме того, положительное влияние на объемную составляющую проводимости может быть достигнуто за счет перераспределения ионов лития по тетра- и октаэдрическим позициям Дальнейшее увеличение добавки Al^{3+} приводит к образованию примесной фазы в виде $La_2Zr_2O_7$. Это явление способствует более сильному снижению проводимости и увеличению энергии активации. При сравнении влияния количества вводимого алюминия на вклады объемного и зернограничного сопротивлений в сопротивление $Li_{6,75-3y}Al_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ (рисунок 4.18в) наблюдается постепенное снижение вклада зернограничного сопротивления при увеличении содержания Al^{3+}. В системе $Li_{6,4-3y}Al_yLa_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ (y=0-0,10) при введении Al^{3+} наблюдается небольшое увеличение проводимости с $1,0\cdot10^{-4}$ (y=0) до $2,0\cdot10^{-4}$ (y=0,05) См/см при 20 °C; энергия активации практически не изменяется. Введение больших количеств Al^{3+} в структуру $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ приводит к падению проводимости, что связано с появлением примесных фаз, установленных с помощью РФА.

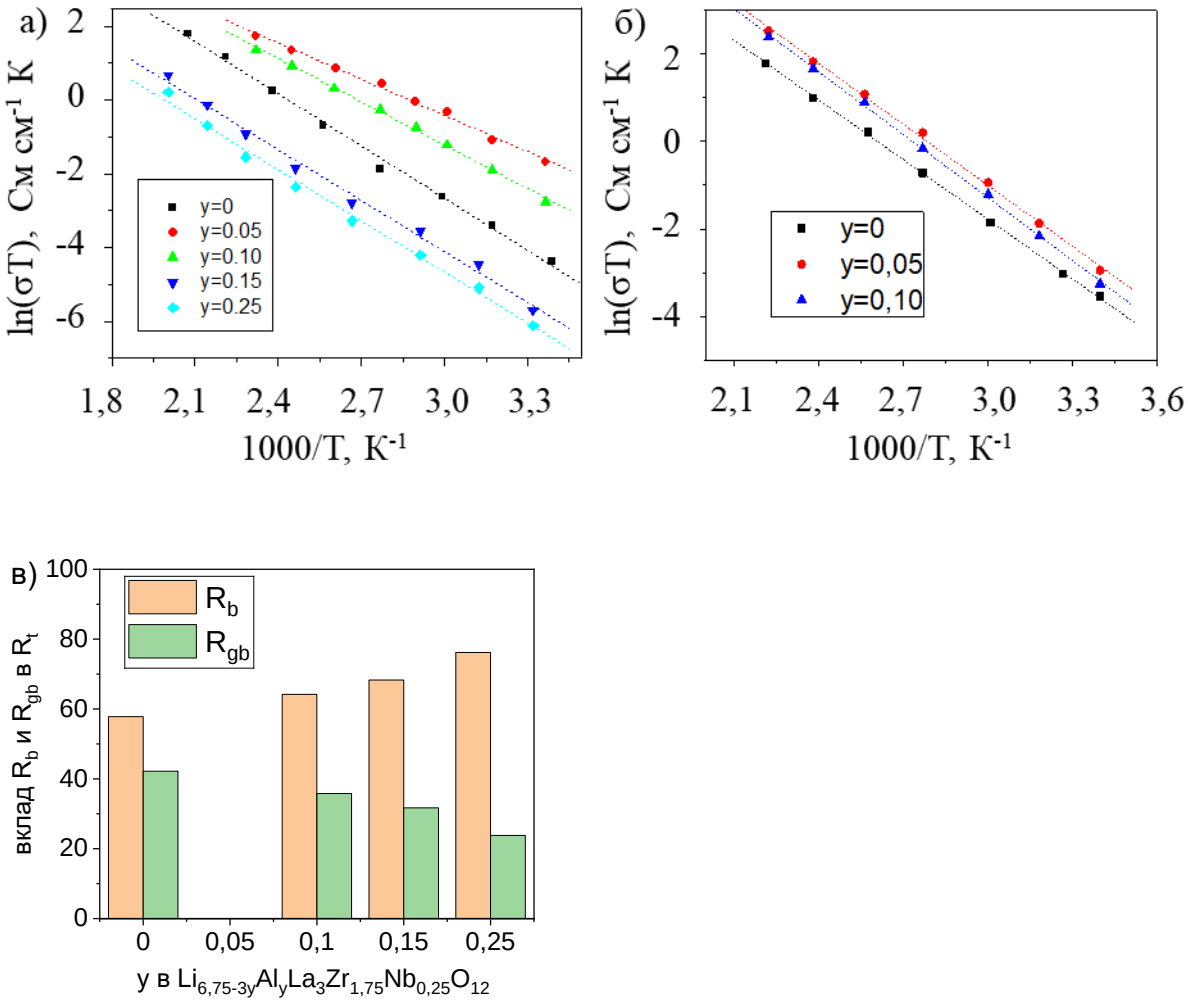


Рисунок 4.18. Температурные зависимости удельной проводимости образцов $Li_{6,75-3y}Al_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ (а) и $Li_{6,4-3y}Al_yLa_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$ (б). Вклады R_b и R_{gb} в сопротивление $Li_{6,75-3y}Al_yLa_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ в зависимости от содержания алюминия при комнатной температуре (в)

Исходя из полученных результатов, была предпринята попытка синтеза твердых электролитов с меньшей добавкой ниобия и тантала, для увеличения общего содержания ионов лития в твердых растворах. Составы с x=0,1 и 0,2 в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ и с x=0,3-0,5 в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ были содопированы алюминием по подрешетке лития. Дифрактограммы твердых электролитов $Li_{6,9-3y}Al_yLa_3Zr_{1,9}Nb_{0,1}O_{12}$ и $Li_{6,8-3y}Al_yLa_3Zr_{1,8}Nb_{0,2}O_{12}$ представлены на рисунке 4.19. Из рисунка 4.19а видно, что введение даже небольшого количества алюминия сопровождается полной стабилизацией кубической модификации LLZ

(y=0,1). Примесь в виде цирконата лантана не наблюдается для всех синтезированных составов, так как для них предел по концентрации лития, который необходим для формирования однофазного продукта, не достигнут. При y=0,15 в случае обеих исследуемых систем наблюдается появление примеси $La_2Li_{0,5}Al_{0,5}O_4$. Согласно данным РФА, твердые электролиты $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ с x=0,3, 0,4 и 0,5, содопированные ионами алюминия, имели кубическую структуру *Ia*-3*d*, рисунок 4.20. В исследуемых твердых электролитах с ростом содержания алюминия также наблюдалось появление дополнительной примесной фазы в виде $La_2Li_{0,5}Al_{0,5}O_4$. Стоит отметить, что при увеличении доли тантала происходит уменьшение области гомогенности по алюминию, так при x=0,3 и 0,4 примесь возникает при введении алюминия более 0,15 и 0,10, соответственно, для x=0,5 и 0,6 – при y>0,05.

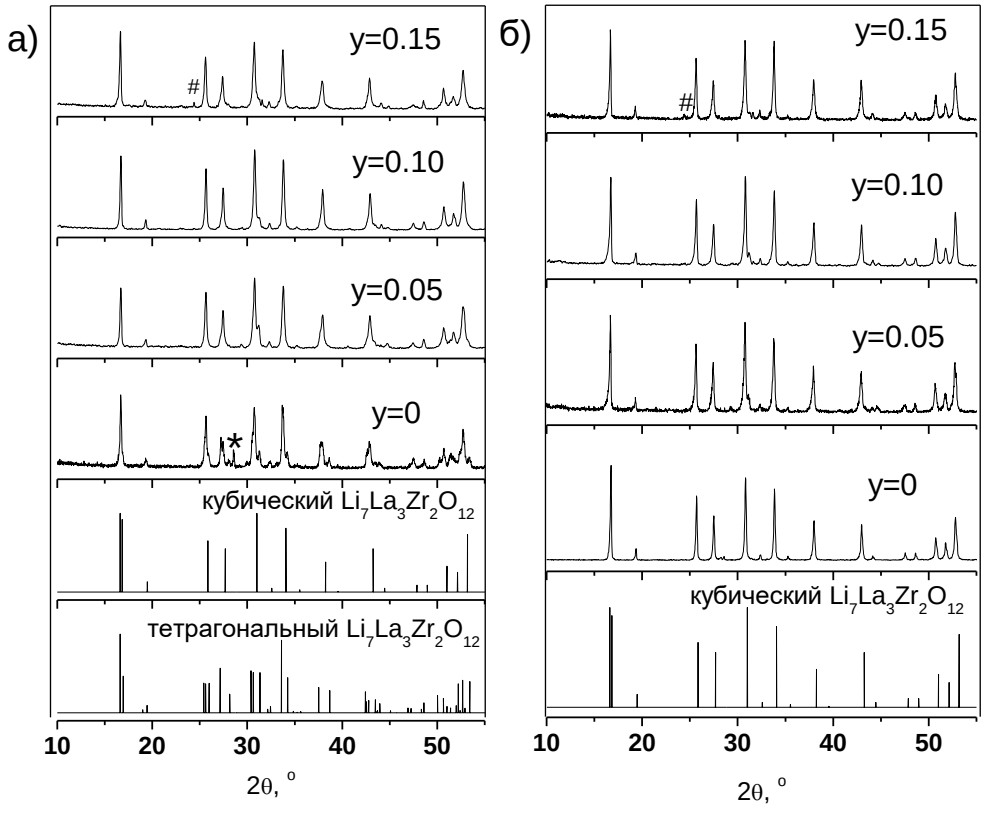


Рисунок 4.19. Дифрактограммы твердых электролитов $Li_{6,9-3y}Al_yLa_3Zr_{1,9}Nb_{0,1}O_{12}$ (а) и $Li_{6,8-3y}Al_yLa_3Zr_{1,8}Nb_{0,2}O_{12}$ (б). * - $La_2Zr_2O_7$; # - $La_2Li_{0,5}Al_{0,5}O_4$

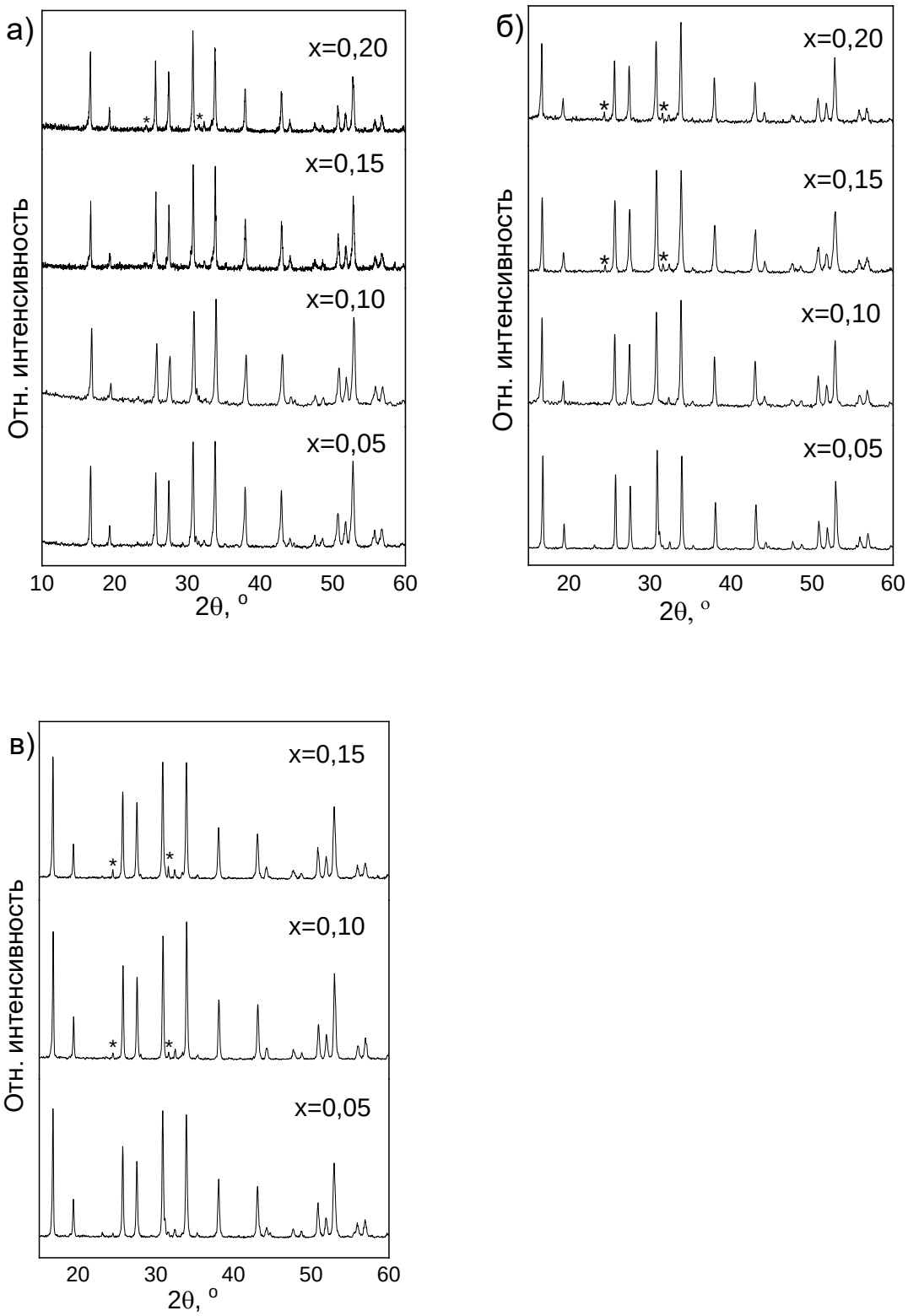


Рисунок 4.20. Дифрактограммы твердых электролитов $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ с x=0,3 (а), 0,4 (б) и 0,5 (в). * - $La_2Li_{0,5}Al_{0,5}O_4$

Введение алюминия приводит к повышению литий-ионной проводимости в ряду твердых растворов $Li_{6,9-3y}Al_yLa_3Zr_{1,9}Nb_{0,1}O_{12}$ и $Li_{6,8-3y}Al_yLa_3Zr_{1,8}Nb_{0,2}O_{12}$ (рисунок 4.21). В обоих случаях (при x=0,1 и 0,2) максимальной проводимостью обладают составы с y=0,1. На рисунке 4.22а представлены температурные зависимости удельной проводимости образцов $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ (x=0,1-0,25), обладающих наиболее высокими значениями литий-ионной проводимости в исследуемых системах. Полученные значения проводимости и энергии активации для данных твердых электролитов сведены в таблицу 4.5 [287]. Согласно полученным данным твердый электролит $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ обладает наибольшими значениями проводимости и меньшим значением энергии активации проводимости. Таким образом, в данном случае высокие значения проводимости могут быть обусловлены оптимальным соотношением ионов лития в тетра- и октаэдрических позициях. На рисунке 4.22б представлены температурные зависимости удельной литий-ионной проводимости для составов, имеющих наиболее высокие значения проводимости в каждой системе с содержанием Ta^{5+} от 0,3 до 0,6. Проводимость данных составов составляет ~$2{,}0\cdot10^{-4}$ См/см при температуре 20 °C и имеет близкие значения во всем исследуемом температурном диапазоне. Величина энергии активации практически не изменяется для исследованных образцов и составляет ~39 кДж/моль.

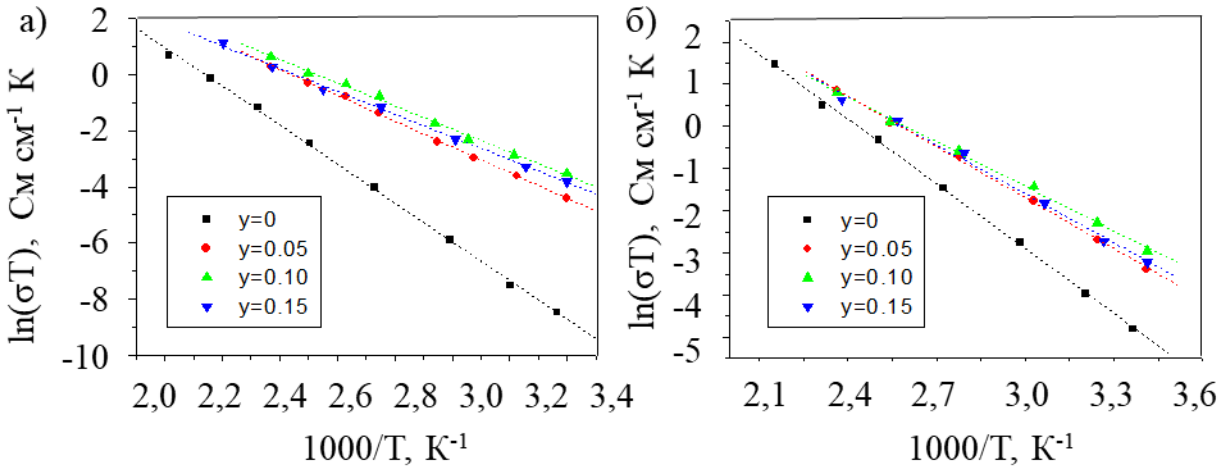


Рисунок 4.21. Температурные зависимости удельной проводимости образцов $Li_{6,9-3y}Al_yLa_3Zr_{1,9}Nb_{0,1}O_{12}$ (а) и $Li_{6,8-3y}Al_yLa_3Zr_{1,8}Nb_{0,2}O_{12}$ (б)

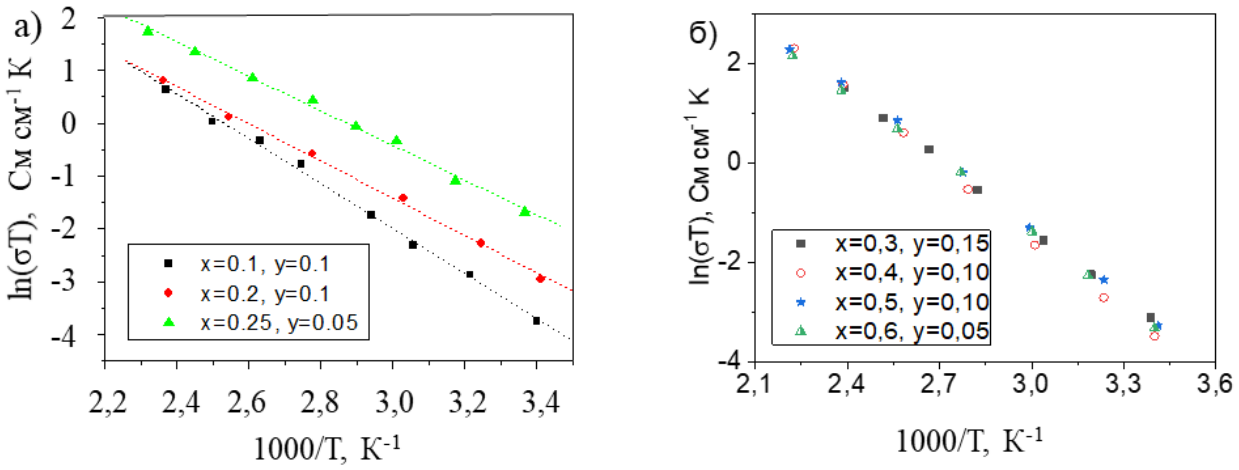


Рисунок 4.22. Температурные зависимости удельной проводимости образцов $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ (x=0,1-0,25, y=0,05-0,1) и $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ (x=0,3-0,6, y=0,05-0,15)

Таблица 4.5. – Значения удельной проводимости (σ_t) и энергии активации проводимости (E_a) для твердых электролитов $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (M=Nb, Ta)

Твердый электролит	σ_t при 25 °C, См/см	σ_t при 100 °C, См/см	E_a, кДж/моль
$Li_{6,6}Al_{0,1}La_3Zr_{1,9}Nb_{0,1}O_{12}$	$1,0\cdot10^{-4}$	$1,4\cdot10^{-3}$	35,4 ± 0,8
$Li_{6,5}Al_{0,1}La_3Zr_{1,8}Nb_{0,2}O_{12}$	$2,3\cdot10^{-4}$	$2,0\cdot10^{-3}$	29,2 ± 0,7
$Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$	$6,3\cdot10^{-4}$	$5,0\cdot10^{-3}$	27,2 ± 0,8
$Li_{6,25}Al_{0,05}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$	$2,3\cdot10^{-4}$	$2,8\cdot10^{-3}$	38,7±0,9

При уменьшении концентрации тантала в структуре $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ для достижения оптимального значения проводимости требовалось большее количество ионов Al^{3+}; это наблюдалось и для системы $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$. При этом общее содержание лития в структуре твердого электролита колебалось от 6,15 до 6,30 моль на формульную единицу $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$. Эти значения близки к данным работы [288], в которой оптимальной концентрацией Li^+,

необходимой для достижения максимальной литий-ионной проводимости в соединениях со структурой граната $Li_xA_3B_2O_{12}$, является x=6,4±0,1.

4.3. Композиционные твердые электролиты на основе кубического $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

4.3.1. Фазовый состав и микроструктура

С целью повышения плотности, проводимости и устойчивости кубического LLZ в его состав были введены спекающие добавки литиевых боросиликатного и иттрий-силикатного стекол [289-292]. Как и в случае с композиционными твердыми электролитами на основе тетрагональной модификации LLZ, увеличение температуры отжига привело к увеличению плотности и литий-ионной проводимости композиционных электролитов на основе кубического LLZ ($Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ (c-LLZ)) с 1 масс.% добавки стекла: с 3,0 г/см^3 и ~10^{-7} См/см (спекание при 900 °C) до 4,6 г/см^3 и ~10^{-4} См/см (спекание при 1150 °C). На рисунке 4.23 представлены дифрактограммы композитов c-LLZ – x масс.% LBS (а) и LYS (б) с x=1-10 после их отжига при 1150 °C. Дифрактограммы композиционных электролитов соответствуют кубической модификаций $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. При введении стекла LBS более 7 масс.% наблюдается появление примеси в виде $La_2Zr_2O_7$, для композитов с LYS данная примесь присутствует уже при введении 3 масс.% стекла. Присутствие примеси цирконата лантана наблюдается и на КР-спектрах композиционных электролитов (рисунок 4.24). Появление данной примеси связано с частичным взаимодействием c-LLZ со стеклом, за счет чего происходит обеднение твердого электролита по литию. Кроме того, в композиционных электролитах с $40{,}2Li_2O{\cdot}5{,}7Y_2O_3{\cdot}54{,}1SiO_2$ (x>3) дополнительно появляется примесь в виде $LaAlO_3$; примесных фаз, содержащих иттрий или кремний, не наблюдается. Пик при 930 см$^{-1}$ на КР-спектре в композиционном электролите со стеклом LBS свидетельствует о том, что стеклообразная добавка не полностью закристаллизована.

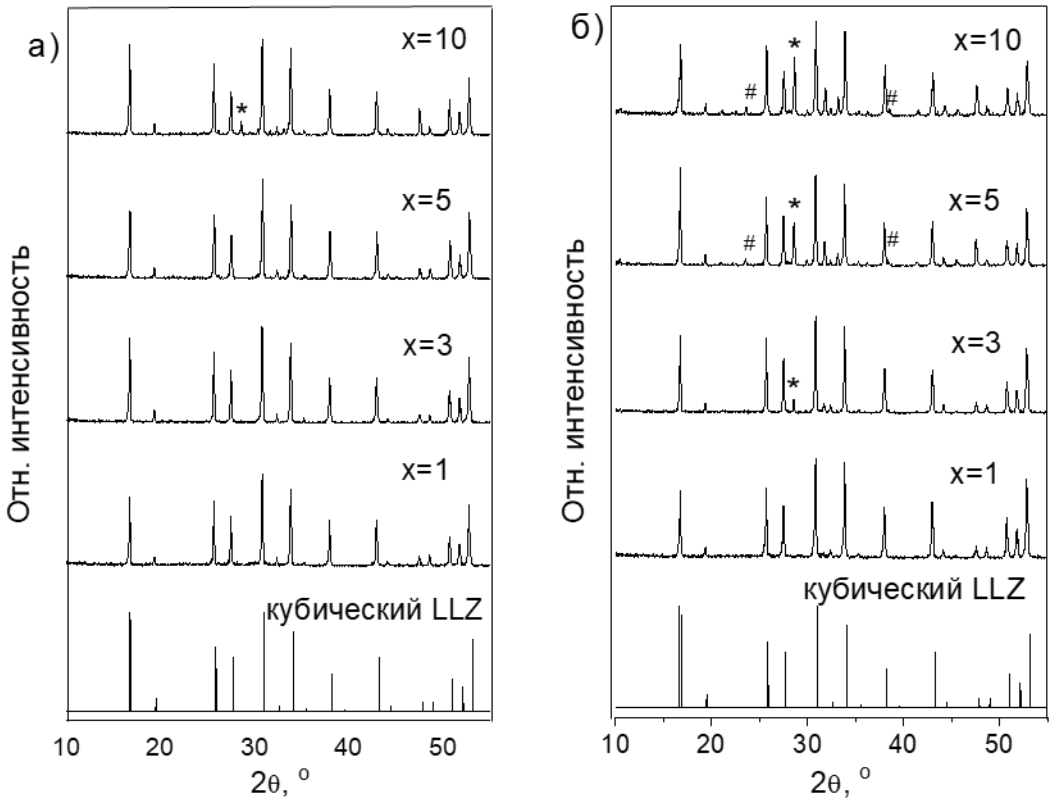
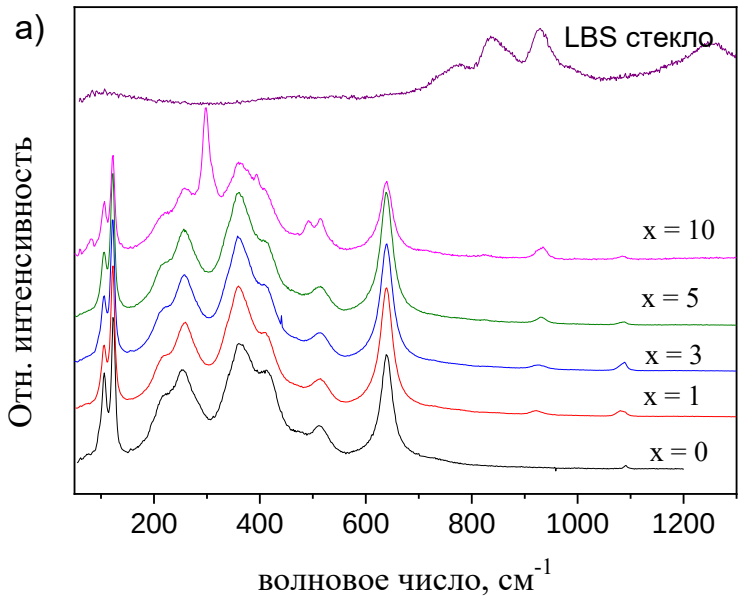


Рисунок 4.23. Дифрактограммы композиционных электролитов c-LLZ – x масс.% LBS (а) и c-LLZ – x масс.% LYS (б). * – $La_2Zr_2O_7$, # - $LaAlO_3$



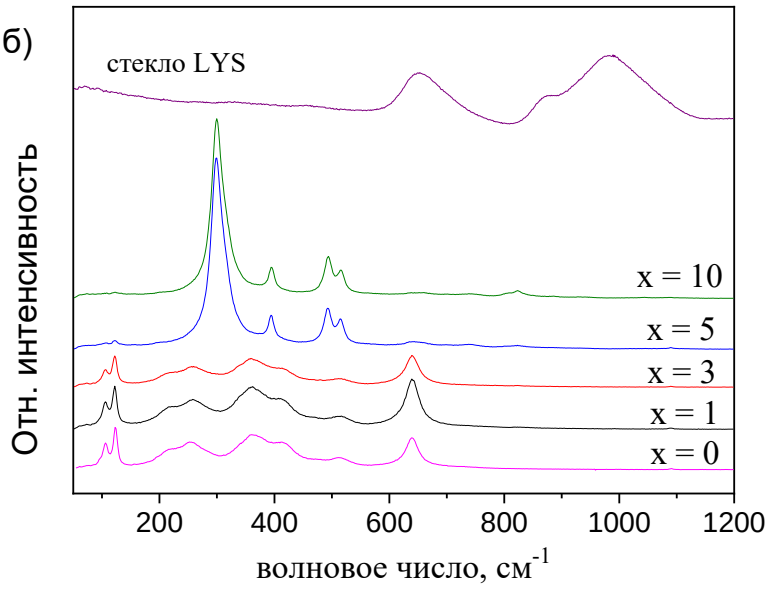


Рисунок 4.24. КР-спектры композиционных электролитов c-LLZ – x масс.% LBS (а) и c-LLZ – x масс.% LYS (б)

Термические свойства композиционных электролитов c-LLZ – x масс.% LBS (LYS) были исследованы с помощью ДСК (рисунок 4.25). Для композиционных электролитов с LYS на ДСК кривых отсутствуют пики стеклования и кристаллизации; следовательно, стекло частично или полностью закристаллизовано, как и в случае системы с тетрагональной модификацией LLZ (глава 3). При небольшом введении стекла LBS каких-либо пиков на ДСК-кривой не наблюдается, однако на кривых присутствует перегиб (280 °C – для состава с x=1 и 300 °C для композита с x=2), отвечающий за температуру стеклования; возможно, пик кристаллизации не виден на ДСК кривой вследствие малого содержания добавки стекла. Для стекла состава $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$ [225] температура стеклования равна 293,4±0,2 °C, а кристаллизации – 352,4±0,2 °C. Для композиционных электролитов с x=5 наблюдается появление эндотермического пика при 350 °C, он присутствует и на ДСК кривых образцов с большим содержанием добавки. Данный эндотермический пик связан с кристаллизацией стекла в образце, и его интенсивность растет с увеличением содержания LBS. Температура стеклования для составов с x=5-10 сдвигается в область более низких

температур и составляет 280 °С, что несколько ниже температуры стеклования чистого стекла LBS, температура же кристаллизации практически полностью совпадает. Таким образом, из представленных данных следует, что $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$ в составе композитов находится в виде стекла, подобное поведение наблюдалось и в системе тетрагональный LLZ – стекло LBS. Для образца с 5 масс.% стекла был проведен дополнительный термический анализ в режиме нагрева и охлаждения с целью выяснения связи экзотермических пиков на кривых ДСК с процессом кристаллизации стекла. На кривой ДСК (рисунок 4.25б) наблюдался экзотермический пик при 350 °С, тем не менее на кривой ДСК на рисунке 4.25в в этой области обнаружен только небольшой пик. Это может быть связано с тем, что этот экзотермический пик имеет малый масштаб на фоне эндотермических пиков. На кривой ДСК при нагревании наблюдались два эндотермических пика (695 и 738 °С). Эти пики обратимы и воспроизводятся при охлаждении (635 и 692 °С) со смещением в сторону низких температур. Изменений массы образца и улетучивания газов H_2O и CO_2 не обнаружено. Следует отметить, что плавление стекла LBS происходит при 640 °С, и твердый электролит не имеет пиков на кривой ДСК при этих температурах. Эндотермические пики, полученные при нагревании, можно связать с плавлением стекла в его объеме и на границе с керамическими зернами. Стекло LBS кристаллизуется на поверхности зерна и в объеме при охлаждении. Добавка стекла, контактирующая с керамическими зернами твердого электролита, вероятно, может изменить свой состав.

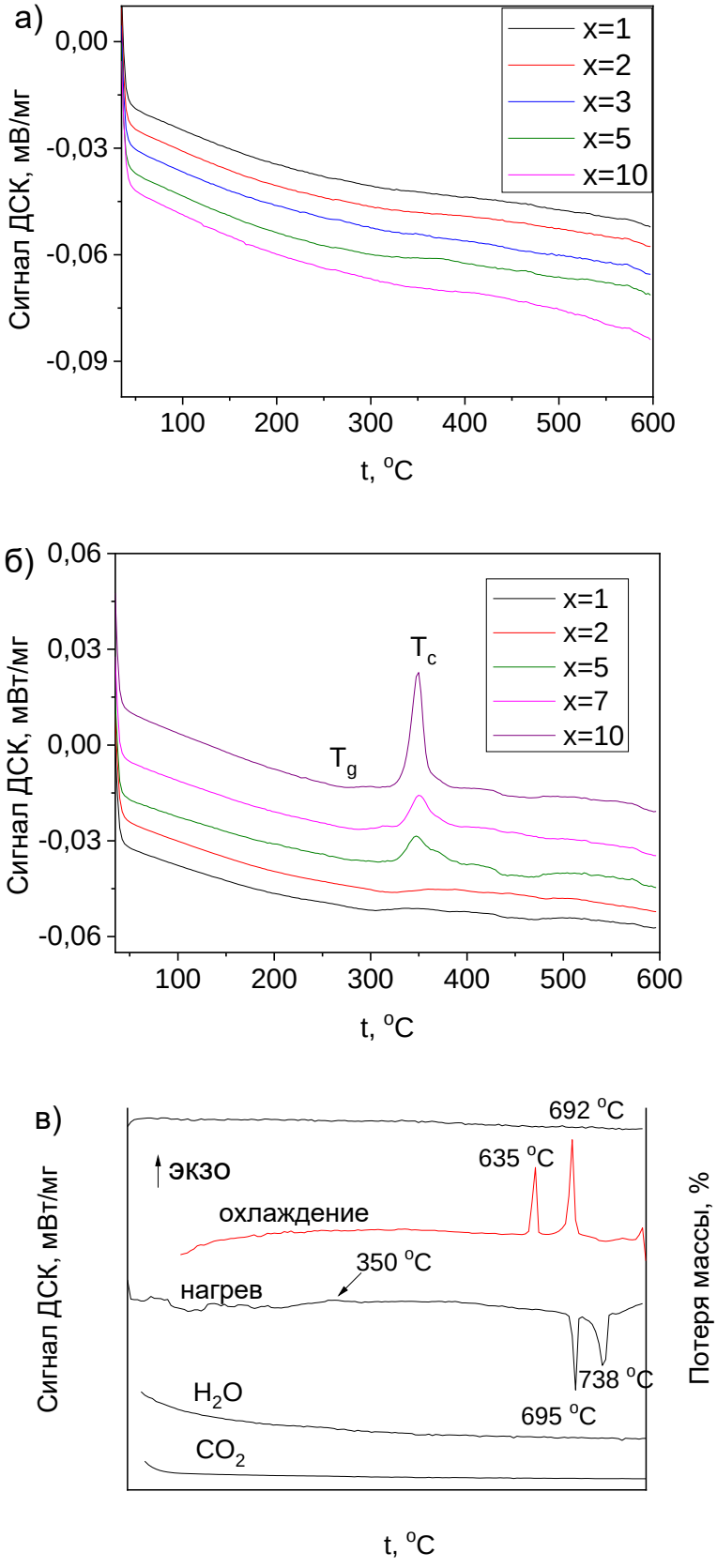


Рисунок 4.25. ДСК кривые образцов c-LLZ – x масс.% LYS (а) и c-LLZ – x масс.% LBS (б). ДСК кривая образца c-LLZ – 5 масс.% LBS, снятая в режиме нагрева и охлаждения (в)

Вводимое стекло в виде пленки покрывает зерна керамики и заполняет пустоты между керамическими зернами, рисунок 4.26. Подобное поведение наблюдалось и в случае с тетрагональным LLZ. Для композиционных электролитов с LYS при введении более 3 масс.% добавки наблюдается присутствие зерен различной формы, в том числе угловатой формы, которые не покрыты стеклом. Такое изменение морфологии композиционного электролита связано с присутствием достаточно большого количества примесных фаз, установленного с помощью РФА – $La_2Zr_2O_7$ и $LaAlO_3$. Повышение доли вводимой добавки сопровождается уменьшением плотности образцов с 4,63 (x=1) до 3,53 (x=10) г/см^3 (для композиционных электролитов с LBS) и с 4,5 (x=1) до 3,9 (x=10) г/см^3 (для композиционных электролитов с LYS). Подобное поведение, как было упомянуто ранее при рассмотрении систем на основе тетрагонального LLZ, обусловлено более низкими значениями плотности добавок.

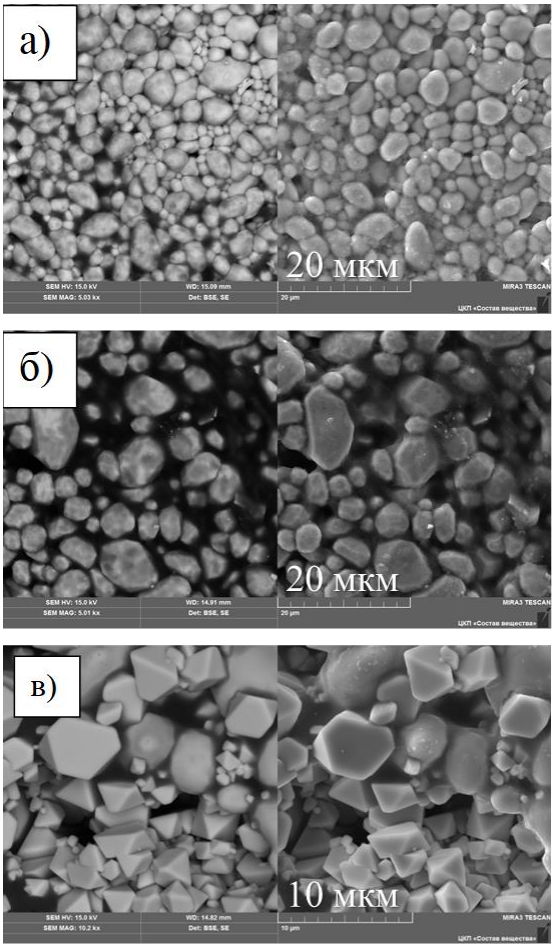


Рисунок 4.26. Микрофотографии поверхности образцов c-LLZ – x масс.% LBS с x = 1 (а) и 10 (б) и c-LLZ – 10 масс.% LYS (в)

4.3.2. Проводимость и устойчивость

На рисунке 4.27 представлен типичный годограф импеданса для исследуемых композиционных твердых электролитов, представляющий собой луч. Сопротивление твердого электролита определено по пересечению луча с осью X. При введении 1 масс.% стекла наблюдается рост проводимости с $1{,}5\cdot10^{-4}$ до $2{,}8\cdot10^{-4}$ (LYS) и $3{,}0\cdot10^{-4}$ (LBS) См/см при 25 °C, при введении больших количеств добавки проводимость твердых электролитов постепенно снижается, рисунок 4.28. Это может быть связано с более низкими значениями литий-ионной проводимости вводимого стекла по сравнению с кубическим LLZ, а также с образованием примесных фаз $La_2Zr_2O_7$ и $LaAlO_3$ при увеличении количества вводимой добавки (рисунок 4.23).

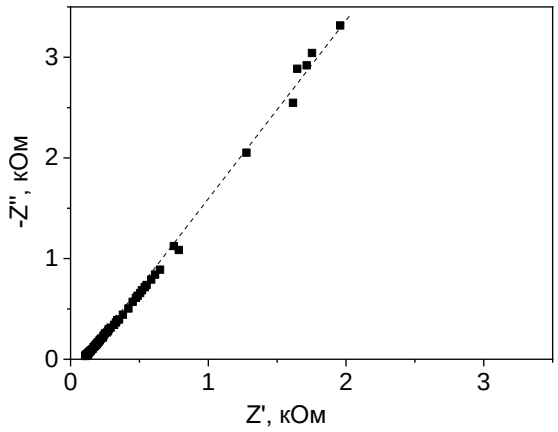


Рисунок 4.27. Типичный годограф импеданса c-LLZ–1 масс.% LYS при 25 °C

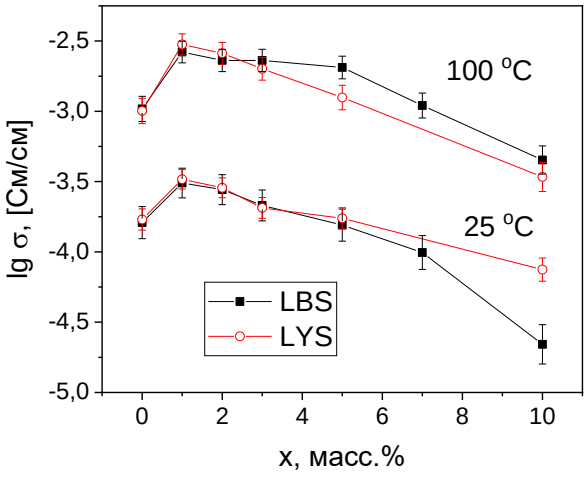


Рисунок 4.28. Концентрационные зависимости проводимости c-LLZ – x масс.% LBS (LYS) при различных температурах

Композиционные электролиты на основе кубического LLZ с небольшими, порядка единиц масс.%, добавками литиевых боросиликатного и иттрий-силикатного стекол благодаря высоким значениям литий-ионной проводимости могут быть рассмотрены в качестве перспективных твердых электролитов для полностью твердотельных источников тока. Для оценки влияния данных добавок на устойчивость твердого электролита к Li были собраны симметричные ячейки с литиевыми электродами и протестированы в двух режимах: изотермическая выдержка в бестоковом режиме и под током [292]. Сопротивление композиционных электролитов на основе кубической модификации LLZ с добавлением 1 масс.% $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$ и $40{,}2Li_2O{\cdot}5{,}7Y_2O_3{\cdot}54{,}1SiO_2$ практически не изменяется в течение 15 суток, как в ходе бестоковых выдержек, так и после гальваностатического циклирования (рисунок 4.29). Следовательно композиционные твердые электролиты устойчивы в контакте с металлическим литием. Согласно данным РФА, образцы сохраняют кубическую структуру исходного твердого электролита, а на поверхности композиционных электролитов после контакта с Li наблюдается присутствие Li_2CO_3, других примесных фаз не обнаружено, рисунок 4.30. Можно предположить, что наблюдаемая примесная фаза связана с остатками на поверхности образца металлического лития, который при контакте с воздухом перешел в карбонат лития. Изменений сопротивления собранных ячеек, подтверждающих образование каких-либо примесных фаз, не наблюдалось.

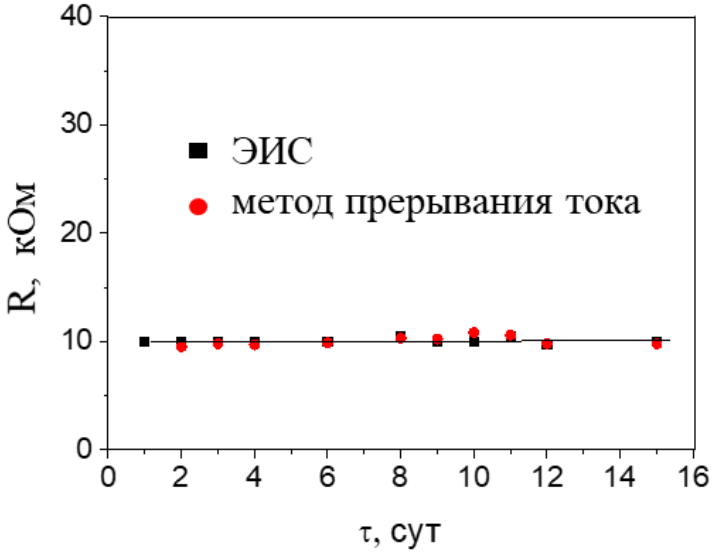


Рисунок 4.29. Сопротивление симметричных ячеек и Li|c-LLZ + 1 масс.% LYS|Li

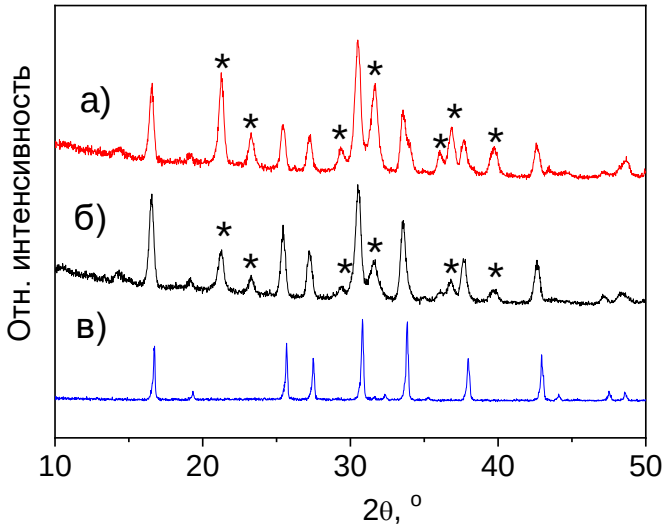


Рисунок 4.30. РФА поверхности c-LLZ + 1 масс.% LYS (а) и c-LLZ + 1 масс.% LBS (б) после контакта с Li сплавом при 300 °C и исходного c-$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (в). * - Li_2CO_3

Другим положительным результатом создания композиционных электролитов на основе LLZ является повышение их химической устойчивости в контакте с компонентами окружающей среды (вода, CO_2). Композиционный твердый электролит с 1 масс.% стекла LYS и $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ были

выдержаны в течение 30 дней в атмосфере воздуха. Литий-ионная проводимость c-LLZ при комнатной температуре существенно снижается (с $1{,}5\cdot10^{-4}$ до $4{,}0\cdot10^{-6}$ См/см) после выдержки и сопровождается увеличением энергии активации проводимости (рисунок 4.31). Такое поведение связано с деградацией поверхности образца, в то время как выдержка в течение 30 дней композиционного твердого электролита с 1 масс.% $40{,}2Li_2O\cdot5{,}7Y_2O_3\cdot54{,}1SiO_2$ приводит лишь к небольшому снижению литий-ионной проводимости (с $2{,}8\cdot10^{-4}$ до $1{,}5\cdot10^{-4}$ См/см при комнатной температуре) без изменения значений энергии активации проводимости, рисунок 4.31. Подобное поведение наблюдалось и для композиционного твердого электролита с 1 масс.% $65Li_2O\cdot27B_2O_3\cdot8SiO_2$. Стоит отметить, что снижение проводимости оказалось значительно меньше, чем для композиционных электролитов с добавкой Li_3BO_3, выдержанного в атмосфере воздуха в течение 4 дней (с $1{,}3\cdot10^{-4}$ до $7{,}5\cdot10^{-5}$ См/см) [120]. Можно сделать вывод, что добавка литий-проводящего стекла в кубический LLZ повышает устойчивость твердого электролита при контакте с компонентами окружающей среды.

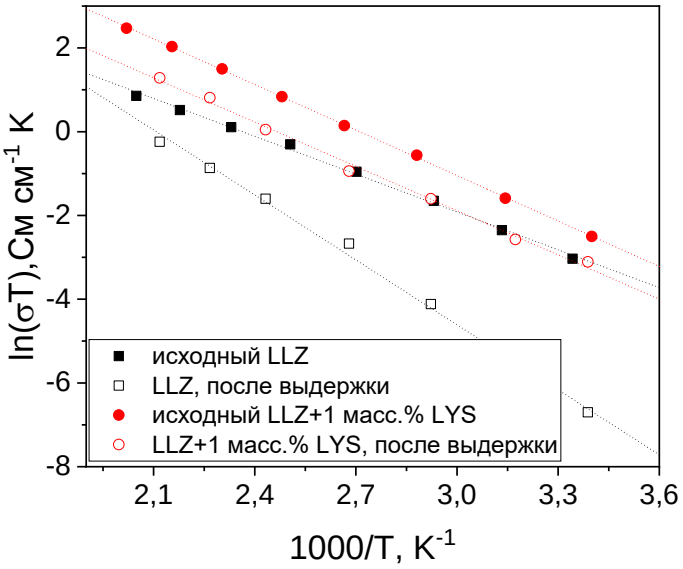


Рисунок 4.31. Температурные зависимости удельной проводимости электролитов c-LLZ – x масс.% LYS (x = 0, 1) до и после выдержки на воздухе в течение 30 суток

4.4. Заключение по главе 4

В настоящей главе получены твердые электролиты кубической модификации на основе LLZ при частичном замещении ионов циркония на алюминий, ниобий и тантал, а также при совместном допировании LLZ ионами Al^{3+} и $Ta^{5+}(Nb^{5+})$ по подрешеткам лития и циркония соответственно, и композиционные твердые электролиты на основе кубического LLZ. Исследованы их физико-химические и транспортные свойства. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Частичное замещение ионов циркония на алюминий, ниобий и тантал в LLZ приводит к стабилизации кубической модификации. В системе $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Al_xO_{12}$ получен состав, обладающий проводимостью $1{,}5\cdot10^{-4}$ См/см (x=0,15) при комнатной температуре.
2. Применение золь-гель метода синтеза для получения твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (M = Nb,Ta), где в качестве одного из исходных реактивов используется труднорастворимый в воде и кислотах оксид тантала/ниобия, позволило получить продукт в виде мелкодисперсного порошка, что дало возможность снизить температуру и сократить время отжига керамических образцов по сравнению с твердофазным методом синтеза с 1200 °C в течение 36 ч до 1150 °C в течение 1 ч. Усовершенствованная методика синтеза может быть в дальнейшем использована для получения других литий-проводящих электролитов, содержащих труднорастворимые исходные соединения.
3. Установлено образование широких областей твердых растворов в системах $Li_7La_3Zr_2O_{12}$-$Li_5La_3Nb_2O_{12}$ и $Li_5La_3Zr_2O_{12}$-$Li_5La_3Ta_2O_{12}$. Твердые электролиты с x>0,2 в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}M_xO_{12}$ (Ta, Nb) являлись однофазными и имели кубическую структуру Ia-3d. Результаты проведенного моделирования подтверждают эмпирические данные об увеличении проводимости твердых электролитов при частичном замещении ионов циркония на пятизарядные ионы тантала за счет уменьшения энергии миграции ионов лития.
4. Содопирование ионами алюминия по подрешетке лития твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ и $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ приводит к увеличению

проводимости керамических материалов за счет достижения оптимального соотношения ионов лития в тетра- и октаэдрических позициях. Наибольший эффект достигнут для твердого электролита $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$, литий-катионная проводимость которого составила $6,3 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С.

5. Установлено, что композиционные твердые электролиты на основе кубической модификации LLZ, допированного алюминием, с добавлением 1 масс.% стекла ($65Li_2O \cdot 27B_2O_3 \cdot 8SiO_2$, $40,2Li_2O \cdot 5,7Y_2O_3 \cdot 54,1SiO_2$) имели наиболее высокие значения проводимости в исследованных системах.

6. Композиционные твердые электролиты на основе кубической модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с 1 масс.% литиевых боросиликатного и иттрий-силикатного стекол устойчивы в контакте с металлическим литием и характеризуются повышенной устойчивостью к компонентам окружающей среды, что делает их перспективными твердыми электролитами для литиевых полностью твердотельных источников тока.

Представленные в главе 4 результаты опубликованы в работах [281-287, 289-307].

Глава 5. Термодинамические характеристики тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и моделирование его взаимодействия с электродными материалами и атмосферой воздуха

5.1. Определение термодинамических характеристик соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Для оценки совместимости материалов твердого электролита и электродов возможно определить их термодинамическую устойчивость с помощью термодинамического моделирования, для этого необходимо знать термодинамические характеристики соединений. Термодинамические характеристики определены для тетрагональной модификации LLZ, так как для стабилизации кубической модификации требуется введение какого-либо допанта. Согласно данным РФА порошка $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, представленным на рисунке 3.2б (глава 3), других фаз, кроме LLZ, не было обнаружено. Однако широко известно, что рентгенофазовый анализ плохо подходит для точного определения фазового состава соединений лития, так как рассеяние рентгеновских лучей на атомах лития имеет малую амплитуду, особенно на фоне тяжелых атомов, таких как лантан. Для таких исследований больше подходят нейтронографические измерения. Так, для многих литийсодержащих соединений с гранатоподобной структурой примесь карбоната лития была обнаружена благодаря нейтронографическим исследованиям. Содержание карбоната лития в этих системах колебалось от 0,7 до 6 масс.% [19, 308], хотя рентгенофазовый анализ не выявил этой примеси. Для уточнения фазового состава и структурных параметров твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, однофазного по данным РФА, мы также использовали нейтронографию (см. разд. 2.2.3).

На нейтронограмме (рисунок 5.1) наблюдаются рефлексы, принадлежащие Li_2CO_3. Согласно данным нейтронографии, образец LLZ содержит ~0,5 масс.% примесной фазы Li_2CO_3. Для расчета структурных параметров $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ из нейтронографических данных использовали двухфазную модель и структуру $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ из работы [21]. Факторы расходимости (R-факторы): R_{wp} = 2,68 % и R_p = 2,03 %, с $S = R_{wp}/R_e$ = 1,82. Параметры решетки тетрагонального LLZ составили:

a=13,1173(4) и c=12,6715(4) Å, что хорошо согласуется с данными, полученными в работе [21]. Степень тетрагональности решетки (c/a) равна: 0,9660; расстояние между атомами Li–O: <Li1–O> -1,909(1) Å, <Li2–O> - 2,265(1) Å, <Li3–O> - 3,313(2) Å.

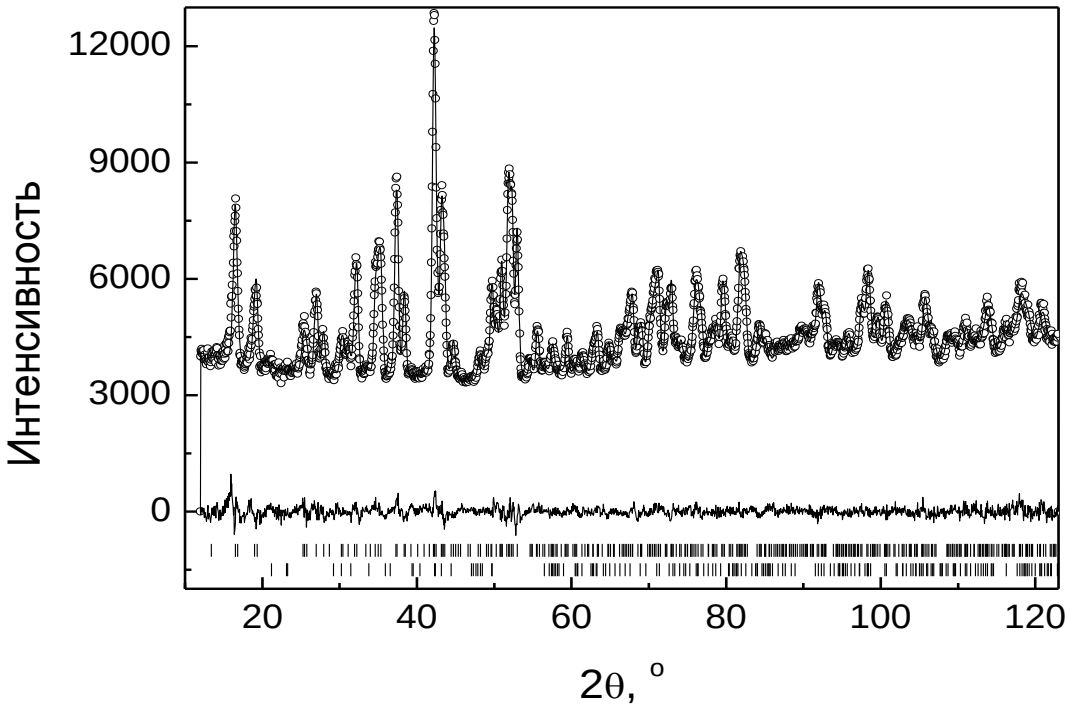


Рисунок 5.1. Нейтронограмма порошка $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при комнатной температуре. Кружки – экспериментальные данные, огибающая их линия – расчетная, нижняя линия – разность между экспериментом и расчетом, штрихи верхние – положение рефлексов $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, нижние – Li_2CO_3

Согласно литературным данным [12], карбонат лития может образовываться через промежуточную реакцию LLZ с влагой воздуха:

$$Li_xLa_3Zr_2O_{8,5+0,5x} + y\ H_2O \rightarrow Li_{x-2y}La_3Zr_2O_{8,5+0,5x-y} + 2y\ LiOH \quad (5.1)$$

$$2\ LiOH + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3 + H_2O \quad (5.2)$$

Поскольку количественный анализ дифракционными методами содержит некоторые допущения, мы предложили простой и чувствительный способ количественного определения содержания Li_2CO_3 в твердых электролитах на основе LLZ (см. разд. 2.2.6). Данный метод основан на измерении объема углекислого газа, выделившегося в результате взаимодействия исследуемого

материала с кислотой. Предварительно данная методика была отработана на различных карбонатах квалификации х.ч. (Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3), а также их смесях с инертным веществом (SiO_2). Относительная погрешность определения объема углекислого газа не превышала 3 %. В ходе волюмометрических экспериментов было определено содержание Li_2CO_3 в синтезированном твердом электролите $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, которое составило 2,00 ± 0,04 масс.%. Данное количество примесной добавки учитывалось для более точного расчета термодинамических величин соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Выделившееся количество углекислого газа воспроизводилось для серии измерений. Стоит отметить, что образцы, находившиеся в атмосфере воздуха в течение нескольких месяцев, содержали большее количество карбоната лития (до 4,5 масс.%) [309].

Для определения стандартной энтальпии образования LLZ были проведены измерения его энтальпии растворения в водном растворе 1 моль/л HCl методом прямой калориметрии и расчеты по термохимическим циклам [310]. Для уточнения продуктов растворения LLZ в соляной кислоте навеску порошка LLZ массой 2 г растворяли в избытке водного раствора 1 моль/л HCl. Полученную смесь выпаривали до сухого вещества и исследовали полученный порошок методом РФА. Дифрактограмма полученного твердого вещества представлена на рисунке 5.2. Как видно, твердое вещество содержит хлориды лития и лантана и оксид циркония, рефлексы LLZ отсутствуют. Поэтому может быть предложена следующая реакция взаимодействия LLZ с водным раствором HCl:

$$Li_7La_3Zr_2O_{12} + 16\ HCl_{(в)} \rightarrow 7\ LiCl_{(в)} + 3\ LaCl_{3(в)} + 2\ ZrO_2\downarrow + 8\ H_2O, \quad (5.3)$$

где нижний индекс (в) означает «водный». Стандартная энтальпия этой реакции ($\Delta_d H_{LLZ}$) была измерена непосредственно в калориметре, как описано в экспериментальной части (см. разд. 2.2.11), а полученные значения приведены в таблица 5.1. Среднее значение $\Delta_d H_{LLZ}$, полученное с помощью калориметрии, равно -1816 ± 30 Дж/г.

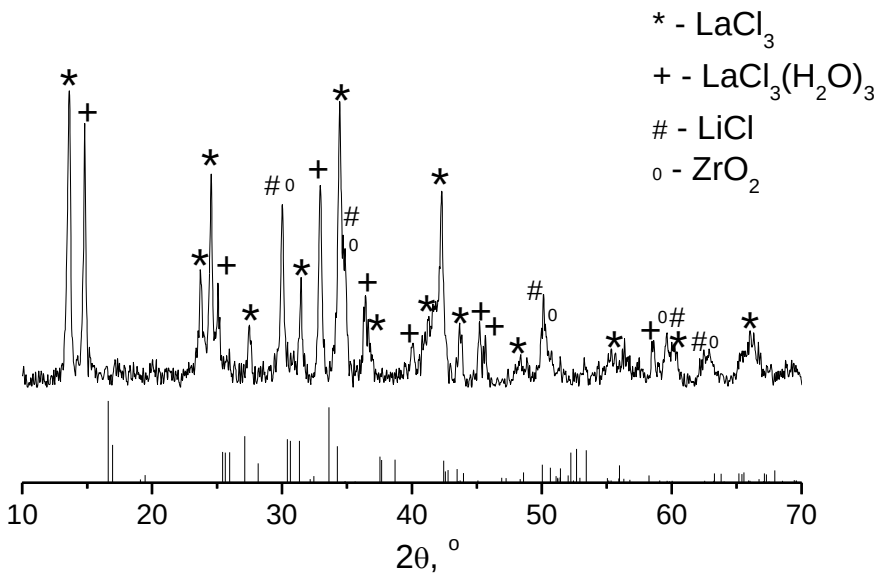


Рисунок 5.2. Дифрактограмма осадка, полученного при растворении $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в HCl. Вертикальные линии внизу указывают теоретические дифракционные положения LLZ с тетрагональной структурой

Таблица 5.1. – Значения энтальпии растворения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и Li_2CO_3 в водном растворе 1 моль/дм^3 HCl при 298 K, p=101 кПа[a]

№	Вещество	Масса, г	Площадь, В с	Константа, Вт/В	Q, Дж	Δ_dH, Дж/г
1	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	0,0042	115,08	0,066	7,63	-1817
2	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	0,0041	85,26	0,086	7,32	-1785
3	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	0,0042	116,96	0,066	7,75	-1845
4	Li_2CO_3	0,0114	79,72	0,066	5,28	-463
5	Li_2CO_3	0,0106	58,95	0,086	5,06	-477

[a] Стандартные погрешности (u): u (T) = 0,01 K, u (p) = 3,3 кПа, u (масса) = 0,00005 г, u (площадь) = 0,01 В·с, u (константа) = 0,003 Вт/В, u (Q) = 0,02 Дж.

Энтальпия образования LLZ из отдельных оксидов ($\Delta_{ox}H_{LLZ}$) может быть рассчитана по уравнению:

$$3{,}5\ Li_2O + 1{,}5\ La_2O_3 + 2\ ZrO_2 \rightarrow Li_7La_3Zr_2O_{12} \qquad (5.4)$$

Термохимический цикл данной реакции представлен на рисунке 5.3, из которого были получены следующие реакции:

$$ZrO_2 + HCl_{(в)} \rightarrow ZrO_2 + HCl_{(в)}, \quad (5.5)$$

$$La_2O_3 + 6\ HCl_{(в)} \rightarrow 2\ LaCl_{3(в)} + 3\ H_2O, \quad (5.6)$$

$$Li_2O + 2\ HCl_{(в)} \rightarrow 2\ LiCl_{(в)} + H_2O. \quad (5.7)$$

Энтальпия реакции (5.5) равна нулю, однако она может немного отличаться от нуля из-за теплового эффекта смачиваемости. К сожалению, в литературе отсутствуют данные об энтальпии смачиваемости ZrO_2. Однако некоторые данные для других оксидов показывают, что эта величина имеет порядок нескольких десятков Дж/г (например, ~38 Дж/г для SiO_2) и зависит от конкретной площади материала. Принимая во внимание массу образцов LLZ (таблица 5.1), массовую долю ZrO_2 в $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и энтальпию смачиваемости ZrO_2 равной 50 Дж/г, тепловой эффект смачиваемости можно приблизительно оценить, как 0,03 Дж. Это значение очень близко к стандартной ошибке измерения энтальпии, следовательно, ею можно пренебречь.

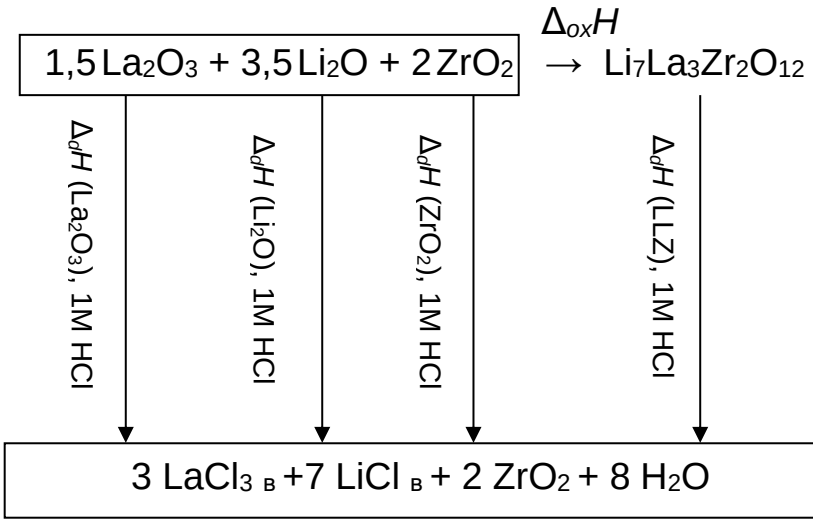


Рисунок 5.3. Термохимический цикл 1. Зависимость между энтальпиями растворения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и его образования из бинарных оксидов

Энтальпия реакции (5.6) взята из работы [311]. Прямые измерения энтальпии реакции (5.7) осложнены высокой реакционной способностью оксида лития. По этой причине для расчетов нами был использован другой термохимический цикл

со стабильным и негигроскопичным карбонатом лития, рисунок 5.4. Как видно из данного цикла, энтальпия растворения оксида лития может быть рассчитана из стандартных термодинамических данных для Li_2O, CO_2, Li_2CO_3 и энтальпии растворения карбоната лития:

$$Li_2CO_3 + 2HCl_{(в)} \rightarrow 2LiCl_{(в)} + CO_2 \uparrow + H_2O. \quad (5.8)$$

Согласно проведенным измерениям, энтальпия данного процесса имеет значение -470 ± 10 Дж/г или -34,7 ± 0,7 кДж/моль (при мольной массе Li_2CO_3 = 73,891 г/моль). С другой стороны, реакцию (5.8) можно записать в виде суммарного ионного уравнения:

$$Li_2CO_3 + 2H^+ \rightarrow 2Li^+ + CO_2 \uparrow + H_2O. \quad (5.9)$$

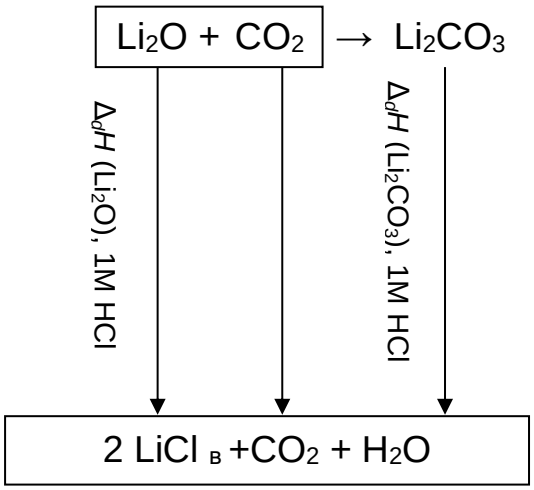


Рисунок 5.4. Термохимический цикл 2. Зависимость между энтальпиями растворения оксида и карбоната лития

По реакции (5.9) можно рассчитать энтальпию растворения карбоната лития по следующей формуле:

$$\Delta_d H_{Li2CO3} = 2\Delta_f H_{Li+} + \Delta_f H_{H2O} + \Delta_f H_{CO2} - 2\Delta_f H_{H+} - \Delta_f H_{Li2CO3}, \quad (5.10)$$

где индексы *d* и *f* означают «растворение в 1М HCl» и «образование из элементов» соответственно; нижние индексы указывают вещества. Значения энтальпий образования, используемые для расчета $\Delta_d H_{Li2CO3}$, взяты из справочников [243, 312], таблица 5.2. Расчетное значение $\Delta_d H_{Li2CO3}$ составляет -22,0 ± 1,6 кДж/моль. Как видно, расчетная и экспериментальная энтальпии растворения карбоната лития несколько различаются. Такая разница может быть связана с

весьма заметной концентрацией HCl (справочные данные приведены для бесконечно разбавленных растворов) и энергией сольватации ионов хлора или образования ионных пар Li^+–Cl^-. Необходимо использовать значения, максимально приближенные к конкретным экспериментальным условиям. Поэтому в дальнейшем при расчетах использовали экспериментально определенную энтальпию растворения карбоната лития.

Таблица 5.2. – Использованные и полученные стандартные энтальпии образования из элементов ($\Delta_f H°$)

Фаза/ Ион	$\Delta_f H°_{298.15}$, кДж/моль	Ссылка
$Li_2CO_{3(к)}$	-1214,1 ± 1,0	[243]
$H^+_{(в)}$	0	[312]
$Li^+_{(в)}$	-278,4 ± 0,2	[312]
$H_2O_{(ж)}$	-285,8 ± 0,1	[312]
$Li_2O_{(к)}$	-597,9 ± 0,3	[243]
$CO_{2(г)}$	-393,5 ± 0,1	[243]
$La_2O_{3(к)}$	-1794,2 ± 2,0	[243]
$ZrO_{2(к)}$	-1100,3 ± 0,7	[243]

Нижние индексы (к), (в), (ж), (г) означают соответственно «кристаллический», «водный», «жидкий» и «газообразный».

Энтальпию растворения Li_2O рассчитывали по формуле:

$$\Delta_d H_{Li2O} = \Delta_d H_{Li2CO3} + \Delta_f H_{Li2CO3} - \Delta_f H_{Li2O} - \Delta_f H_{CO2}. \quad (5.11)$$

Значение $\Delta_f H_{Li2O}$ взято из справочника [243], таблица 5.2. Полученное значение $\Delta_d H_{Li2O}$ составляет -257,4 ± 2,1 кДж/моль. Полученные данные могут быть использованы для расчета энтальпии образования LLZ из бинарных оксидов, $\Delta_{ox} H_{LLZ}$. Так как синтезированный LLZ всегда содержит небольшое количество примеси Li_2CO_3, мы пересчитали измеренную энтальпию растворения LLZ с учетом количества Li_2CO_3 в полученных образцах:

$$\Delta_d H_{LLZ} = \frac{\Delta_d H_{LLZ+Li2CO3} - \omega \Delta_d H_{Li2CO3}}{1-\omega}, \quad (5.12)$$

где ω – массовая доля Li_2CO_3. Следует отметить, что в уравнении (5.12) используются удельные, а не молярные значения энтальпии. Значение $\Delta_d H_{LLZ}$, рассчитанное по выражению (5.12) с учетом 2 масс.% карбоната лития (ω = 0,02), равно -1843,0 ± 30,0 Дж/г или -1547,6 ± 25,2 кДж/моль. Полученные в ходе работы значения удельной и молярной энтальпий растворения веществ в водном растворе 1 моль/дм^3 HCl представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. – Значения удельной и молярной энтальпии растворения веществ в водном растворе 1 моль дм$^{-3}$ HCl при 298 К, p=101 кПа [a]

Соединение	Удельная энтальпия растворения, Дж/г	Молярная масса, г/моль	Молярная энтальпия растворения, кДж/моль	Источник
ZrO_2	0	123,222	0	предполагается равным 0, так как не растворяется
La_2O_3	-1667 ± 10	325,837	-543,1 ± 3,3	[311]
Li_2CO_3	-470 ± 10	73,891	-34,7 ± 0,7	измерено
Li_2O	-	29,879	-257,4 ± 2,1	рассчитано из $\Delta_d H_{Li2CO3}$
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ + Li_2CO_3 (примесь)	-1816 ± 30	-	-	измерено
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	-1843 ± 30	839,744	-1547,6 ± 25,2	рассчитано

[a] Стандартные погрешности (u) составляют u (T) = 0,01 K, u (p) = 3,3 кПа, u (молярная масса) = 0,005 г/моль.

Значение $\Delta_{ox}H_{LLZ}$ было рассчитано по формуле:

$$\Delta_{ox}H_{LLZ} = 3{,}5\Delta_{d}H_{Li2O} + 1{,}5\Delta_{d}H_{La2O3} + 2\Delta_{d}H_{ZrO2} - \Delta_{d}H_{LLZ}, \quad (5.13)$$

и составило -168,0 кДж/моль. Полученное значение, а также значения для литиевых и других цирконатов приведены в таблице 5.4. Стоит отметить, что полученная величина $\Delta_{ox}H_{LLZ}$ является отрицательной. Это означает, что LLZ является, действительно, стабильной фазой, и образование LLZ из отдельных оксидов дает энергетический выигрыш. Кроме того, полученный результат по порядку своей величины хорошо согласуется с данными для других аналогичных соединений, а именно цирконатов лития (таблица 5.4), что дает основания считать достоверными проведенные измерения и расчеты. Наконец, можно рассчитать энтальпию образования LLZ из элементов ($\Delta_{f}H_{LLZ}$) по формуле:

$$\Delta_{f}H_{LLZ} = 3{,}5\Delta_{f}H_{Li2O} + 1{,}5\Delta_{f}H_{La2O3} + 2\Delta_{f}H_{ZrO2} + \Delta_{ox}H_{LLZ}. \quad (5.14)$$

Рассчитанная энтальпия образования LLZ из элементов равна -7152,6 ± 43,0 кДж/моль. Это значение можно использовать для термодинамического моделирования и оценки реакционной способности LLZ.

Таблица 5.4. – Стандартные энтальпии образования сложных оксидов из бинарных ($\Delta_{ox}H°$)

Соединение	$\Delta_{ox}H°$, кДж/моль	Источник
Li_4ZrO_4	-66,64	[313]
Li_2ZrO_3	-44,62	[251]*
$Li_6Zr_2O_7$	-112,86	[251]*
Li_8ZrO_6	-67,88	[251]*
$La_2Zr_2O_7$	-135,6	[246]
$BaZrO_3$	-114,6	[314]
$SrZrO_3$	-72,7	[314]
$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	-168,0 ± 37,5	представленная работа

Символ * означает, что указанные значения были рассчитаны из литературных данных, используя справочник под редакцией В.П. Глушко [248].

Следующей термодинамической характеристикой вещества, необходимой для термодинамического моделирования поведения LLZ при различных температурах, являлась температурная зависимость изобарной теплоемкости. Для определения температурного интервала измерения предварительно была снята ДСК кривая порошка LLZ, рисунок 5.5. Исследуемый образец не проявляет тепловых эффектов до температуры ~873 K и изменений массы образца не наблюдается, поэтому могут быть проведены измерения температурной зависимости изобарной теплоемкости в интервале температур 308-800 K. На ДСК кривой присутствует эндотермический пик в районе 996 K, который предположительно относится к фазовому переходу LLZ и разложению Li_2CO_3, присутствующего в образце в небольшом количестве. Обратимый фазовый переход из тетрагональной модификации в кубическую наблюдался и в других работах ~918 K [259], 913 K [29]. Убыль массы происходит при температуре >923 K, что связано, как было предположено выше, с разложением карбоната лития.

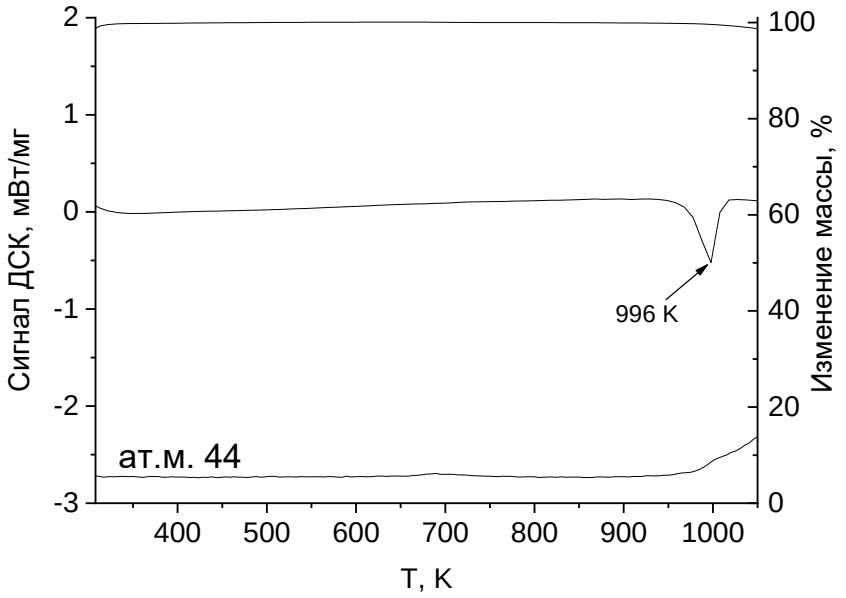


Рисунок 5.5. ДСК кривая порошка $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Методом ДСК была измерена теплоемкость LLZ в интервале температур 300-800 K, рисунок 5.6. Согласно данным волюмометрии, полученный образец содержит 2 масс.% карбоната лития. Таким образом, измеренные значения

теплоемкости могут быть скорректированы с учетом наличия этой примеси. Аналогичная процедура была проведена в работе [315] для коррекции значений теплоемкости Ce_2O_3 с учетом примеси CeO_2. Теплоемкость двухфазной системы является аддитивной величиной:

$$mC_p = m(LLZ)C_p(LLZ) + m(Li_2CO_3)m(Li_2CO_3), \quad (5.15)$$

где C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, m — масса. Масса образца состоит из массы LLZ и карбоната лития, поэтому $m = m(LLZ) + m(Li_2CO_3)$. Теплоемкость LLZ выражается из уравнения (5.15):

$$C_p(\mathrm{LLZ}) = \frac{\mathrm{m}C_p - \mathrm{m}(Li_2CO_3)C_p(Li_2CO_3)}{\mathrm{m(LLZ)}} \quad . \quad (5.16)$$

Массу составляющих можно найти из общей массы образца с учетом массовой доли карбоната лития, $\omega(Li_2CO_3)$:

$$m(Li_2CO_3) = m\omega(Li_2CO_3), \quad (5.17)$$

$$m(LLZ) = m[1 - \omega(Li_2CO_3)]. \quad (5.18)$$

Согласно формулам (5.17) и (5.18), уравнение (5.16) можно представить в следующем виде:

$$C_p(\mathrm{LLZ}) = \frac{C_p - \omega(Li_2CO_3)C_p(Li_2CO_3)}{1 - \omega(Li_2CO_3)} \quad (5.19)$$

Таким образом, по полученным экспериментальным данным можно рассчитать теплоемкость LLZ с учетом определенной доли карбоната лития и его теплоемкости. Для использования уравнения (5.19) необходимо получить температурную зависимость удельной теплоемкости карбоната лития в исследуемом интервале температур. Для этого табличные данные по молярной теплоемкости при постоянном давлении и температуре (300 – 800 К) для карбоната лития [243] были аппроксимированы наиболее часто используемым полиномом теплоемкости:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (5.20)$$

где T – абсолютная температура; a, b и c – эмпирические коэффициенты. Полученные коэффициенты для карбоната лития: a = 0,791±2,702·10^{-5} Дж/г К, b =

0,002±3,465·10^{-8} Дж/г К^2 и c = -6962,680±1,804 Дж К/г. Температурная зависимость теплоемкости $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в интервале температур 300-800 К была пересчитана путем подстановки результатов уравнения (5.20) в уравнение (5.19) с соответствующими коэффициентами; рисунок 5.6 и таблица 5.5. Молярная теплоемкость и молярная масса LLZ также приведены на рисунке 5.6 и в таблице 5.5 для сравнения с пересчитанными значениями (помеченными как «экспериментальные»). Измеренные и скорректированные по формуле (5.19) удельные теплоемкости $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ приведены в Приложении А. Кроме того, для оценки теплоемкости можно использовать эмпирическое правило Неймана-Коппа. В своей первоначальной интерпретации [240] оно предписывает складывать молярные теплоемкости составляющих элементов, что дает очень приблизительные результаты. Однако это правило может быть более точным для бинарных соединений в комплексе, особенно если все компоненты находятся в одном агрегатном состоянии [242, 316-318]:

$$C_{p,m}(CO) = \sum n(BO) C_{p,m}(BO), \qquad (5.21)$$

где $C_{p,m}$ – молярная теплоемкость при постоянном давлении, n – стехиометрический коэффициент, CO и BO обозначают сложные и бинарные оксиды. Для LLZ:

$$C_{p,m}(LLZ) = 2C_{p,m}(ZrO_2) + 1{,}5C_{p,m}(La_2O_3) + 3{,}5C_{p,m}(Li_2O) \qquad (5.22)$$

Температурная зависимость теплоемкости, определенная из уравнения (5.22) с использованием справочных данных [243], представлена в таблице 5.5 и на рисунке 5.6. Из рисунка 5.6 видно, что температурные зависимости теплоемкостей LLZ, полученные пересчетом экспериментальных данных с помощью уравнения (5.19) и полученные из уравнения (5.22), практически совпадают. В нашем случае все оксиды имеют устойчивую степень окисления и можно с большой долей уверенности предположить, что данные, полученные по правилу Неймана-Коппа, верны, а поскольку получение экспериментальных данных неизбежно связано с различными погрешностями (например, из-за наличия примесных фаз), данные, полученные по правилу Неймана-Коппа, более предпочтительны в случае LLZ. Эти

данные приведены в таблице 5.5 и также были аппроксимированы полиномом (5.20), аппроксимирующие коэффициенты: a=533,725±4,228 Дж/моль К, b=0,128±0,006 Дж/моль К^2, c=-9,537·10^6±0,261·10^6 Дж К/моль.

Таблица 5.5. – Измеренные (эксп.), скорректированные по формуле (5.19) (корр.) и рассчитанные по правилу Неймана-Коппа (ПНК) теплоемкости ($C^\circ_{p,m}$) и приращение энтальпии (H°-H°_{298}) соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, p=101 кПа.[a]

T, К	$C^\circ_{p,m}$(эксп.), Дж/ К моль	$C^\circ_{p,m}$(корр.), Дж/ К моль	$C^\circ_{p,m}$(ПНК), Дж/ К моль	H°-H°_{298}[b], кДж/ моль
298	-	-	464,4	0
300	-	-	466,0	0,9
400	594,0	515,4	526,6	50,8
500	643,5	548,5	559,7	105,2
600	676,9	565,7	583,3	162,4
700	730,2	605,1	603,3	221,9
800	757,5	616,5	622,4	283,1

[a] Стандартные погрешности (*u):* u(T) = 0,2 K, u(p) = 3,3 кПа, $u_r(C^\circ_{p,m}$(эксп.)) = 0,03, $u_r(C^\circ_{p,m}$(корр.)) = 0,06, $u_r(C^\circ_{p,m}$(НК)) = 0,03, $u_r(H^\circ$-$H^\circ_{298})$ = 0,03.

[b] H°-H°_{298}=533,725(T-298)+0,064(T^2-298^2)+9,537·10^6(T^{-1}-298^{-1}).

* $C^\circ_{p,m}$(эксп.) рассчитана из нескорректированной удельной теплоемкости только с молярной массой $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (без учета вклада примесной фазы).

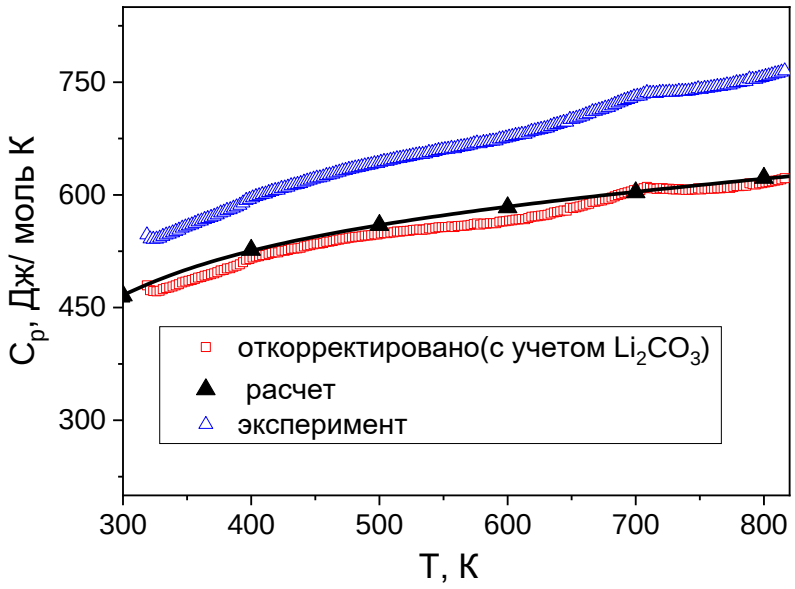


Рисунок 5.6. Температурные зависимости теплоемкости $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, пересчитанные с учетом Li_2CO_3 и полученные по правилу Неймана-Коппа (линия представлена аппроксимирующим полиномом)

Еще одной термодинамической характеристикой, которую необходимо вычислить, является энтропия. Экспериментальное определение энтропии основано на постулате Планка о том, что энтропия идеального кристалла при 0 К равна нулю. Абсолютную энтропию можно рассчитать по формуле:

$$S(T) = \int_0^{T1} dT \frac{C_p(T)}{T} + \frac{\Delta H_1}{T_1} + \int_{T1}^{T2} dT \frac{C_p(T)}{T} + \frac{\Delta H_2}{T_2} + \cdots + \int_{T\text{п}}^{T} dT \frac{C_p(T)}{T} + \frac{\Delta H_\text{п}}{T_\text{п}} \qquad (5.23)$$

где S – энтропия, ΔH_n – энтальпия n-го фазового перехода, T_n – температура n-го фазового перехода при $0 < T_n < T$. Из уравнения (5.22) видно, что если C_p подчиняется правилу Неймана-Коппа и отсутствуют фазовые переходы от 0 К до нужной температуры, энтропию также можно определить по правилу Неймана-Коппа:

$$S(T,CO) = \int_0^T dT \frac{\sum C_p(T,BO)}{T} = \sum \int_0^T dT \frac{C_p(T,BO)}{T} = \sum S(T,BO). \qquad (5.24)$$

Таким образом, уравнение (5.24) для энтропии можно представить в виде выражения, аналогичного (5.22):

$$S(LLZ) = 2S(ZrO_2) + 1{,}5S(La_2O_3) + 3{,}5S(Li_2O). \quad (5.25)$$

Согласно уравнению (5.25) и справочным данным [243], энтропия LLZ при комнатной температуре составляет 424,0 Дж/моль К. В [319] отмечается, что аддитивный метод расчета энтропии комплексного соединения допустим для случая, когда молярный объем соединения не сильно отличается от суммы молярных объемов его бинарных соединений. Для LLZ молярный объем равен 165,0 см^3/моль (ρ = 5,09 г/см^3 [21]), молярный объем Li_2O, La_2O_3 и ZrO_2 равен 14,8 см^3/моль (ρ = 2,01 г/см^3 [320]), 50,1 см^3/моль (ρ = 6,51 г/см^3 [25]) и 21,2 см^3/моль (ρ = 5,56 г/см^3 [320]) соответственно. Сумма мольных объемов простых оксидов с соответствующими им коэффициентам отличается не более чем на 2,6 % от мольного объема LLZ, что указывает на возможность использования данной аддитивной схемы. Кроме того, энтропию и теплоемкость $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в стандартных условиях можно оценить с помощью инкрементального метода Кумока [238]. Эти термодинамические параметры (изобарную теплоемкость и энтропию) можно представить в виде суммы:

$$A°_{298} = n_k A_k + n_a A_a, \quad (5.26)$$

где A_k и A_a – добавочные компоненты для катионов и анионов соответственно [238], n_k и n_a – их мольные доли. Аналогичная схема для энтропии с несколько иными значениями добавочных коэффициентов была предложена Латимером [321]. В таблице 5.6 представлено сравнение теплоемкости и энтропии $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при стандартных условиях, рассчитанных инкрементальными методами Латимера и Кумока и полученных по формулам (5.22) и (5.25) (правило Неймана-Коппа). Значения, рассчитанные этими методами, очень близки. Используя полученное значение энтропии LLZ, становится возможным рассчитать стандартную свободную энергию Гиббса образования LLZ при комнатной температуре:

$$\Delta_f G°_{298} = \Delta_f H°_{298} - 298\,\Delta_f S°_{298}. \quad (5.27)$$

Для расчета $\Delta_f S^\circ_{298}$ использовали значения энтропии LLZ, полученные выше, и данные, взятые из справочника [243]. Стандартная энтальпия образования $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $\Delta_f H^\circ_{298}$, рассчитанная нами ранее составляет -7152,6 ± 43,8 кДж/моль, тогда полученное значение стандартной свободной энергии Гиббса равно -6777,3 кДж/моль при комнатной температуре.

Таблица 5.6. – Энтропия (S°_{298}) и изобарная теплоемкость ($C^\circ_{p,m,\ 298}$) LLZ, вычисленные с помощью аддитивных методов (при T=298 K, p=101,3 кПа)

Метод	$S^\circ_{298,}$ Дж/ К моль	$C^\circ_{p,m,\ 298}$, Дж/ К моль
Латимер	421,8 ± 12,6	–
Кумок	410,3 ± 12,3	479,0 ± 14,4
правило Неймана-Коппа	424,0 ± 12,7	464,4 ± 13,9

Следующим термодинамическим параметром является приращение энтальпии, обозначающее увеличение энтальпии соединения при изменении температуры от эталонной (обычно 0 или 298 К) до исследуемой. Приращение энтальпии от 298 К рассчитывается по формуле:

$$H(T) - H_{298} = \int_{298}^{T} dtC_p + \sum \Delta_{tr} H \ . \qquad (5.28)$$

где $\Delta_{tr}H$ – энтальпия фазовых переходов, происходящих в интервале температур от 298 до Т К. С учетом уравнения (5.20) и отсутствия фазовых переходов в интервале температур от 298 до 800 К формула (5.28) для исследуемого температурного интервала может быть представлен как:

$$H^0{}_T - H^0{}_{298} = \int_{298}^{T} (a + bT + cT^{-2})dT = a(T - 298) + \frac{b}{2}(T^2 - 298^2) - c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) \qquad (5.29)$$

Результаты, полученные с помощью уравнения (5.29) с аппроксимирующими коэффициентами (a = 533,725 ± 4,228 Дж/моль К, b = 0,128 ± 0,006 Дж/моль $К^2$, c = $-9{,}537 \cdot 10^6 \pm 0{,}261 \cdot 10^6$ Дж К/моль) сведены в таблице 5.5. Для термодинамических

расчетов при температурах ниже комнатной удобнее всего считать от абсолютного нуля. Приращение энтальпии от 0 до 298 К также можно оценить по правилу Неймана-Коппа, аналогично уравнениям (5.22) и (5.25), т.е. как сумму $H°_{298}$-$H°_0$ для простых оксидов, образующих комплексное соединение с соответствующими стехиометрическими коэффициентами. Сравнение представленных в литературе экспериментальных данных для $La_2Zr_2O_7$ [246] с расчетами по аддитивному правилу приращения энтальпии дает ошибку около 5%; кроме того, нам неизвестно, существуют ли какие-либо фазовые переходы в LLZ в интервале температур от 0 до 298 К. Однако такие расчеты могут быть использованы для грубой оценки приращения энтальпии от нуля до комнатной температуры. По расчетам $H°_{298}$-$H°_0$ равно 72,6 кДж/моль. Далее стандартную энтальпию образования LLZ при 0 К можно получить по уравнению:

$$\Delta_f H_0 = \Delta_f H_{298} - \Delta_f \left(H_{298} - H_0\right), \qquad (5.30)$$

где $\Delta_f(H_{298}$-$H_0)$ – разность между приращением энтальпии LLZ и приращением энтальпии Li(к), La(к), Zr(к) и O_2(г) с соответствующими коэффициентами. Согласно расчетам по уравнению (5.30), стандартная энтальпия образования LLZ при 0 К равна -7109,7 кДж/моль.

Полученные термодинамические характеристики LLZ представлены в Таблице 5.7 [322] и использованы для оценки возможного взаимодействия LLZ с различными электродными материалами и средами методом термодинамического моделирования, в том числе при повышенных температурах [323].

Таблица 5.7. – Термодинамические характеристики $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при различных температурах

T, K	Эксперимент. C_p°, Дж/ К моль	C_p°, Дж/ К моль	S°, Дж/ К моль	H°_T-H°_0, кДж/моль	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
298	-	464,4	424,0	72,6	-7152,58	-6777,3
300	-	466,0	426,3	73,5	-7152,62	-6775,0
400	515,4	526,6	569,7	123,5	-7152,06	-6649,1
500	548,5	559,7	691,0	177,9	-7171,30	-6521,4
600	565,7	583,3	795,3	235,1	-7169,03	-6391,6
700	605,1	603,3	886,7	294,5	-7164,30	-6262,4
800	616,5	622,4	968,5	355,8	-7158,40	-6133,9

5.2. Термодинамическое моделирование

5.2.1 Термическая устойчивость $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Для оценки термической устойчивости $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ было проведено термодинамическое моделирование системы с элементным составом, соответствующим смеси $Li_7La_3Zr_2O_{12}$/Ar (раздел 2.4.4). Полученные равновесные концентрации представлены на рисунке 5.7а. В исследованном интервале температур LLZ полностью распадается на фазы $La_2Zr_2O_7$, $Li_6Zr_2O_7$ и $LiLaO_2$. Однако, в работе [239] подчеркивалось, что стандартная энтальпия образования $LiLaO_2$ определена с большой погрешностью, поэтому ее значение могло быть завышено. При этом следует отметить, что при синтезе и нагреве твердых электролитов на основе LLZ в многочисленных исследованиях [12] образования $LiLaO_2$ не было обнаружено. Если исключить фазу $LiLaO_2$ из базы данных ASTRA, LLZ демонстрирует термическую устойчивость при моделировании. Все дальнейшие расчеты проводились с исключением оксида лантана-лития.

5.2.2 Устойчивость в контакте с анодными материалами

В разделе рассмотрена возможность взаимодействия $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с анодными материалами (титанат лития, металлический литий и Li-In). В исследовании R. Pfenninger et al. [324] продемонстрирована совместимость анодного материала $Li_4Ti_5O_{12}$ с твердым электролитом $Li_{6,25}Al_{0,25}La_3Zr_2O_{12}$ на основании электрохимических испытаний. Согласно иммерсионному тесту, было установлено, что $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ обладает стабильностью по отношению к расплавленному литию [20, 136]. Хотя устойчивость LLZ к анодным материалам экспериментально изучена, такой метод определения взаимной совместимости дает сведения, которые нельзя однозначно трактовать как истинную термодинамическую стабильность, поскольку такой же результат может быть получен и в случае кинетической устойчивости при термодинамической несовместимости.

Результаты термодинамического моделирования в системе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – $Li_4Ti_5O_{12}$ представлены на рисунке 5.7б. $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ вступает в реакцию с $Li_4Ti_5O_{12}$ во всем исследованном интервале температур, и основным продуктом взаимодействия является Li_2TiO_3. Можно сделать вывод, что литий предпочитает образовывать титанаты, а не LLZ. Титанаты “вытягивают” литий из LLZ и образуют соединение с максимальным соотношением Li : Ti = 2 : 1.

Согласно термодинамическому моделированию, LLZ устойчив в контакте с металлическим литием в исследованном интервале температур; литий не восстанавливает ни лантан, ни цирконий (рисунок 5.7в). При высоких температурах небольшая часть лития переходит в газовую фазу, но и в этом случае взаимодействие с LLZ отсутствует.

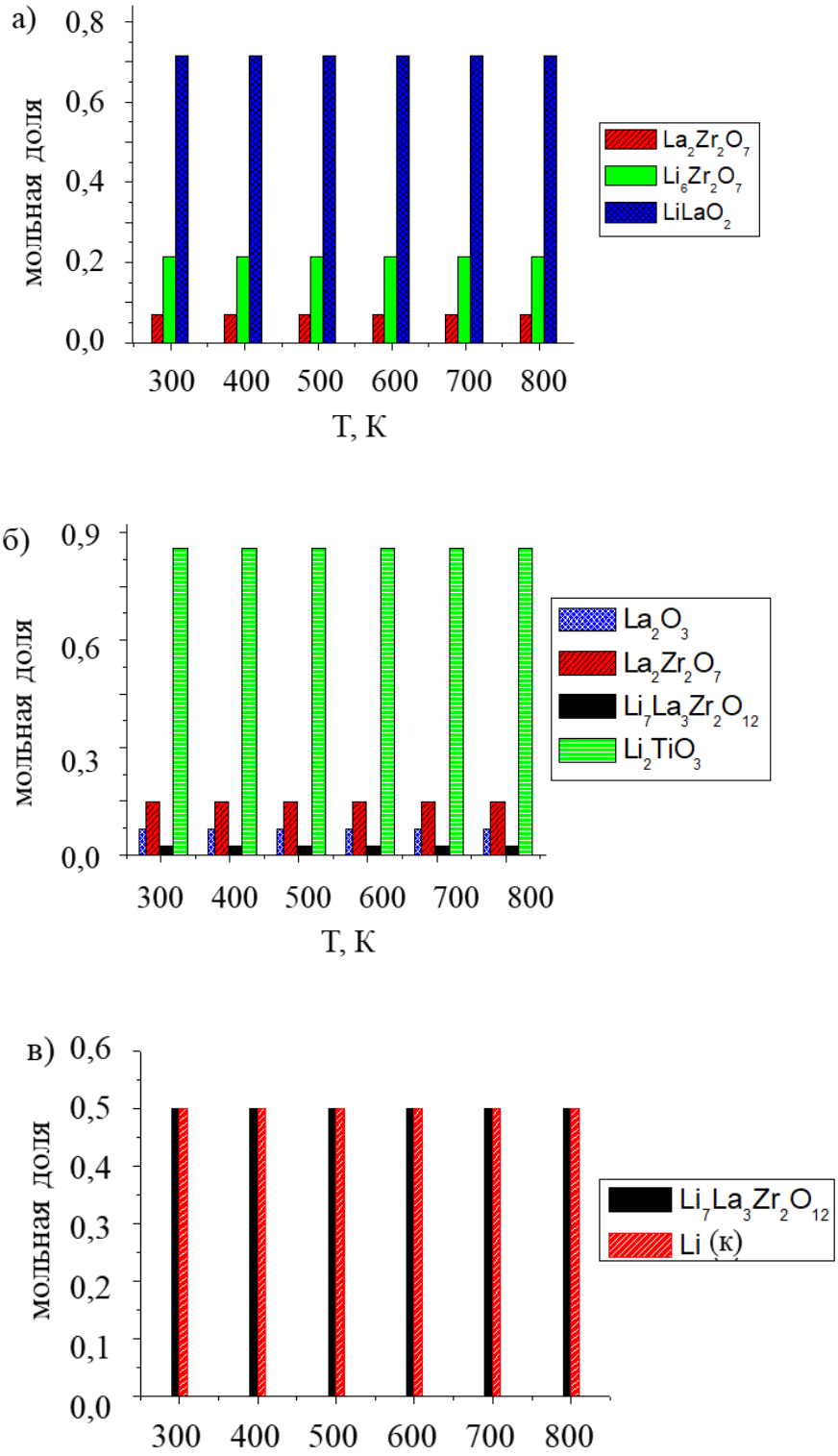


Рисунок 5.7. Равновесные концентрации соединений в системе Li:La:Zr:O = 7:3:2:12 (а), Li:La:Zr:Ti:O = 11:3:2:5:24 (б) и Li:La:Zr:O = 8:3:2:12 (в) при разных температурах. к - конденсированное состояние. Вещества, включенные в моделирование, перечислены в таблице 2.1, их термодинамические данные приведены в Приложении А (таблицы А1 и А2)

Проведено термодинамическое моделирование LLZ с In (рисунок 5.8а) и Li-In сплавом (рисунок 5.8б), показавшее отсутствие взаимодействия в исследуемых системах. Это говорит о перспективности использования в полностью твердотельных литиевых источниках тока анодов на основе Li-In сплавов.

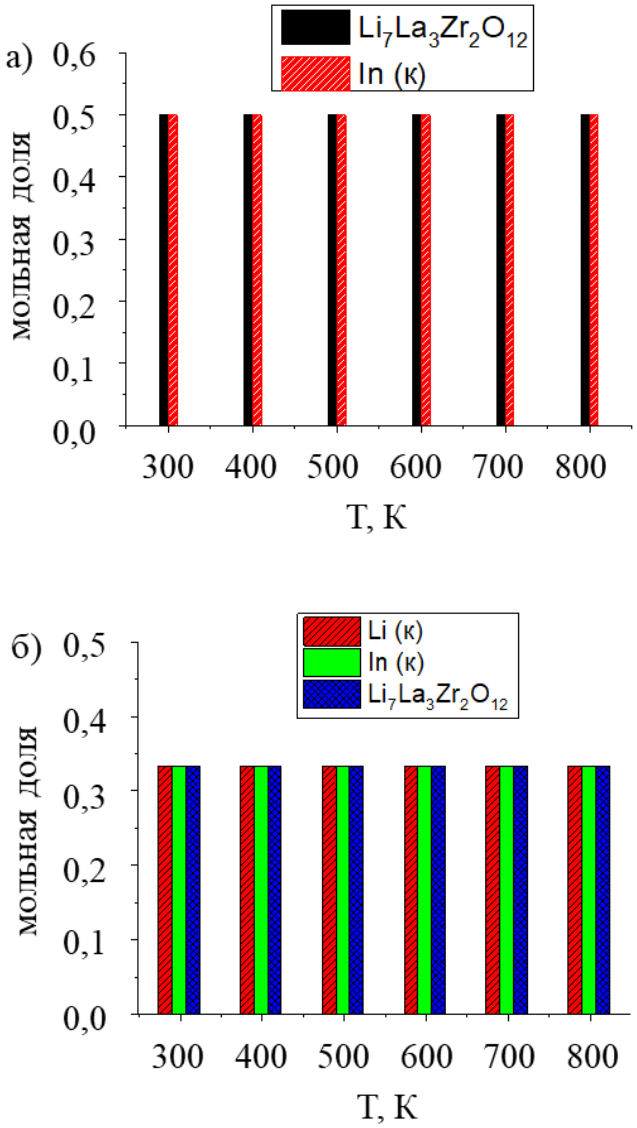


Рисунок 5.8. Равновесные концентрации соединений в системах Li:La:Zr:O:In = 7:3:2:12:1 (а) и Li:La:Zr:O:In = 8:3:2:12:1 (б) при разных температурах

5.2.3 Устойчивость в контакте с катодными материалами

В представленном разделе рассмотрено поведение $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в контакте с катодными материалами ($LiCoO_2$, $LiFePO_4$ и $LiMn_2O_4$) в интервале температур 298–800 К. Согласно термодинамическому моделированию (рисунок 5.9), при

температуре 298 K LLZ находится в термодинамическом равновесии с $LiCoO_2$ и продуктом их взаимодействия La_2CoO_4. С повышением температуры равновесие смещается и $LiCoO_2$ полностью исчезает, а весь кобальт переходит в La_2CoO_4. Следует отметить, что степень окисления кобальта имеет тенденцию к снижению с температурой от $LiCoO_2$ (Co^{3+}) к La_2CoO_4 (Co^{2+}). В ряде исследований [195-197] твердые электролиты на основе LLZ показали хорошую термическую стабильность в контакте с $LiCoO_2$ до температур 973–1173 K. Однако образование тонкого слоя La_2CoO_4 (~50 нм) на границе LLZ | $LiCoO_2$ наблюдалось в электрохимической ячейке, собранной в работе [325]; эти данные согласуются с результатами проведенного моделирования.

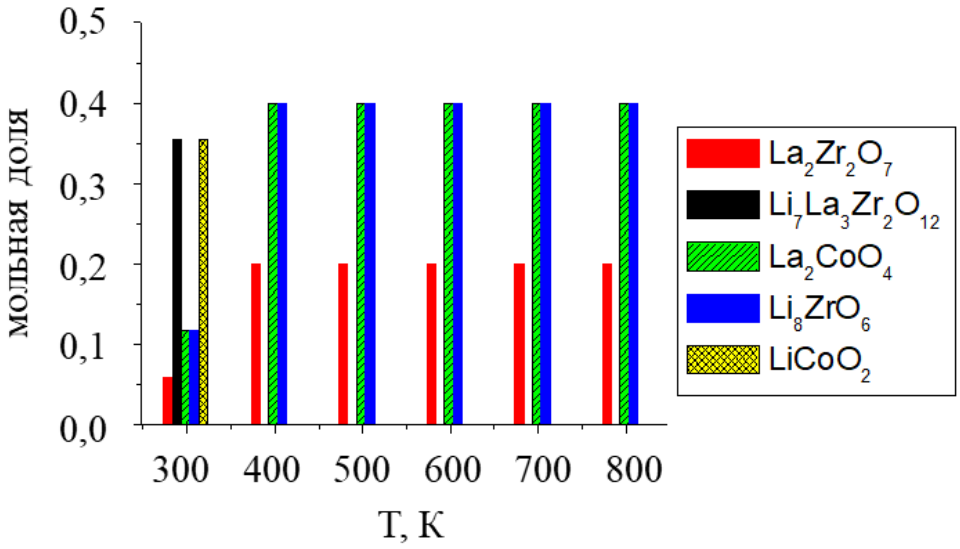


Рисунок 5.9. Равновесные концентрации соединений в системе Li:La:Zr:Co:O = 8:3:2:1:14 при разных температурах

В системе с $LiMn_2O_4$ при 298 K наблюдалось присутствие только заданных фаз. Однако увеличение температуры привело к взаимодействию твердого электролита с катодным материалом и образованию примесных фаз $LaMnO_3$, Li_8ZrO_6, $Li_4Mn_5O_{12}$ и $La_2Zr_2O_7$ (рисунок 5.10a). Согласно представленным в литературе экспериментальным данным, твердый электролит LLZ устойчив в контакте с $LiMn_2O_4$ вплоть до 673 [195] или 873 K [197].

Моделирование термического поведения чистого $LiFePO_4$ в атмосфере аргона показало, что Fe^{+2} склонен к диспропорционированию на Fe и Fe_3O_4 в равновесных условиях (рисунок 5.10б). Согласно представленным на рисунке 5.10б данным катодный материал $LiFePO_4$ является нестабильной фазой при нагреве и распадается на Fe, Fe_3O_4, $Fe_2P_2O_7$ и $Li_4P_2O_7$. Возможным объяснением подобного результата может являться низкое парциальное давление кислорода в моделируемой системе (использовался чистый аргон). В реальных условиях всегда присутствует некоторое количество кислорода, и образование металлического железа маловероятно. Таким образом, мы исключили образование железа при дальнейшем моделировании. При моделировании взаимодействия твердого электролита с феррофосфатом лития становится очевидным, что литий стремится к образованию с фосфором наиболее устойчивого соединения $Li_4P_2O_7$, где соотношение Li : P равно 2 : 1. Это приводит к «выдавливанию» лития из $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ фосфатом и, следовательно, к распаду остальных фаз (рисунок 5.10в). Согласно расчетам DFT [199], LLZ взаимодействует с $LiFePO_4$ с образованием фаз Li_3PO_4, $La_2Zr_2O_7$, La_3FeO_6 и $LiFeO_2$. Однако в работе [197] показано, что, нагрев $Li_{6,25}Al_{0,25}La_3Zr_2O_{12}$ с этим катодным материалом до 673 К не приводит к образованию продуктов взаимодействия по данным РФА. Следует отметить, что при смешивании твердых электролитов на основе LLZ с исследуемым катодным материалом и дальнейшем нагреве, как это было сделано в [194-198], для прохождения химической реакции могло просто пройти слишком мало времени (равновесие не достигалось) или продукты реакции образовывались в небольшом количестве и не могли быть обнаружены РФА.

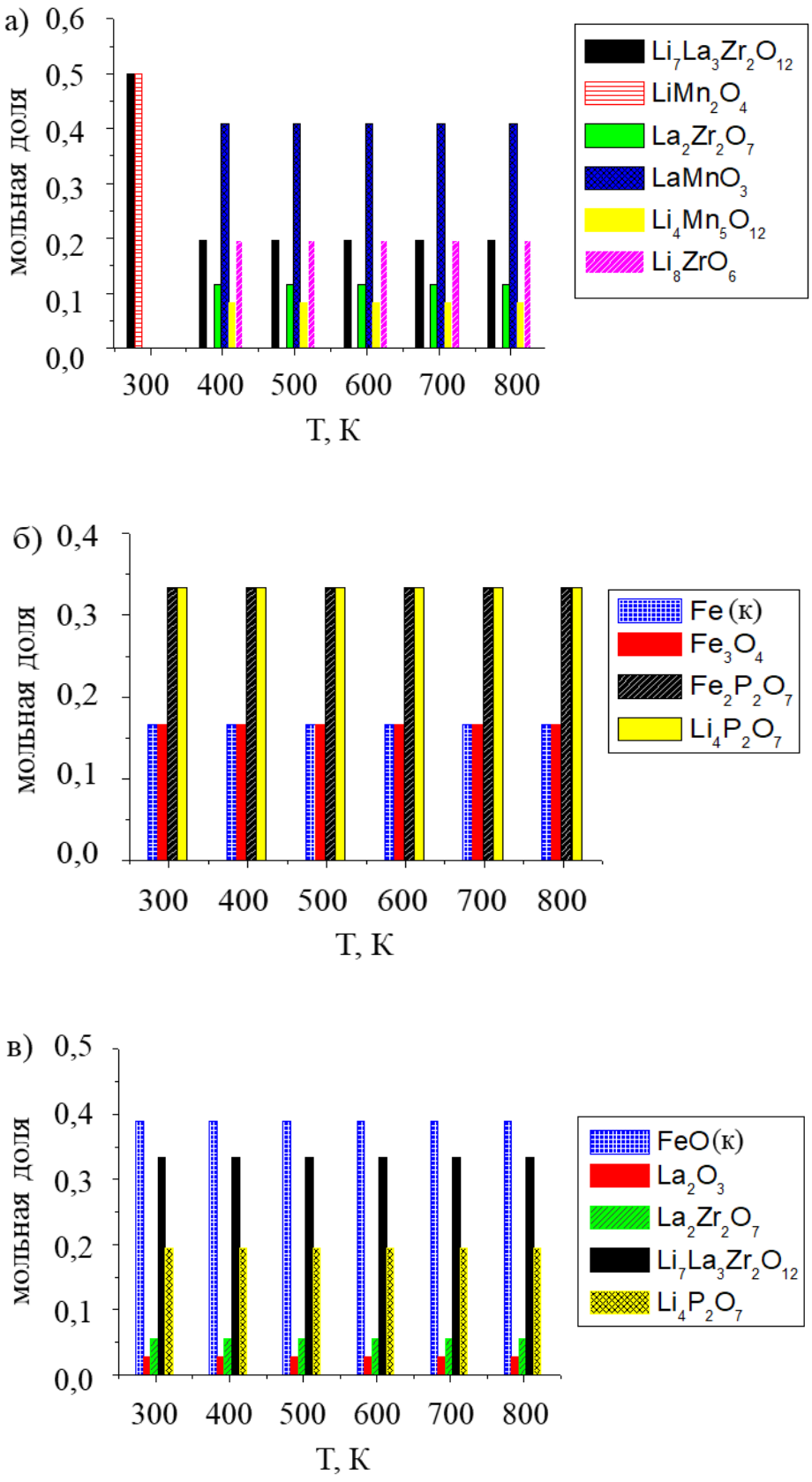


Рисунок 5.9. Равновесные концентрации веществ в системе Li:La:Zr:Mn:O = 8:3:2:2:16 (а), Li:Fe:P:O = 1:1:1:4 (б) и Li:La:Zr:Fe:P:O = 8:3:2:1:1:16 (в) при разных температурах

Таким образом, можно полагать, что из исследованных катодных материалов только $LiMn_2O_4$ устойчив в контакте с твердым электролитом $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, однако лишь при комнатной температуре. В работе [12] было показано, что проблема взаимодействия LLZ с $LiCoO_2$ может быть успешно решена путем нанесения на $LiCoO_2$ защитного слоя с использованием электрон-изолирующих и литий-проводящих оксидных материалов, таких как $LiNbO_3$, или Li_3BO_3. Возможно, эту стратегию можно применить и при использовании других катодных материалов ($LiFePO_4$ и $LiMn_2O_4$). Дополнительным результатом моделирования является тот факт, что только манганит лития является термодинамически стабильной фазой при комнатной температуре, тогда как остальные рассмотренные материалы электродов являются метастабильными и должны самопроизвольно разлагаться в условиях термодинамического равновесия.

5.2.4 Устойчивость в контакте с компонентами окружающей среды

В ходе работы также было проведено термодинамическое моделирование возможности взаимодействия $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с H_2O, CO_2 и смесью газов (H_2O, CO_2 и O_2). В воздухе также содержится азот, однако молекула азота содержит прочную тройную связь. В большинстве случаев азот ведет себя как инертный газ, реагируя лишь с металлическим литием, поэтому он не был включен в термодинамическое моделирование. Согласно литературным данным [129, 132], $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ имеет тенденцию к образованию гидроксидов и карбонатов:

$$2\ Li_7La_3Zr_2O_{12} + 7\ H_2O \rightarrow 14\ LiOH + 3\ La_2O_3 + 4\ ZrO_2 \qquad (5.31)$$

$$2\ Li_7La_3Zr_2O_{12} + 7\ CO_2 \rightarrow 7\ Li_2CO_3 + 3\ La_2O_3 + 4\ ZrO_2 \qquad (5.32)$$

Из рисунка 5.11а видно, что твердый электролит взаимодействует с водой с образованием LiOH, La_2O_3 и $La_2Zr_2O_7$. Количество продуктов реакции уменьшается с повышением температуры, что связано с испарением воды. Полученные данные термодинамического моделирования хорошо согласуются с литературными данными.

Образование Li_2CO_3 и $La_2Zr_2O_7$ установлено при термодинамическом моделировании взаимодействия LLZ с CO_2 (рисунок 5.11б). Видно, что углекислый

газ предпочитает образовывать преимущественно карбонат лития, а не лантана. Следует отметить, что, согласно литературным данным [12], цирконат лантана является одной из основных примесей, образующихся после частичного испарения оксида лития из основного соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Появление примеси LiOH не наблюдается при моделировании устойчивости LLZ к воздуху, на рисунке 5.11в. Очевидно, что в случае одновременного присутствия CO_2 и H_2O литий предпочитает образовывать карбонатную фазу, а не гидроксид лития. В качестве продуктов взаимодействия присутствуют Li_2CO_3, $La_2Zr_2O_7$, $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, а также следовые количества Li_8ZrO_6. Стоит отметить, что согласно литературным данным [129], при взаимодействии твердых электролитов на основе LLZ с компонентами воздуха изначально водяной пар будет адсорбироваться на поверхности керамических зерен, что приведет к обмену Li^+/H^+ с образованием слоя $LiOH \cdot H_2O$. Данное соединение является промежуточным продуктом и прекурсором для реакции с CO_2, приводящей к образованию на поверхности Li_2CO_3. Образованный слой Li_2CO_3 препятствует дальнейшему протеканию химической реакции, являясь защитным барьером для дальнейшей реакции.

Таким образом, согласно данным термодинамического моделирования, LLZ нестабилен в контакте ни с H_2O, ни с CO_2. Кроме того, циклирование электрохимических ячеек с литиевым электродом и твердым электролитом, содержащим карбонат лития, может привести к короткому замыканию за счет образования карбида лития [326]. Образование карбоната лития при хранении твердого электролита LLZ на воздухе обсуждалось во многих исследованиях [129, 132], т. е. результаты термодинамического моделирования согласуются с экспериментально наблюдаемыми данными.

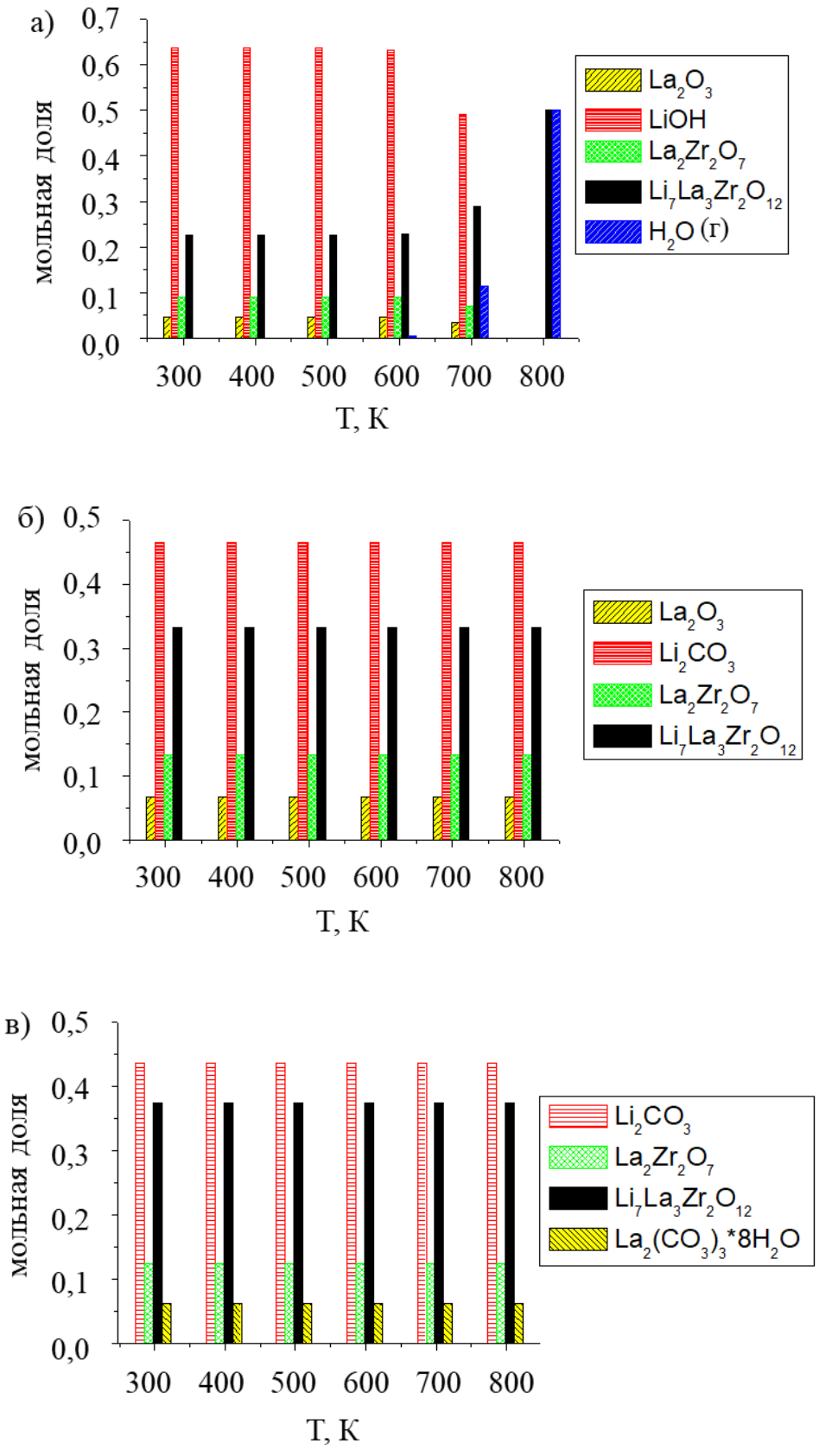


Рисунок 5.11. Равновесные концентрации веществ в системе Li:La:Zr:H:O = 7:3:2:2:13 (а), Li:La:Zr:C:O = 7:3:2:1:14 (б) и Li:La:Zr:H:C:O = 7:3:2:2:1:17 (в) при разных температурах. г – означает газообразное состояние

Устойчивость образцов $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ к CO_2 и H_2O также изучалась экспериментально. Микрофотографии поверхностей твердого электролита после выдержки на воздухе и в воде в сравнении с исходной представлены на рисунке 5.12а-в. Керамика после выдержки в атмосфере воздуха имеет схожую с исходным образцом морфологию, тогда как образец, выдержанный в воде, теряет однородную структуру, и наблюдается некоторое разрастание/слияние керамических зерен. Возможно, это связано с частичным растворением лития с поверхности образца и образованием гидроксида лития (как было предсказано с помощью проведенного термодинамического моделирования). С помощью масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (см. разд. 2.2.4) было установлено, что содержание лития в пробе дистиллированной воды, контактировавшей с таблеткой в течение 30 дней, составило 1,25 г/л. Зная массу образца и объем воды, можно рассчитать процентное содержание лития, перешедшего из образца в раствор. Оно составило ~ 8 масс.% от количества лития, изначально содержавшегося в образце.

После выдержки образцов на воздухе и в воде было измерено их сопротивление. Годограф импеданса при комнатной температуре можно разделить на две полуокружности, отвечающие за объемное и зернограничное сопротивление LLZ (рисунок 5.12 г и д). Сопротивление образца LLZ, находившегося на воздухе, несколько увеличивается, рисунок 5.12г. Это явление, согласно литературным данным, связано с деградацией поверхности электролита за счет образования Li_2CO_3 [132] и подтверждается результатами проведенного термодинамического моделирования. Сопротивление образца после выдержки в воде возрастает более значительно (рисунок 5.12д), что может быть связано с обеденением твердого электролита по литию за счет его взаимодействия с водой.

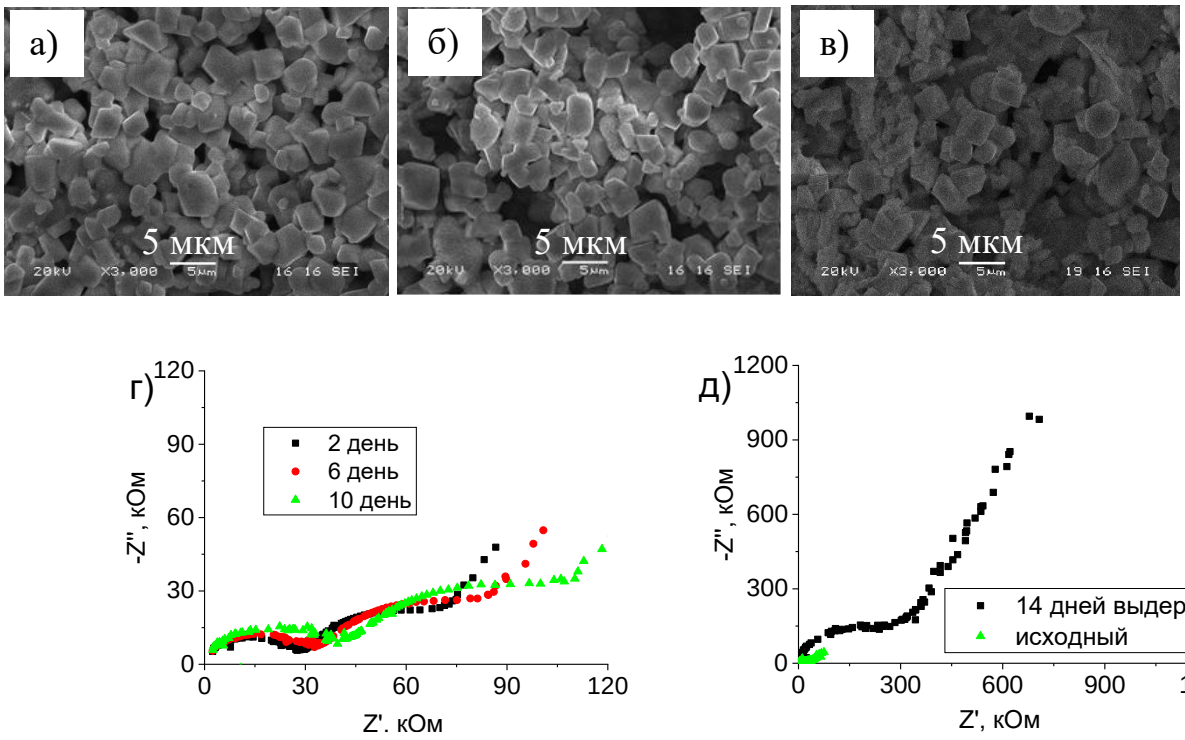


Рисунок 5.12. Микрофотографии поверхности твердого электролита: исходный (а), после выдержки на воздухе (б) и в воде (в). Годографы импеданса $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ после выдержки на воздухе (г) и в воде (д) при 298 К

По результатам термодинамического моделирования установлено, что твердый электролит $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ устойчив в широком диапазоне температур к металлическому литию и литий-индиевому сплаву, но неустойчив к $Li_4Ti_5O_{12}$. Он обладал высокой реакционной способностью со всеми исследованными в данной работе катодными материалами ($LiCoO_2$, $LiFePO_4$ и $LiMn_2O_4$) в интервале температур 300-800 К, за исключением $LiMn_2O_4$ при комнатной температуре. Поэтому для применения исследуемых катодных материалов в полностью твердотельных аккумуляторах с LLZ необходимо нанесение защитного слоя. Кроме того, согласно данным термодинамического моделирования, LLZ вступает в химические реакции с углекислым газом и водой с образованием карбонатов и гидроксидов лития соответственно.

Результаты термодинамического моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, в том числе литературными несмотря на то, что недостающие данные теплоемкости, приращения энтальпии и энтропии сложных

оксидов рассчитывались по аддитивному правилу Неймана-Коппа. Предлагаемая методика может быть применена для принципиальной проверки совместимости компонентов источников питания или для поиска подходящих защитных слоев. Для реализации метода необходимы тщательный поиск и проверка термодинамических данных.

5.3. Выводы по главе 5

В представленной главе установлены термодинамические параметры соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и проведено термодинамическое моделирование возможного взаимодействия LLZ с различными электродными материалами и средами в широком интервале температур. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Впервые на основе экспериментальных данных рассчитаны термодинамические характеристики $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в интервале температур 298–800 К: S=423,5-968,7 Дж/К моль, C_p=464,5-622,5 Дж/К моль, $H-H_0$=72,65-355,83 кДж/моль, $\Delta G_{обр.}$=(-6612,11)-(-5968,78) кДж/моль. Энтальпии образования соединения из оксидов и элементов рассчитаны из экспериментальных данных на основании энтальпии растворения LLZ в водном растворе HCl и составили -168.0±37.5 и -7152,6 ± 43,8 кДж/моль соответственно. Температурная зависимость теплоемкости определена с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии и показала хорошую сходимость с рассчитанными значениями по правилу Неймана-Коппа.
2. Полученные термодинамические величины были внесены в базу данных ASTRA.BAS, что позволило осуществить моделирование возможных взаимодействий твердого электролита с различными электродными материалами и средами. Согласно полученным данным твердый электролит LLZ устойчив к металлическому литию, но неустойчив к $Li_4Ti_5O_{12}$; обладает высокой реакционной способностью с катодными материалами ($LiCoO_2$, $LiFePO_4$ и $LiMn_2O_4$); реагирует с CO_2 и H_2O с образованием карбонатов и гидроксидов.

3. На основании данных термодинамического моделирования можно предложить следующие рекомендации: при сборке полностью твердотельных источников тока с LLZ и катодным материалом ($LiCoO_2$, $LiFePO_4$ или $LiMn_2O_4$), требующим термообработки полуэлемента, с целью предотвращения химического взаимодействия следует тщательно подбирать температуру отжига или наносить защитные покрытия; хранение образцов LLZ должно осуществляться в инертной атмосфере, чтобы исключить взаимодействие порошка с компонентами воздуха – CO_2 и H_2O.

4. Определенные термодинамические характеристики соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ могут быть использованы для прогнозирования устойчивости LLZ в контакте с электродными материалами и установления условий термодинамической устойчивости.

Представленные в главе 5 результаты опубликованы в работах [309, 310, 322, 323, 326-328].

Глава 6. Формирование границы кубического $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с анодными материалами

6.1. Влияние толщины буферного слоя – Al на сопротивление границы $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с литиевым анодом

В литературном обзоре (раздел 1.2) для решения проблема высокого сопротивления на границе Li анод | твердый электролит за счет повышения смачиваемости керамики на основе LLZ металлическим литием был предложен переход к композиционным электролитам на основе кубического LLZ.

В 4 главе были разработаны твердые электролиты кубической модификации на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. С твердым электролитам состава $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ (LLZNbAl) были собраны симметричные ячейки с металлическим литием, их сопротивление при комнатной температуре было измерено с помощью ЭИС. На рисунке 6.1а приведен типичный годограф импеданса симметричной ячейки, представляющий собой одну полуокружность. Сопротивление симметричной ячейки определяли по пересечению полуокружности с осью реальных сопротивлений. Сопротивление симметричной ячейки существенно не меняется в течение 13 дней. Полное сопротивление ячейки представляет собой сумму сопротивления электролита и сопротивлений на границе раздела электродов и твердого электролита. Сопротивление твердого электролита диаметром 8 мм и толщиной 0,8 мм составляет ~500 Ом при комнатной температуре. Для расчета сопротивления на границе Li|твердый электролит из сопротивления симметричных ячеек вычитали сопротивление электролита. Приведенное к площади электрода сопротивление на границе Li|LLZNbAl составило ~147 кОм $см^2$ при комнатной температуре. Таким образом, можно сделать вывод, что высокие значения сопротивления симметричных ячеек обусловлены именно сопротивлением на границе между твердым электролитом и металлическим литием. Данное явление связано с плохой смачиваемостью литием LLZ, допированного ниобием и алюминием и, как следствие, точечным контактом на границе двух фаз, широко обсуждаемым в литературе [12, 207, 235].

Были собраны симметричные ячейки с литиевыми электродами и композиционным электролитом на основе LLZ, допированным алюминием, с добавлением 1 масс.% стекла LYS; на рисунке 6.1б представлен годограф импеданса для данной симметричной ячейки. Сопротивление на границе Li | композиционный электролит имеет более низкие значения по сравнению с кубическим LLZ и составило ~37 кОм см^2. Несмотря на положительный эффект от перехода к композиционному электролиту, значения на границе Li | твердый электролит остаются достаточно высокими.

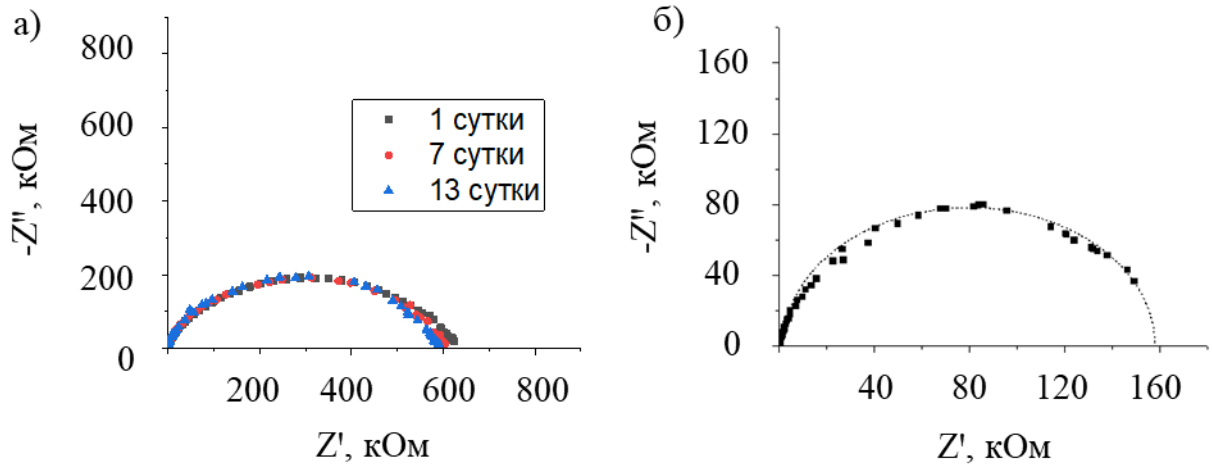


Рисунок 6.1. Годографы импеданса симметричных ячеек Li| $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ |Li (а) и Li| $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS |Li (б) при 25 °C

Твердый электролит $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ (глава 4) обладает высокими значениями плотности и литий-ионной проводимости керамической мембраны, однако показал плохую смачиваемость металлическим литием, что привело к высоким значениям сопротивления в симметричных ячейках, рисунок 6.1а. С целью снижения сопротивления на границе было изучено влияние толщины металлического алюминия (10, 30, 50, 100 и 150 нм), нанесенного с помощью вакуумного напыления, на сопротивление анодной границы с твердым электролитом семейства LLZ [329]. С помощью КР спектроскопии и РЭМ

установлено, что напыленный слой представляет собой Al и его толщина близка к задаваемой (рисунок 6.2).

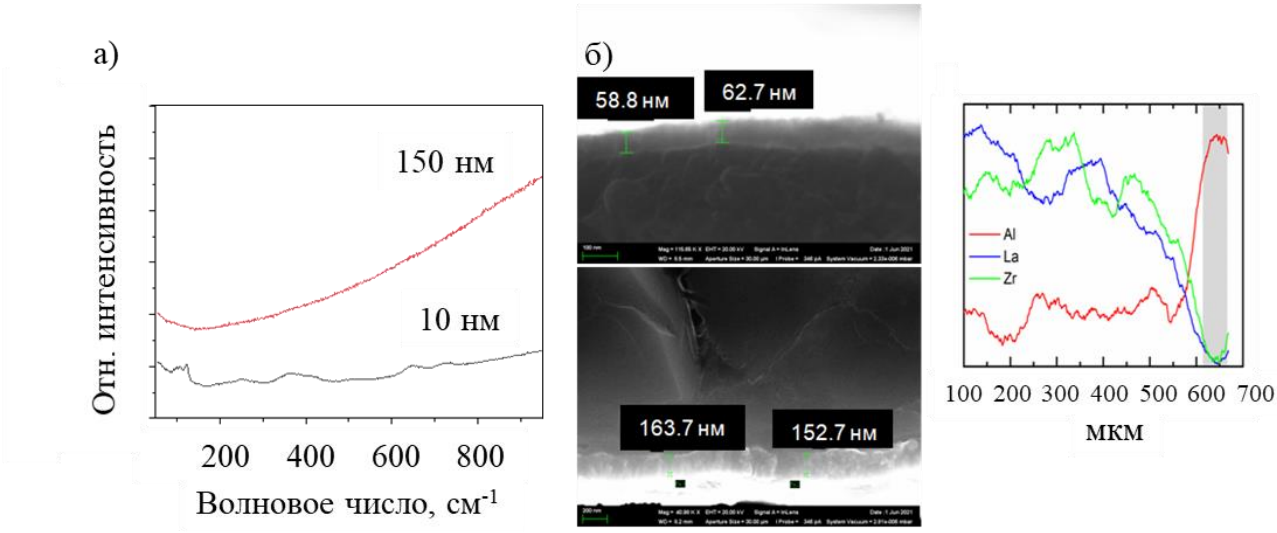


Рисунок 6.2. КР спектры поверхности (а) и РЭМ сколов (б) твердого электролита $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ с различной толщиной напыленного Al

Симметричные ячейки $Li|Al|Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}|Al|Li$ подвергали термообработке при температуре 200 °C в течение 1 ч. Повышение температуры до 200 °C (температура плавления Li ~180 °C) приводит к существенному снижению сопротивления симметричных ячеек. Годограф импеданса при температуре 200 °C представляет собой фрагмент полуокружности и импеданс Варбурга, рисунок 6.3а. Сопротивление симметричных ячеек $Li|Al|Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}|Al|Li$ с промежуточным слоем Al толщиной 50 и 150 нм составили ~20 и 10 Ом, соответственно (рисунки 6.3б). Снижение сопротивления в первые дни связано с формированием границы между твердым электролитом и анодом. Видно, что симметричным ячейкам с меньшей толщиной слоя Al требуется больше времени для достижения стабильных значений сопротивления. Сопротивление твердого электролита диаметром 8 мм и толщиной 0,8 мм составляет ~2 Ом при температуре 200 °C. Рассчитанное сопротивление на модифицированной границе между анодом и твердым электролитом составило 6,8 и 1,1 Ом $см^2$ при 10 и 150 нм Al соответственно.

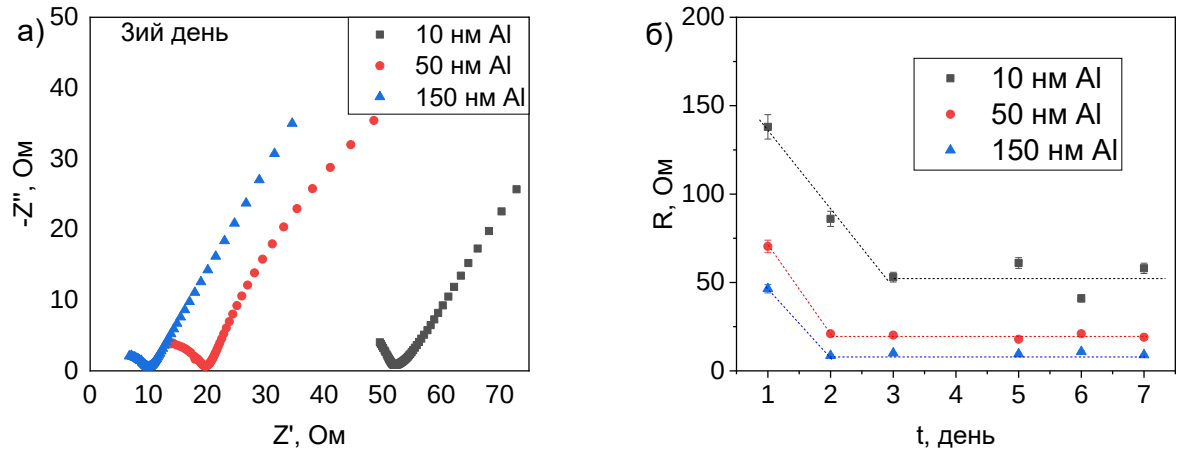


Рисунок 6.3. Годографы импеданса (а) и изменение сопротивления (б) симметричных ячеек Li|Al| $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$|Al|Li в течение 7 дней при температуре 200 °C

Проведено гальваностатическое циклирование симметричной ячейки с напылением 150 нм Al при подаваемом токе в ±100 мкА. Увеличения напряжения со временем не происходило, что свидетельствует о стабильности работы исследуемой ячейки во времени, рисунок 6.4б. В течение первых 14 ч наблюдаются различные отклонения от среднего значения напряжения. С увеличением времени прохождения тока наблюдается более стабильная работа ячейки при меньшем отклонении напряжения от средних значений. Стоит отметить, что нестабильное поведение может быть связано с процессами формирования границы между анодом и твердым электролитом.

После гальваностатического циклирования симметричные ячейки были разобраны в перчаточном боксе с атмосферой аргона; при этом отмечено, что литиевый анод сохранял металлический блеск, деградации твердого электролита на сколе Li|$Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$|Li симметричной ячейки, модифицированной промежуточным слоем алюминия, не наблюдалось. С помощью РФА и КР-спектроскопии установлено, что фазовый состав поверхности твердого электролита после проведенных экспериментов не изменяется, рисунок 6.5. Образования алюмината лития и оксида алюминия не обнаружено. Однако известно, что Al, как и Sn, покрыт ультратонким слоем оксида [178], что при

взаимодействии с литием должно приводить к образованию промежуточного слоя, представляющего собой двойной оксид – алюминат лития. В работе X. Han et al. [165] было установлено, что промежуточный слой Al_2O_3 при взаимодействии с литием образует на границе литий-проводящую фазу ($Li_2Al_4O_7$). Следовательно, можно предположить, что напыленный слой алюминия образует ультратонкий слой алюмината лития, а оставшийся алюминий – сплав с литием, при этом доля алюминия в данном сплаве составляет лишь доли процента, и Al выполняет функцию обеспечения плотного контакта между электролитом и анодом. Таким образом, учитывая особенность алюминия покрываться тонкой оксидной пленкой, можно предположить, что на границе между литием и литий-алюминиевым сплавом возможно прослойка алюмината лития, положительный эффект от которого был описан в [165].

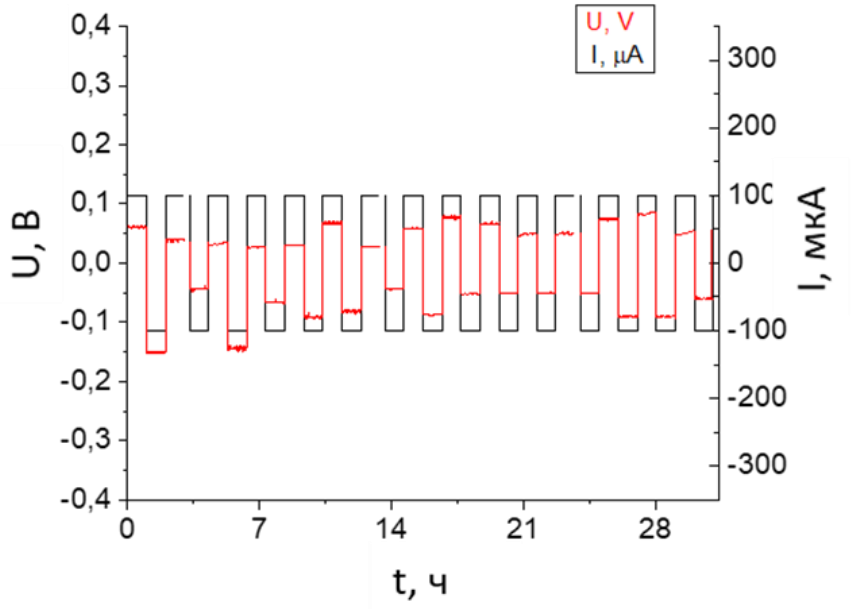


Рисунок 6.4. Гальваностатическое циклирование ячейки Li | Al | $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ | Al | Li с напылением 150 нм Al при температуре 200 °C и подаваемом токе в ±100 мкА

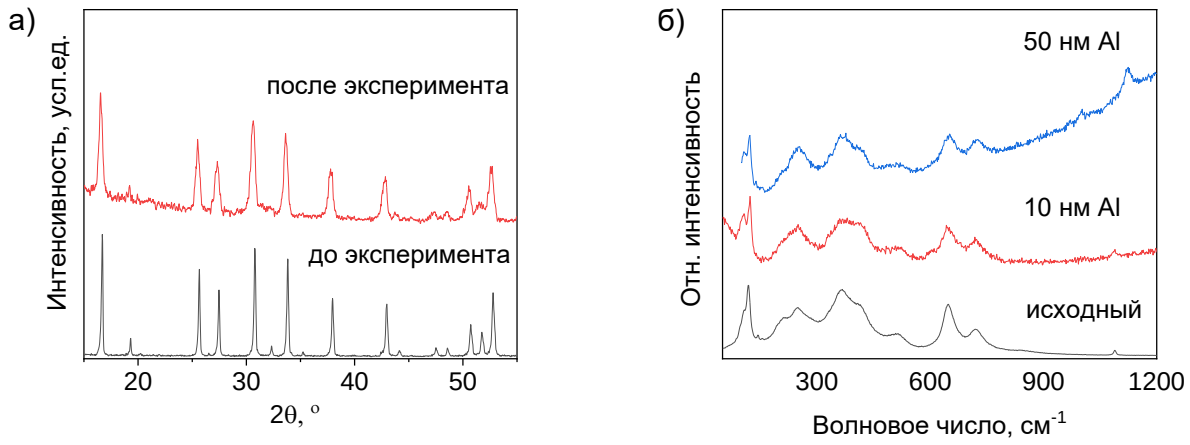


Рисунок 6.5. Дифрактограммы (а) и КР-спектры (б) поверхности твердого электролита $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ после разбора симметричной ячейки

При напылении Al толщиной менее 100 нм на микрофотографиях сколов симметричных ячеек Li | Al | $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$| Al | Li на границе между анодом и твердым электролитом присутствуют поры (пустоты), рисунки 6.6 и 6.7. Напыление Al толщиной 100 и 150 нм приводит к образованию плотного контакта, рисунок 6.8. Согласно картам распределения элементов циркония, алюминия и кислорода в сколе образца (рисунок 6.9) цирконий и алюминий равномерно распределены в твердом электролите, образования дополнительных фаз, обогащенных алюминием, на границе между литием и твердым электролитом не обнаружено. Исходя из данных локального микроанализа можно отметить, что химический состав керамики $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ в объеме и на границе с литиевым анодом после проведенных электрохимических измерений не отличается. Осажденный слой полностью прореагировал с литием, атомы алюминия равномерно распределены в Li, рисунок 6.9.

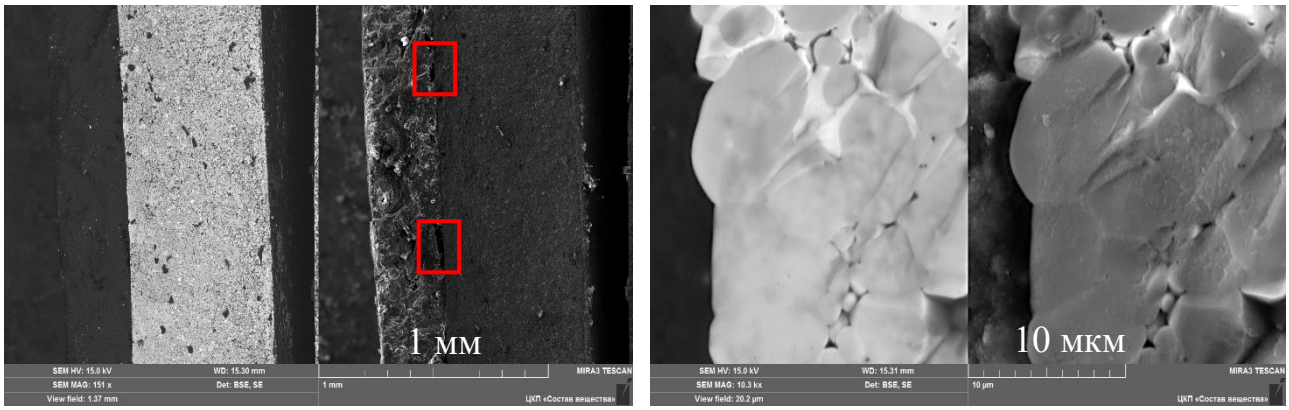


Рисунок 6.6. Микрофотографии скола симметричной ячейки Li | Al | $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$| Al | Li с толщиной напыленного слоя Al 30 нм

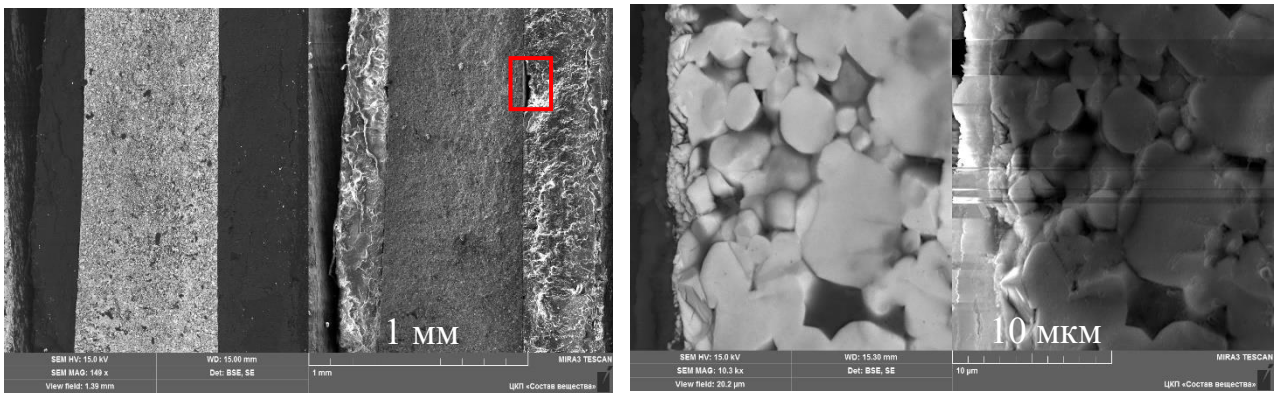


Рисунок 6.7. Микрофотографии скола симметричной ячейки Li | Al | $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$| Al | Li с толщиной напыленного слоя Al 50 нм

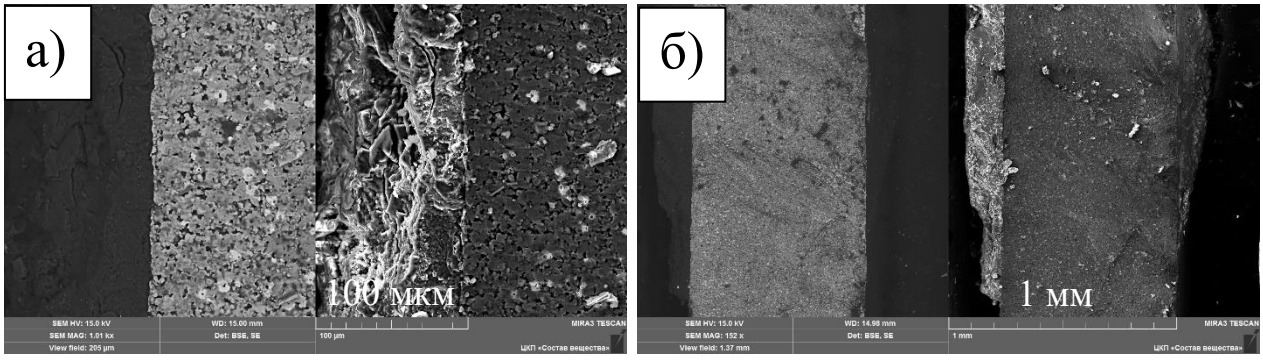


Рисунок 6.8. Микрофотографии скола симметричной ячейки Li | Al | $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$| Al | Li с толщиной напыленного слоя Al 100 (а) и 150 нм (б)

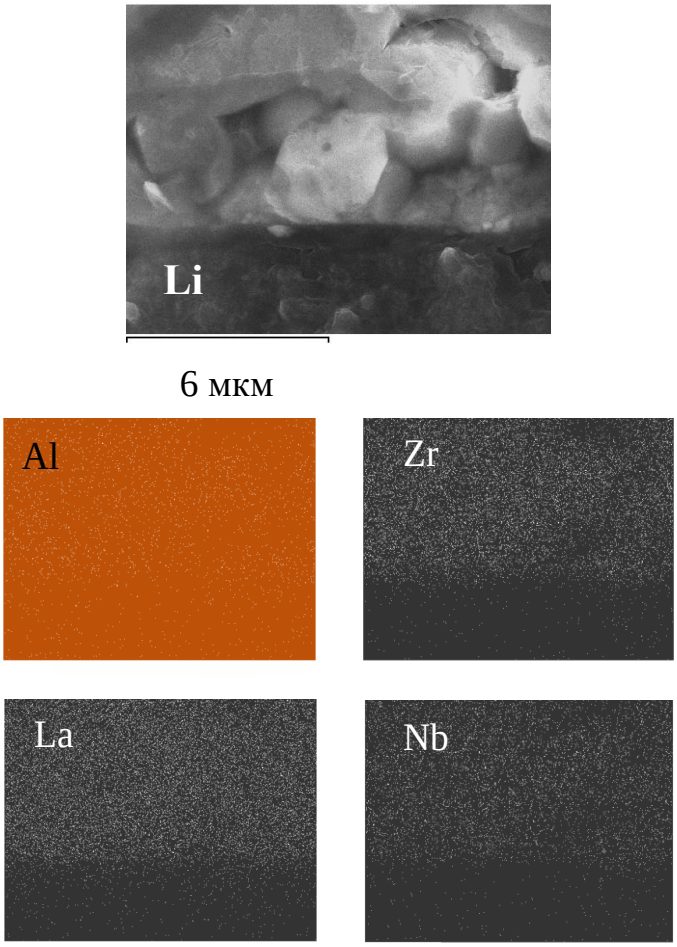


Рисунок 6.9. Микрофотографии скола симметричной ячейки Li | Al | $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ | Al | Li с толщиной напыленного слоя Al 150 нм и карты распределения по элементам

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что напыление алюминия на поверхность твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ приводит к обеспечению плотного контакта между керамикой и металлическим литием и, как следствие, значительному снижению сопротивления на границе между анодом и электролитом. Напыление менее 100 нм буферного слоя не приводило к равномерному покрытию керамики $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ алюминием, поэтому исследуемая ячейка нуждалась в более длительной разработке для обеспечения необходимого контакта между электролитом и анодом, по сравнению с напылением 100-150 нм. Нанесение более 100 нм Al позволяет создать плотный

контакт между $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ и Li, снизить сопротивление на границе, а также обеспечить быстрое формирование стабильного интерфейса. Таким образом, можно сделать вывод, что для формирования границы между литием и твердым электролитом на основе LLZ необходимо напыление промежуточного слоя металла толщиной не менее 100 нм, способного образовывать с литием сплав. Определенный в ходе исследования способ оптимизации границы между твердым электролитом на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и литиевым анодом может быть в дальнейшем использован для создания низко- и среднетемпературных полностью твердотельных литиевых источников тока.

6.2. Влияние состава литий-индиевого анода на сопротивление границы с $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

6.2.1. Li-In сплав с низким содержанием Li

С целью оптимизации границы анод | твердый электролит был рассмотрен переход от металлического лития к литий-индиевому сплаву и проведены исследования по влиянию его состава и способа получения на сопротивление на границе анод | твердый электролит.

Получение Li-In сплава с низким содержанием лития (10 и 18 ат.% Li) проводили методом переплавки [330, 331]. При попытке получить сплав с более высоким содержанием лития, представленная методика оказалась непригодна вследствие окисления лития. Дифрактограммы полученных сплавов близки к металлическому индию согласно данным РФА (рисунок 6.10). При увеличении доли вводимого лития наблюдается перераспределение интенсивности пиков, что свидетельствует о некотором изменении состава сплава. Согласно картам распределения элементов индий распределен в сплавах с различным содержанием лития равномерно (рисунок 6.11). Отсутствие обедненных и обогащенных областей по индию свидетельствует об образовании однородного сплава, без каких-либо примесей.

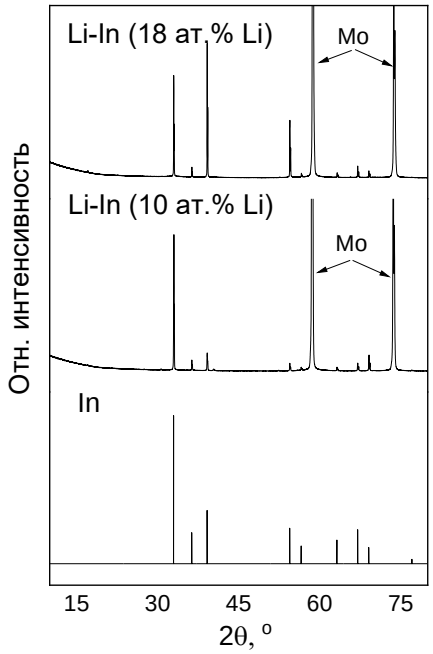


Рисунок 6.10. Дифрактограммы Li-In сплава с 10 и 18 ат.% Li

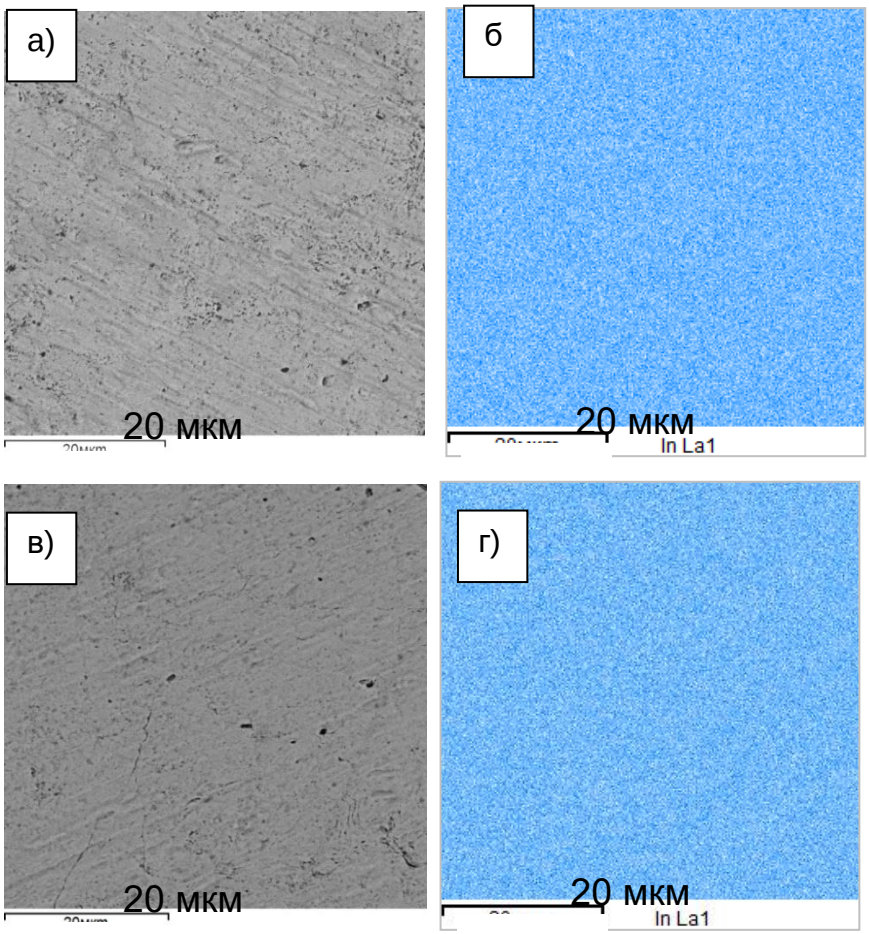


Рисунок 6.11. Микрофотографии поверхности In-Li сплава с 10 (а) и 18 ат.% Li (б) и карта распределения индия в полученных сплавах (в, г)

На рисунке 6.12 представлена карта топологии и распределение модулей упругости поверхности сплава Li-In (18 ат.% Li). Согласно топологическим картам, Li-In фольга обладает шероховатостью до 500 нм. Фольги из сплавов имели высокую пластичность и хорошую адгезию к молибденовой подложке и цилиндру из нержавеющей стали при прокатке.

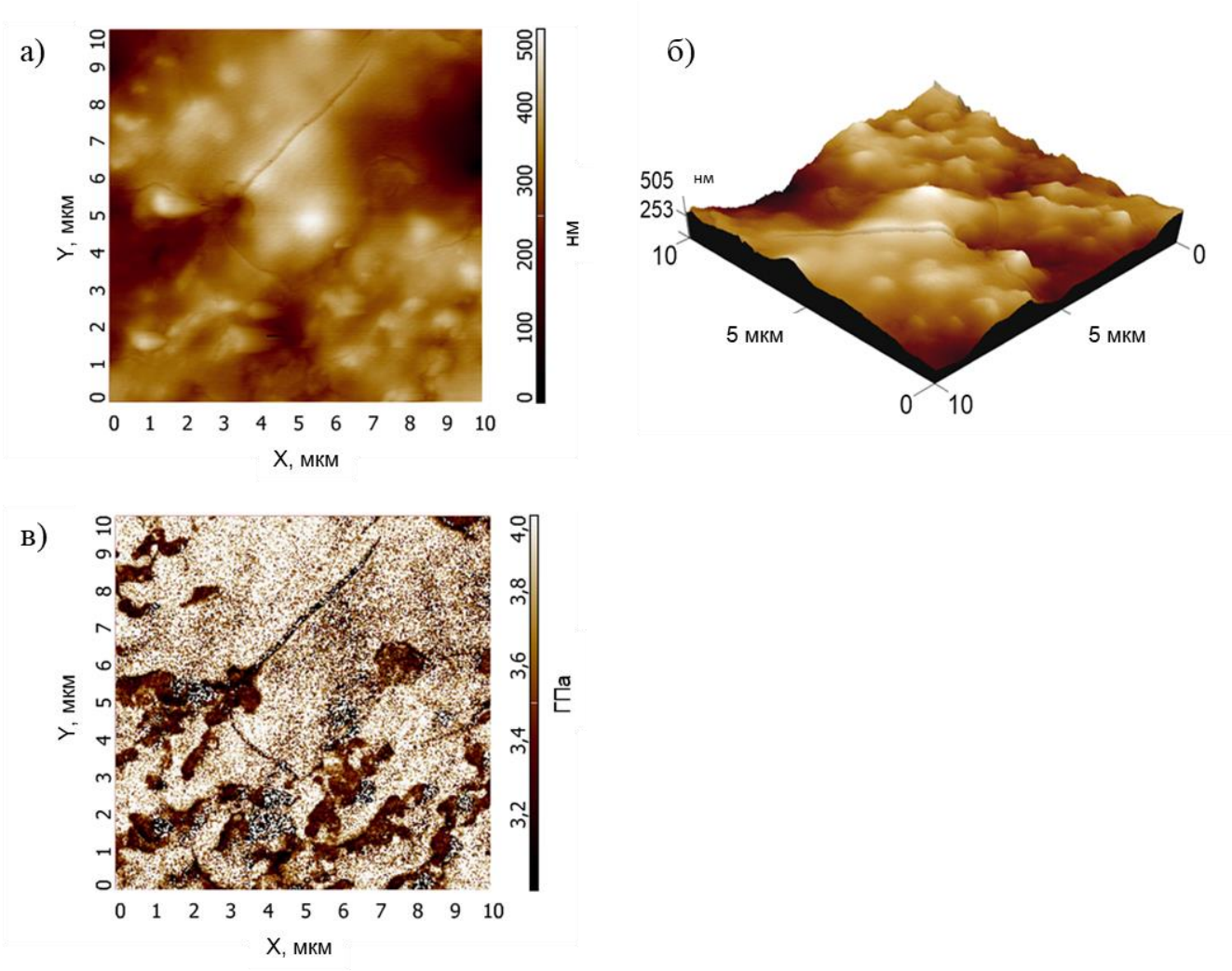


Рисунок 6.12. Топологическая карта (а и б) и распределение модулей упругости (в) в сплаве In-Li (18 ат.% Li)

На картах распределения модуля упругости (рисунок 6.12в) наблюдается наличие двух четко разделенных областей. Доминирующей является непрерывная матрица, характеризующаяся значением модуля Юнга 3,5 – 4,0 ГПа. Малая фаза представляет собой хаотически распределенные области размером 0,5–3,0 мкм, характеризующиеся значениями модуля Юнга 3,0–3,2 ГПа. Металлический литий

обладает модулем упругости ~5,0 ГПа, индий — ~11,0 ГПа [332]. Это означает, что ни одна область не представляет собой чистые металлические включения, полученные сплавы представляют собой бинарные системы и обе фазы представляют собой соединения.

Согласно фазовой диаграмме, системы Li-In в области с высоким содержанием индия присутствует нескольких стабильных фаз, рисунок 6.13 [333]. При температуре ниже 158,7 ℃ составы с 10 или 18 ат.% Li представляют смесь α- и β-фаз. Область твердого раствора Li-In с высоким содержанием индия очень узкая, расчетное значение максимального содержания лития, растворенного в металлическом индии, составляет 1,5 ат.%, а твердый раствор обозначается как α-фаза. Другая фаза представляет собой соединение LiIn с ~47 ат.% Li (β-фаза) и имеет структуру близкую к исходному In с отклонениями параметров решетки не более 0,03 Å. Таким образом, полученные сплавы представляют собой двухфазную систему α- и β-фаз. Содержание фаз было оценено по уравнению (6.1):

$$n \cdot A + (100 - n) \cdot B = X(AB{:}\,\chi_1\,, (100 - \chi_1\,)) + (1 - X) \cdot (AB{:}\,\chi_2\,, (100 - \chi_2\,))$$

$$X = \frac{n - \chi_2}{\chi_1 - \chi_2},$$

(6.1)

где X — молярная доля первой фазы бинарной системы AB, состоящей из двух исходных атомов A и B;

n – мольный процент содержания A в исходной смеси (A+B);

χ_1 – мольный процент содержания A в составе первой фазы после диспропорции;

χ_2 – мольный процент содержания A во второй фазе после диспропорции.

Согласно полученным данным, образцы Li-In сплава с содержанием 18 ат.% Li и 82 ат.% In состоят из 64 мол.% твердого раствора (α-фазы) и 36 мол.% β-фазы LiIn. Образцы сплава Li-In с содержанием 10 ат.% Li и 90 ат.% In состоят из 81 мол.% твердого раствора (α-фазы) и 19 мол.% β-фазы LiIn. Реальное содержание данных фаз в сплаве может незначительно отклоняться от расчетных значений из-за потерь лития в процессе приготовления. На дифрактограммах отсутствуют пики оксида или карбоната лития (рисунок 6.10). Таким образом, сплав представляет

собой включения β-фазы в твердом растворе Li в In. Следует отметить, что как фаза твердого раствора, так и β-фаза, LiIn характеризуются меньшими значениями модуля упругости при комнатной температуре (~4,0 ГПа и ~3,2 ГПа соответственно), чем у чистых металлов. Это совпадает с их повышенной пластичностью, наблюдаемой при изготовлении фольг.

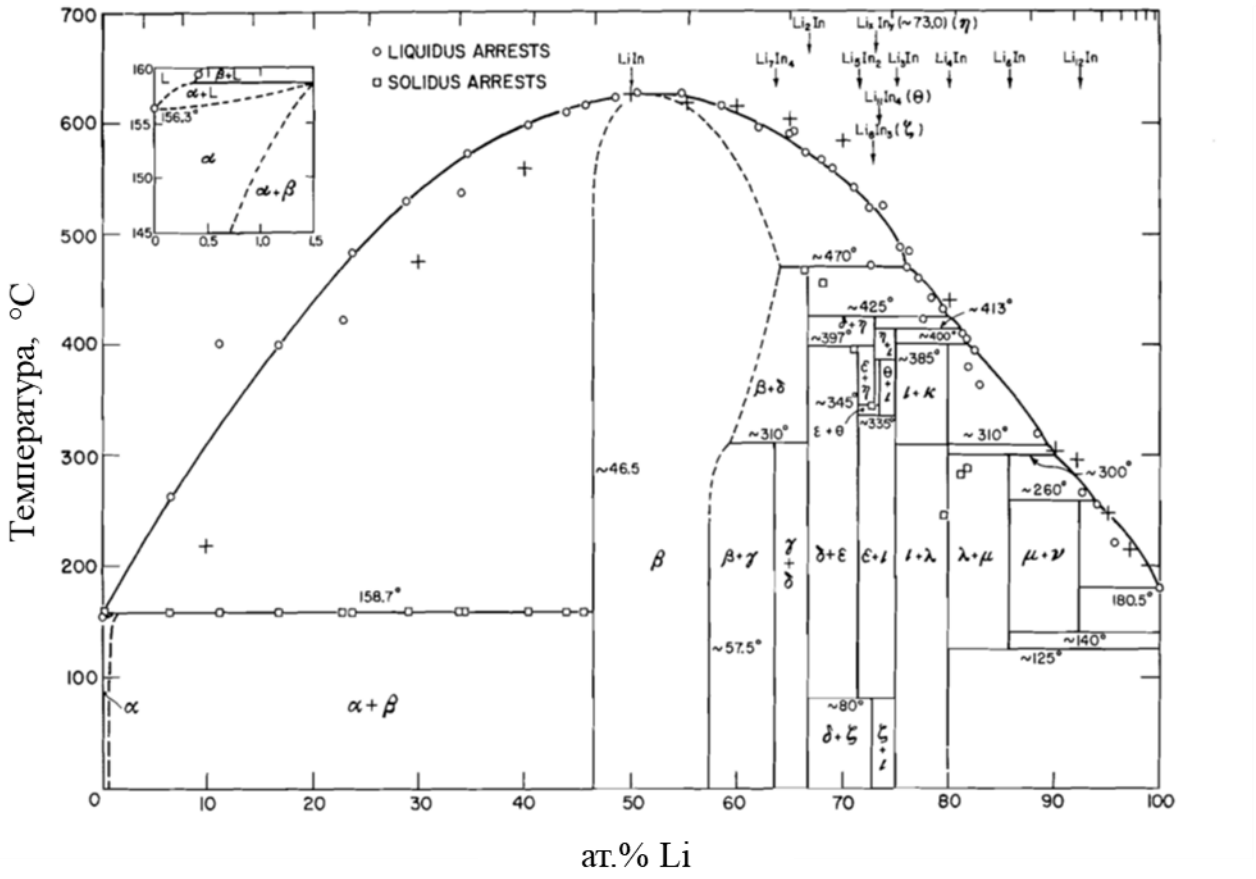


Рисунок 6.13. Фазовая диаграмма системы Li-In [333]

Предварительно была исследована смачиваемость металлическим индием твердых электролитов на основе кубического LLZ (описанных в главе 4). Из рисунка 6.14 видно, что металлический индий после плавления (>156 °C) смачивает поверхность исследуемых образцов. Размягчение индия наблюдалось при ~124 °C. Рассчитанные углы смачивания для твердых электролитов $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ и $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS равны 77 и 57° соответственно. Таким образом, композит на основе кубического LLZ можно рассматривать как

перспективный твердый электролит для источников питания с анодом на основе In. Было проведено исследование смачиваемости поверхности композиционного электролита полученными Li-In сплавами с низким содержанием Li. При нагревании процесс размягчения сплавов с 10 и 18 ат.% Li наблюдался при более высоких температурах – 136 и 140 °C, соответственно. Из рисунка 6.15 видно, что сплав смачивает керамический электролит хуже, чем металлический индий. Рассчитанные углы смачивания Li-In сплавом с 10 и 18 ат.% Li составили 103 и 112° соответственно. Однако, стоит отметить, что металлический литий при нагревании на поверхности керамики LLZ скатывается в каплю. Поэтому использование Li-In сплава вместо Li может оказывать положительный эффект на снижение сопротивления между твердым электролитом и анодом.

Симметричные ячейки с Li-In сплавом (содержание Li менее 20 ат.%) были собраны с композиционным твердым электролитом $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% $40{,}2Li_2O \cdot 5{,}7Y_2O_3 \cdot 54{,}1SiO_2$. Типичные годографы импеданса симметричных ячеек для сплавов с 10 и 18 ат.% Li представлены на рисунке 6.16. Сопротивление на границе между Li-In сплавом и твердым электролитом было вычислено аналогично расчету для симметричных ячеек с литиевым анодом. При замене Li на Li-In сплав наблюдается снижение сопротивления на границе между анодом и твердым электролитом – с 37 до 0,4 кОм см^2 при комнатной температуре. Увеличение температуры приводит к уменьшению сопротивления симметричной ячейки. При 200 °C сопротивление на границе Li-In анод|композиционный электролит составляет ~31 Ом см^2. Было определено влияние предварительного нагрева на сопротивление симметричной ячейки и установлено, что нагрев не влияет на сопротивление исследуемой симметричной ячейки. Можно сделать вывод, что при использовании металлического сплава предварительная термообработка не приведет к повышению характеристик собираемых ячеек.

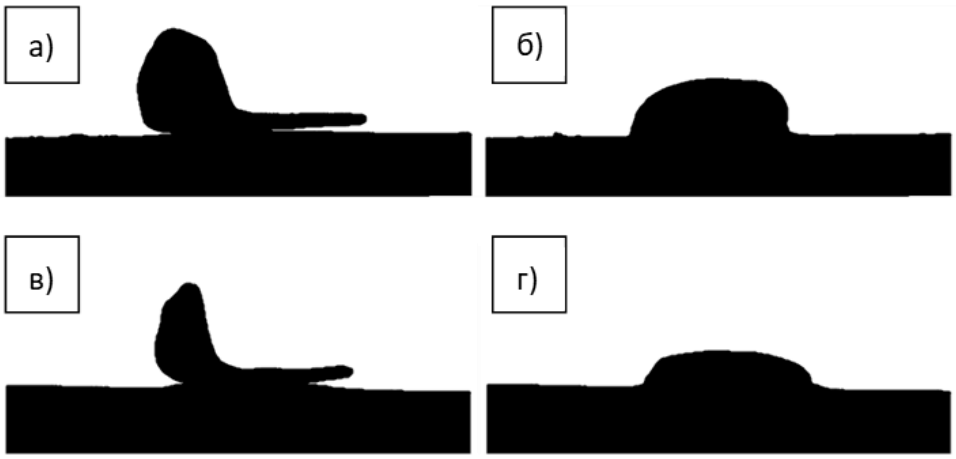


Рисунок 6.14. Смачиваемость металлическим In поверхности твердых электролитов $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ (а, б) и $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% $40{,}2Li_2O{\cdot}5{,}7Y_2O_3{\cdot}54{,}1SiO_2$ (в, г) при 22 и 200 °С

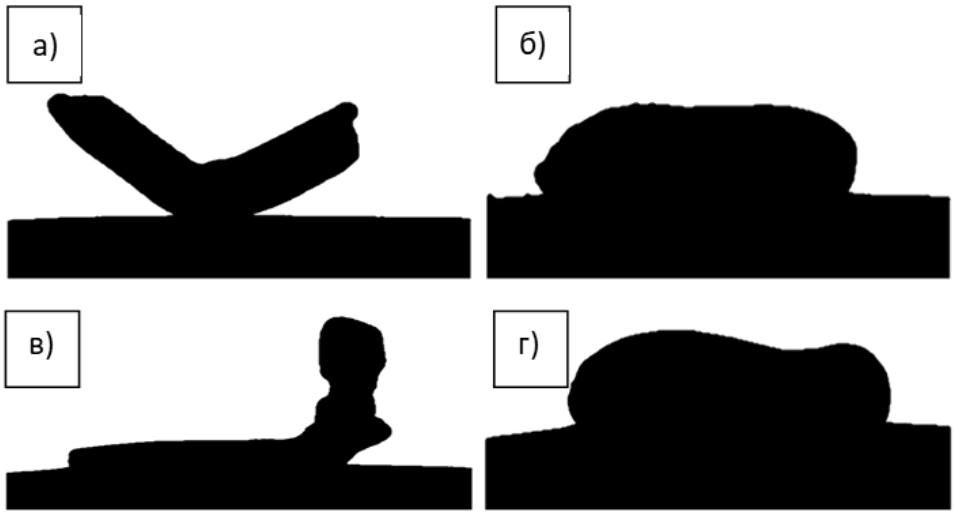


Рисунок 6.15. Смачиваемость Li-In сплавом с 10 (а, б) и 18 ат.% Li (в, г) поверхности $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% $40{,}2Li_2O{\cdot}5{,}7Y_2O_3{\cdot}54{,}1SiO_2$ при 22 и 200 °С

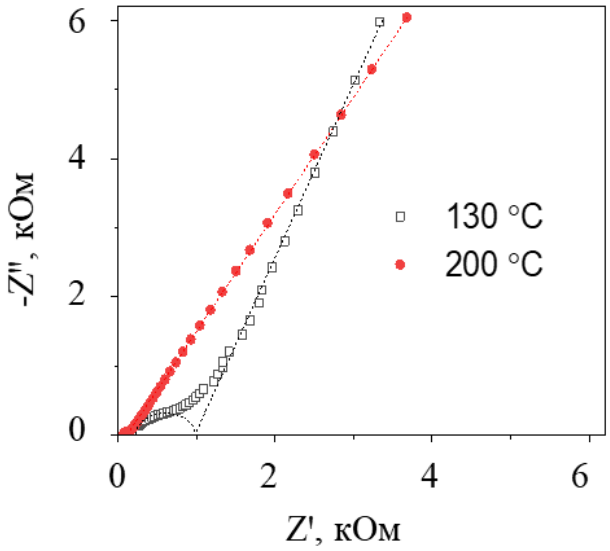


Рисунок 6.16. Годографы импеданса и Li-In| $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS |Li-In симметричных ячеек при 130 и 200 °C

6.2.2. Li-In сплав с высоким содержанием Li

Li-In анод с высоким содержанием Li формировали методом «in situ» на поверхности твердого электролита [334]. На рисунке 6.17 представлена схема формирования Li-In сплава.

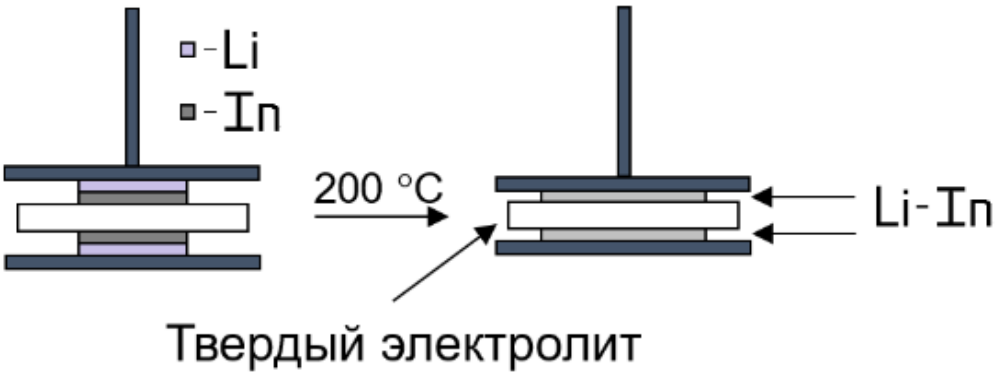


Рисунок 6.17. Схема формирования Li-In сплава методом «in situ»

На рисунке 6.18 представлены данные РФА для сплавов с 60 и 90 ат.% Li. Для всех полученных составов наблюдается наличие различных соединений, соответствующих фазовой диаграмме Li-In сплава (рисунок 6.13). Все образцы с

содержанием 40 ат.% Li и выше показали неустойчивое поведение на воздухе с образованием нитрида или оксида лития (рисунок 6.19).

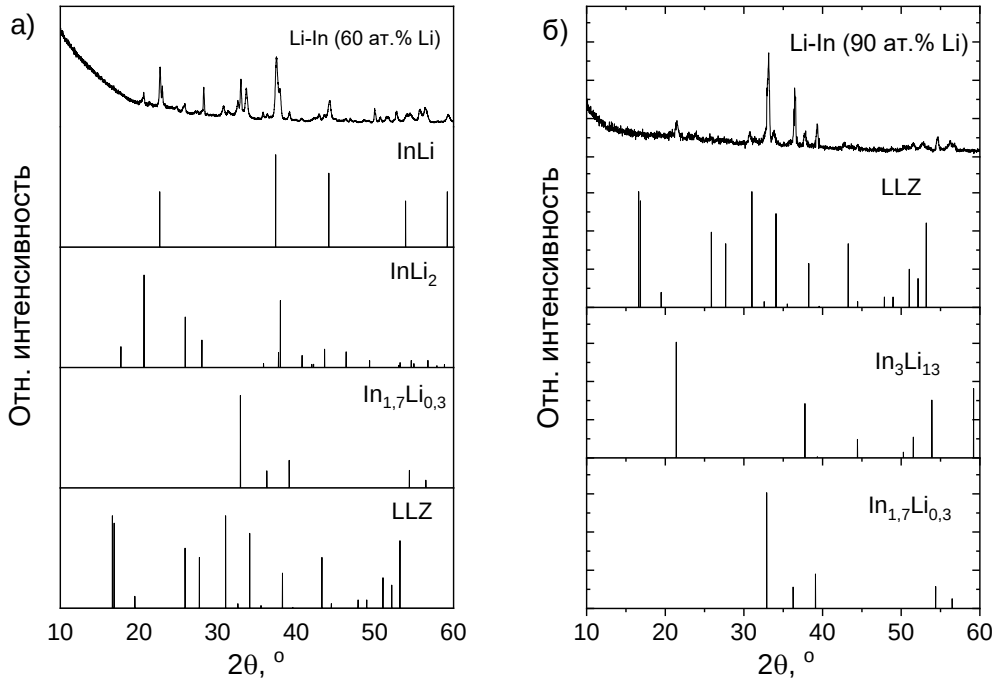


Рисунок 6.18. Дифрактограммы Li-In сплава с 60 (а) и 90 ат.% Li (б)

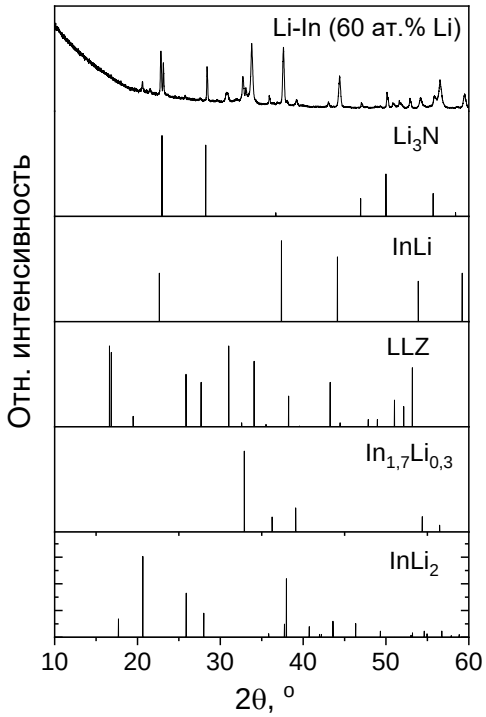


Рисунок 6.19. Дифрактограмма Li-In анода с 60 ат.% Li после выдержки в атмосфере воздуха

Топология поверхности In-Li сплава с 60 ат.% Li представлена на рисунках 6.20 а и б. Полученный сплав обладает шероховатостью до 700 нм. На рисунке 6.20в показана карта распределения модулей упругости, в исследуемом сплаве можно наблюдать наличие двух различных областей: доминирующей фазы со значением модуля Юнга 2,8-3,0 ГПа и второй хаотически распределенной области с меньшими значениями модуля Юнга (2,0- 2,4 ГПа). Наличие двух фаз было также обнаружено в литий-индиевом сплаве с 18 ат.% Li – α-фазы (фаза твердого раствора) и β-фазы (LiIn) со значениями модуля Юнга ~3,5-4,0 и ~3,0-3,2 ГПа соответственно. Поэтому можно предположить, что в полученном сплаве фаза с модулем упругости около 2,8-3,0 ГПа соответствует LiIn. Вторую фазу согласно фазовой диаграмме системы Li-In можно отнести к γ-фазе [333]. анализировали также с помощью атомно-силовой микроскопии. На карте топологии сплава с более высоким содержанием лития (80 ат.%) фаз с отдельными зернами не наблюдается (рисунок 6.21). Как и в сплавах с содержанием Li менее 20 ат.% отсутствуют металлические включения индия и лития, характеризующиеся более высокими значениями модуля упругости. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что составы Li-In сплавов, полученных методом «in situ», соответствуют фазовой диаграмме.

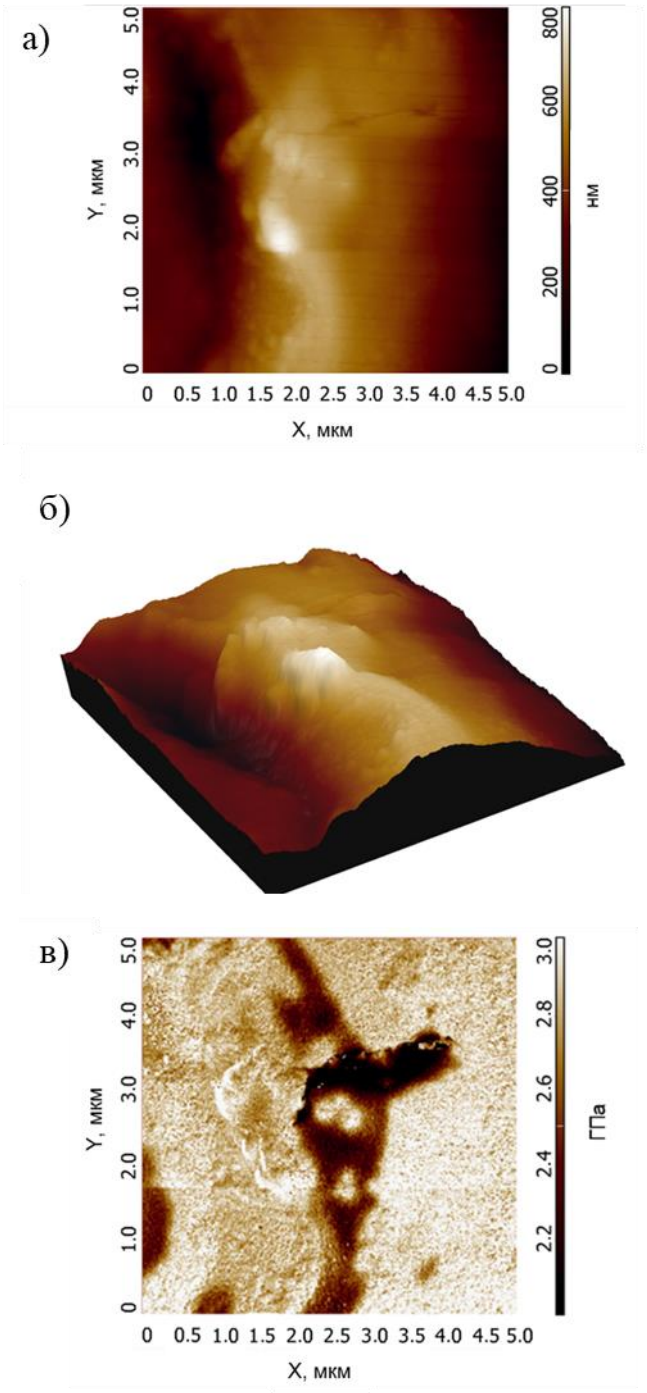


Рисунок 6.20. Топологическая карта (а и б) и распределение модулей упругости (в) в сплаве Li-In (60 ат.% Li)

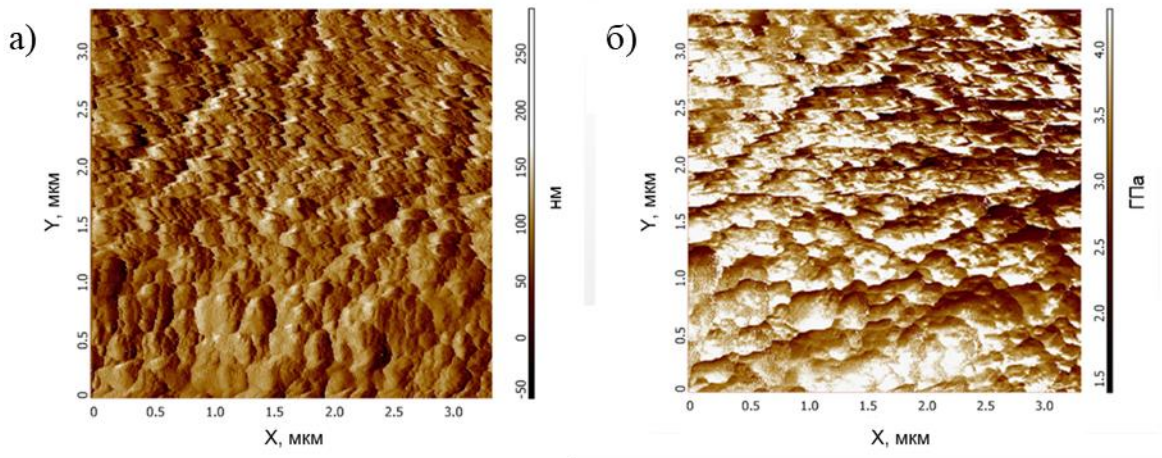


Рисунок 6.21. Топологическая карта (а) и распределение модулей упругости (б) в сплаве Li-In (80 ат.% Li)

На рисунке 6.22а представлены годографы импеданса Li-In (80 ат.% Li) | $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS | Li-In (80 ат.% Li) симметричных ячеек с Li-In сплавом, сформированным методом «in situ», при температуре 200 °C. После выдержки в течение 2 ч можно наблюдать небольшое снижение сопротивления симметричной ячейки из-за образования Li-In сплава. Дальнейшее увеличение времени выдержки не приводило к изменению значений сопротивления. На рисунке 6.22б представлены годографы импеданса собранных симметричных ячеек с Li-In сплавом различного состава после их выдержки в течение 2 ч. Сопротивление ячеек можно определить по пересечению полуокружности с осью абсцисс (Z'). Эквивалентная схема также представлена на рисунке 6.22а: сопротивление симметричной ячейки представляет собой сумму сопротивления твердого электролита ($R_{b+}R_{gb}$) и сопротивления между твердым электролитом на основе LLZ и литий-индиевыми электродами ($R_{Li\text{-}In|LLZ}$). Согласно полученным данным сопротивление на границе между анодом и твердым электролитом уменьшается с увеличением содержания лития в сплаве (таблица 6.1). Сплавы с различным содержанием лития, сформированные на поверхности твердого электролита, позволяют значительно снизить сопротивление на исследуемой границе. Сопротивление на границе между Li-In (90 ат.% Li) и твердым электролитом на основе LLZ составляет ~11 Ом $см^2$ при 200 °C. Сопротивление на

границе анод|LLZ при комнатной температуре остается достаточно высоким, ~2 кОм см^2. Увеличение сопротивления при снижении температуры может быть связано с образованием тонкой оксидной пленки на аноде. Данный процесс возможен из-за присутствия следового количества кислорода в инертной атмосфере аргона.

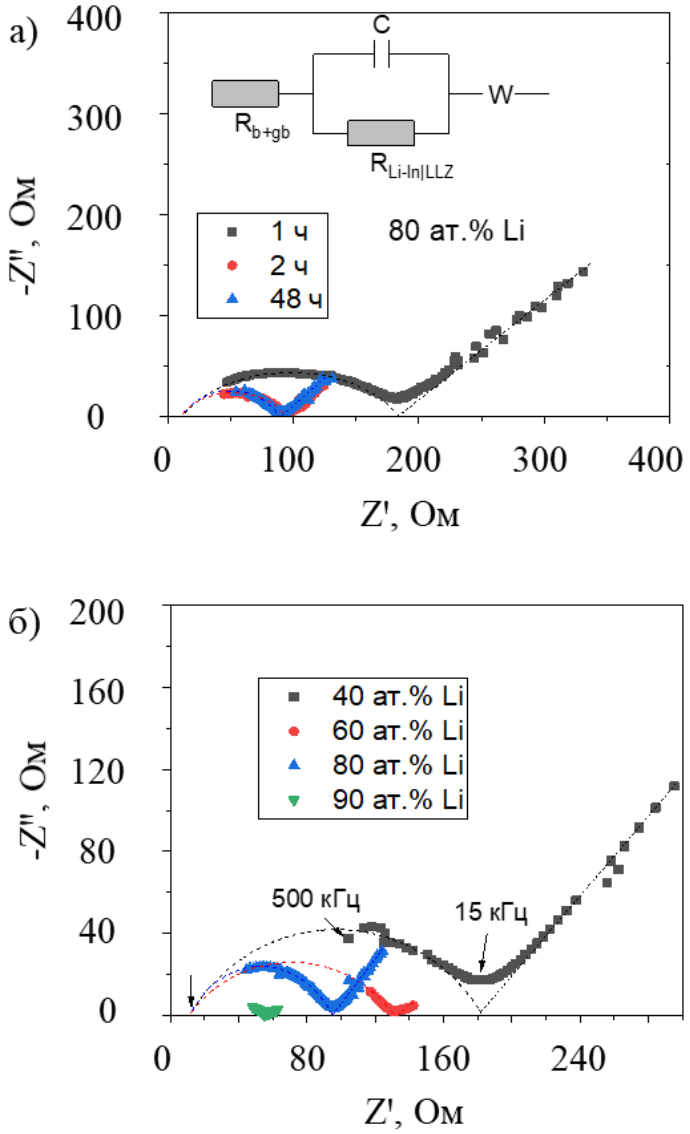


Рисунок 6.22. Годографы импеданса Li-In | $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS | Li-In после различного времени выдержки (а) и с различным содержанием лития в сплаве (б) при 200 °C

Таблица 6.1. – Результаты обработки годографов при 200 °C

Содержание Li в Li-In сплаве, ат.%	$R_{Li\text{-}In|LLZ}$, Ом см^2
40	43
60	30
80	21
90	11

При температуре 200 °C было проведено гальваностатическое циклирование собранных симметричных ячеек с различным содержанием Li в сплаве при токах ±1 и 8 мА (5 и 40 мА/см^2), рисунки 6.23 и 6.24. На электродах происходит окисление лития и восстановления его ионов. Потенциальные перегрузки, связанные с процессом формирования границы раздела между Li-In сплавом и твердым электролитом, наблюдались в течение первых 10 ч в симметричных ячейках с низким содержанием лития в сплаве (40–60 ат.% Li), рисунок 6.23. При увеличении количества циклов наблюдалась более стабильная работа ячейки. Примечательно, что роста значений напряжения со временем не наблюдается для симметричных ячеек с более низким содержанием индия в литий-индиевом электроде (>80 ат.% Li), что свидетельствует о стабильной работе симметричных ячеек во время циклирования (рисунок 6.24).

Микрофотографии сколов Li-In| $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS |Li-In симметричных ячеек с различным содержанием Li в сплаве после гальваностатического циклирования представлены на рисунке 6.25. Видно, что полученные сплавы представляют собой однородную массу, что свидетельствует об успешном взаимодействии последовательно нанесенных слоев In и Li и формировании Li-In сплава. Li-In-анод, полученный методом «in situ», образует плотный контакт с твердым электролитом на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

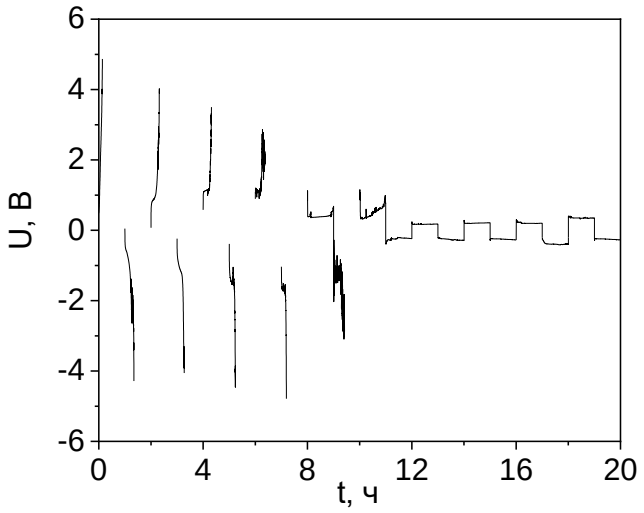


Рисунок 6.23. Данные гальваностатического циклирования Li-In (40 ат.% Li)| $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS |Li-In (40 ат.% Li) симметричных ячеек при приложенном токе ±1 мА при 200 °С

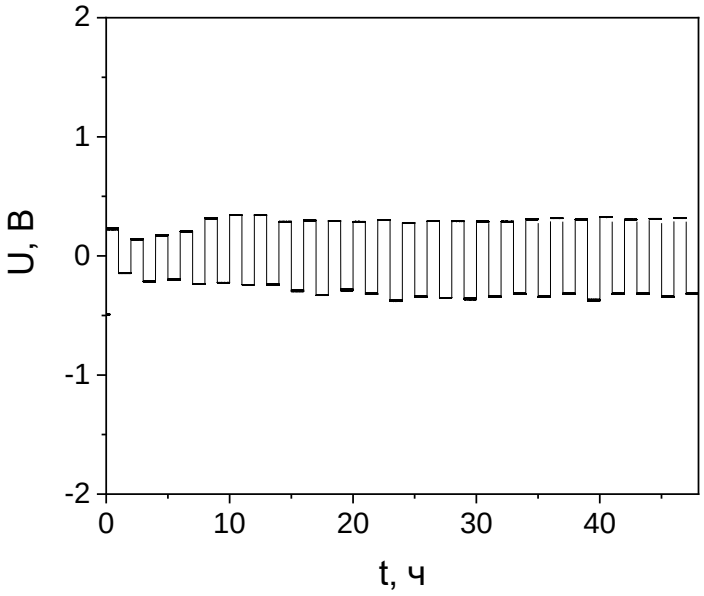


Рисунок 6.24. Данные гальваностатического циклирования Li-In (90 ат.% Li)| $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS |Li-In (90 ат.% Li) симметричных ячеек при приложенном токе ±8 мА при 200 °С

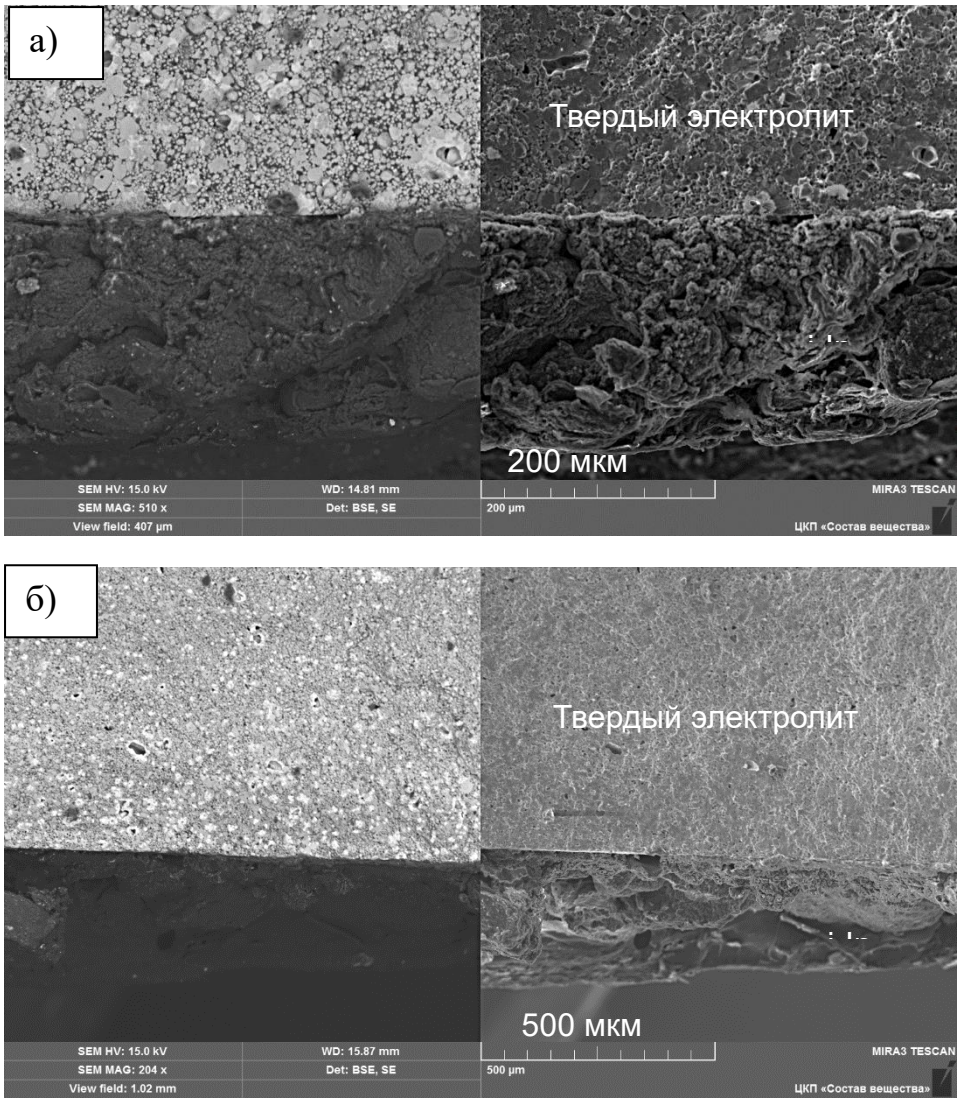


Рисунок 6.25. Микрофотографии сколов Li-In| $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS |Li-In симметричных ячеек с 40 (а) и 90 (б) ат.% Li в аноде

Согласно данным РФА, образования примесных фаз на поверхности твердого электролита не было обнаружено ни после выдержки в контакте со сплавом с различным содержанием лития (40-90 ат.%), ни после циклирования симметричных ячеек, рисунок 6.26а. Отсутствие взаимодействия также подтверждают данные КР-спектроскопии: на спектрах присутствуют только пики, относящиеся к кубической модификации LLZ (рисунок 6.26б). Таким образом, по данным КР-спектроскопии и РФА, деградации композиционного электролита после контакта с литий-индиевым анодом и гальваностатического циклирования не происходит.

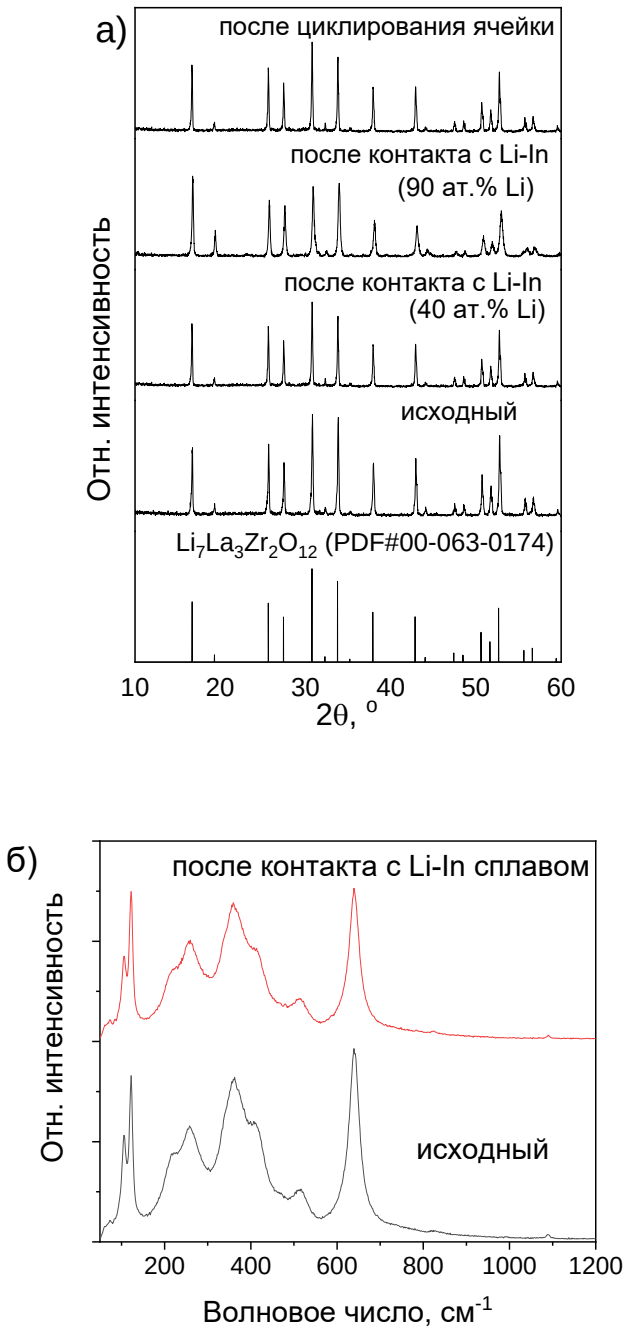


Рисунок 6.26. Дифрактограммы (а) и КР-спектры (б) поверхности твердого электролита $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS после контакта с литий-индиевым сплавом

Установлено, что использование литий-индиевого сплава в качестве анода с начальным нанесением In на литий-проводящий электролит семейства LLZ приводит к образованию плотного контакта между Li-In и LLZ, уменьшению

сопротивления на границе анод | твердый электролит и стабильной работе симметричных ячеек. С помощью РФА и КР-спектроскопии показано, что твердый электролит не деградирует при контакте с литий-индиевым сплавом различного состава после электрохимических испытаний. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что для обеспечения плотного контакта и снижения сопротивления на границе между анодом и твердым электролитом, а также обеспечения стабильного поведения электрохимических ячеек при циклировании необходимо использование Li-In анодного материала с содержанием лития >80 ат.% Li. Полученные результаты могут быть в дальнейшем использованы для создания полностью твердотельных литиевых источников тока.

6.3. Выводы по главе 6

В 6 главе рассмотрены анодные материалы для полностью твердотельных источников тока на основе твердых электролитов с гранатоподобной структурой: металлический литий и Li-In сплав, и разработаны стратегии для оптимизации границы анод|LLZ.

1. Показано, что при переходе от кубического LLZ к композиционному твердому электролиту на его основе удалось снизить сопротивление на границе Li | твердый электролит в 4 раза.
2. Установлена оптимальная толщина напыленного слоя алюминия на поверхность твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ для обеспечения плотного контакта между керамикой и металлическим литием и как следствие снижения сопротивления на границе между анодом и электролитом, которая составляет не менее 100 нм. Нагрев до 200 °C приводит к образованию на границе литий-проводящих фаз с низким содержанием алюминия и снижению сопротивления на границе Li|LLZ до 1,1 Ом см^2.
3. Впервые методом «in situ» были получены Li-In сплавы с высоким содержанием лития (от 40 до 90 ат. %) на поверхности твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Установлено, что сопротивление симметричных ячеек Li-In | $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS | Li-In уменьшается с ростом содержания

лития в Li-In сплаве. Сопротивление на границе твердый электролит | Li-In сплав (90 ат.% Li) составляет ~11 Ом см^2 при 200 °C. Электрохимические ячейки с 80–90 ат.% Li в литий-индиевом аноде демонстрировали стабильное поведение при циклировании с приложенным током ± 8 мА (40 мА/см^2). С помощью комплексного исследования доказано, что метод формирования Li-In сплава на поверхности твердого электролита обеспечивает плотный контакт и не приводит к его деградации во время электрохимических испытаний.

Представленные в главе 6 результаты опубликованы в работах [329-331, 334-343].

Глава 7. Формирование границы кубического $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с композиционными катодными материалами

7.1. Термическая стабильность компонентов

Для решения проблемы высокого сопротивления на границе катод | твердый электролит рассмотрено введение в катодную массу в качестве связующего литий-проводящих спекающих добавок с последующей термообработкой. Для определения совместимости твердых электролитов на основе LLZ с различными катодными материалами ($LiCoO_2$, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiFePO_4$) была оценена их термическая стабильность. Методом ДСК была исследована термическая стабильность различных катодных материалов до 900 °C в атмосфере воздуха, рисунок 7.1а. На ДСК кривых для LCO и NMC не наблюдалось каких-либо эндо- и экзотермических пиков, а также изменения массы образцов [344, 345]. В то время как на ДСК кривой LFP, снятого в атмосфере воздуха, при температуре выше 300 °C наблюдался набор массы образца (2,86 %), что связано с его окислением. Термообработка в инертной атмосфере не приводит к набору массы образца. Стоит также отметить, что после снятия ДСК кривых в атмосфере воздуха порошок LFP приобрел рыжий цвет, в то время как после термообработки в аргоне он не поменял цвет. Следовательно, при работе с LFP припекание катодного материала к твердому электролиту следует проводить в инертной среде [346].

Затем методом ДСК была исследована термическая стабильность смесей различных катодных материалов с твердыми электролитами на основе LLZ кубической модификации, полученными в 4 главе, в соотношении 1:1. На ДСК-кривых исследуемых смесей с LCO и NMC экзо- и эндотермических пиков не наблюдается в интервале температур 35-900 ºC. Следовательно, можно предположить, что между твердым электролитом и катодным материалом не происходит какого-либо взаимодействия в исследуемом интервале температур. На кривой ДСК смеси феррофосфата лития с твердым электролитом присутствовал экзо-эффект с началом пика при 699 °C (рисунок 7.1б), который предположительно связан с взаимодействием LFP с кубическим LLZ, стабилизированным алюминием.

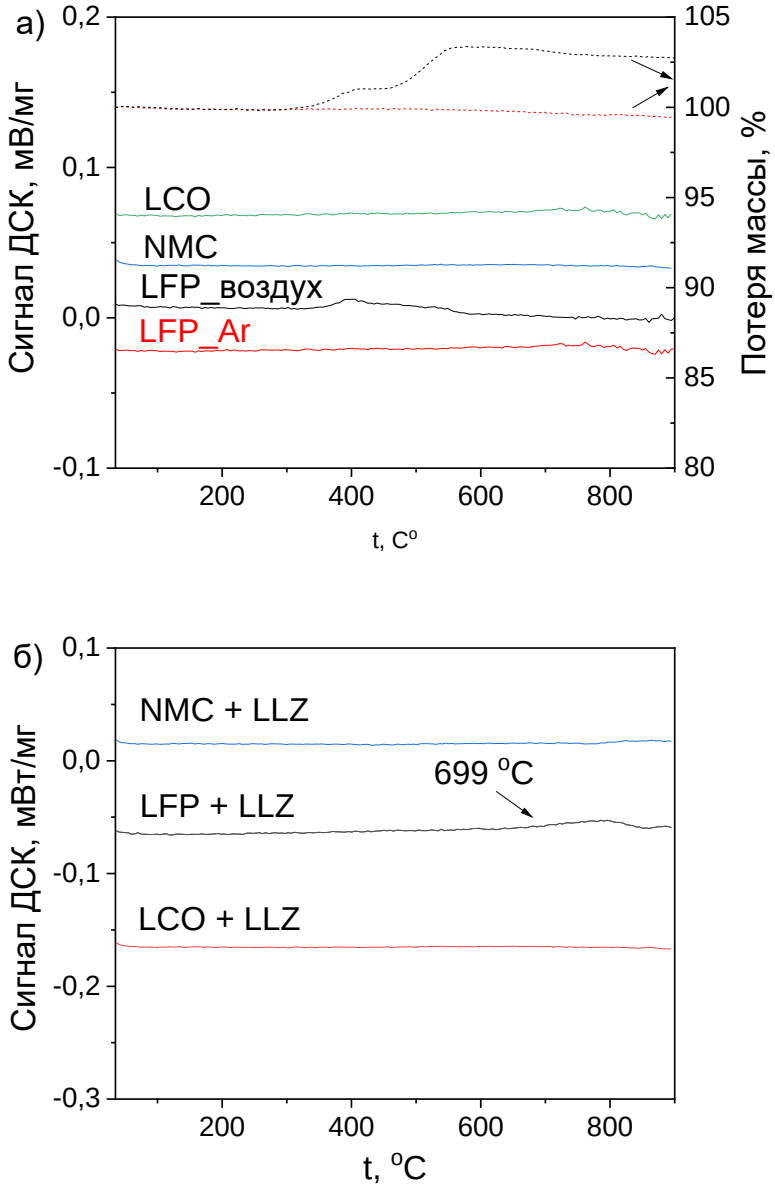


Рисунок 7.1. ДСК-кривые LCO, NMC и LFP (а) и смесей LCO, NMC и LFP с твердыми электролитами кубической модификации LLZ (б)

Отсутствие взаимодействия в исследуемом температурном интервале было подтверждено данными РФА на примере системы LCO – $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$. Фазовый состав исследуемой смеси после отжига при 400, 600 и 800 °С не изменяется, и появления примесных фаз, свидетельствующих о взаимодействии между $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ и $LiCoO_2$, не происходит (рисунок 7.2). Таким образом, согласно полученным данным твердый электролит LLZ, допированный алюминием, оказался стабилен в контакте с кобальтитом лития в широком

температурном интервале, что было установлено с помощью ДСК (рисунок 7.1б). Стоит отметить, что полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, в которых исследовалось термическое поведение $LiCoO_2$ в контакте с твердыми электролитами LLZ кубической модификации, допированными различными элементами – Nb, Ta, Al, Ba. Подобному исследованию был подвергнут и полученный нами ранее композиционный твердый электролит на основе кубического LLZ с добавлением 1 масс.% стекла LYS (глава 4). Композиционные электролиты на основе LLZ также показали термическую стабильность в контакте с $LiCoO_2$ в широком интервале температур, рисунок 7.3а. Фазовый состав исследуемых смесей также был изучен с помощью КР-спектроскопии, рисунок 7.3б. Наиболее интенсивные пики при 480 и 592 $см^{-1}$ относятся к $LiCoO_2$ [347]. На КР-спектрах исходной смеси и после ее отжига при 800 ºС не наблюдается появления каких-либо дополнительных пиков, что, как и данные РФА, подтверждает отсутствие взаимодействия между катодом и композиционным электролитом.

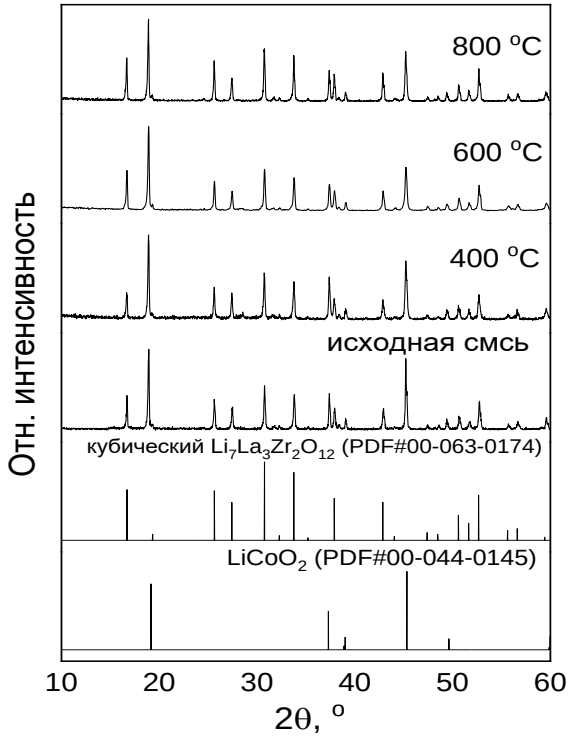


Рисунок 7.2. Дифрактограммы смеси LCO и $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$, отожженной при различных температурах.

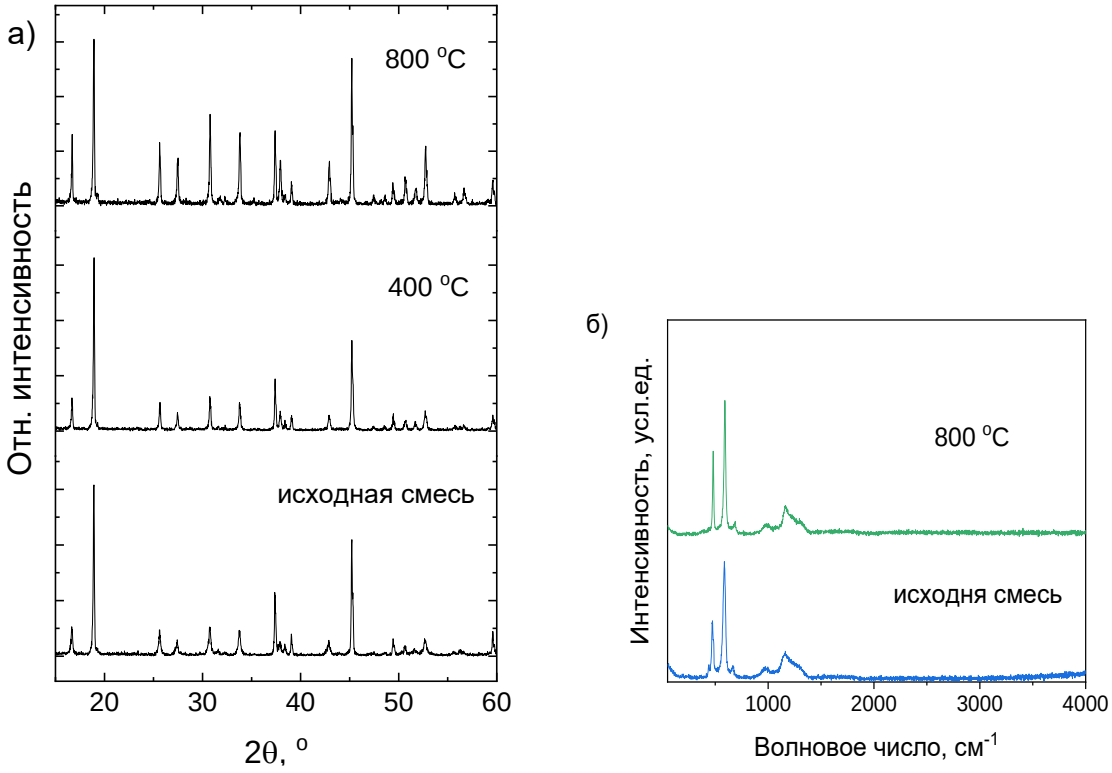


Рисунок 7.3. Дифрактограммы (а) и КР-спектры (б) смеси $LiCoO_2$ и композиционного электролита $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LYS, отожженной при различных температурах.

Так как, согласно данным ДСК, термическая обработка может приводить к взаимодействию между LFP и LLZ, их смесь была подвергнута термической обработке при 500, 600, 700, 800 и 900 °C в атмосфере аргона [346]. Согласно данным РФА (рисунок 7.4) после термообработки при 500 и 600 °C на дифрактограммах помимо пиков основных соединений наблюдается присутствие небольшого количества Li_3PO_4, в то время как повышение температуры отжига с 600 до 700 °C приводит к дополнительному появлению $La_2Zr_2O_7$ и $LaFeO_3$, свидетельствующих о взаимодействии твердого электролита с LFP, что хорошо согласуется с данными ДСК (рисунок 7.1б). С ростом температуры количество примесных фаз увеличивается. Отжиг при 900 °C приводит к полному разложению феррофосфата лития с образованием Li_3PO_4 и $LaFeO_3$. Стоит отметить, что

продукты взаимодействия между LFP и $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ хорошо согласуются с данными, полученными с помощью моделирования в работе [199].

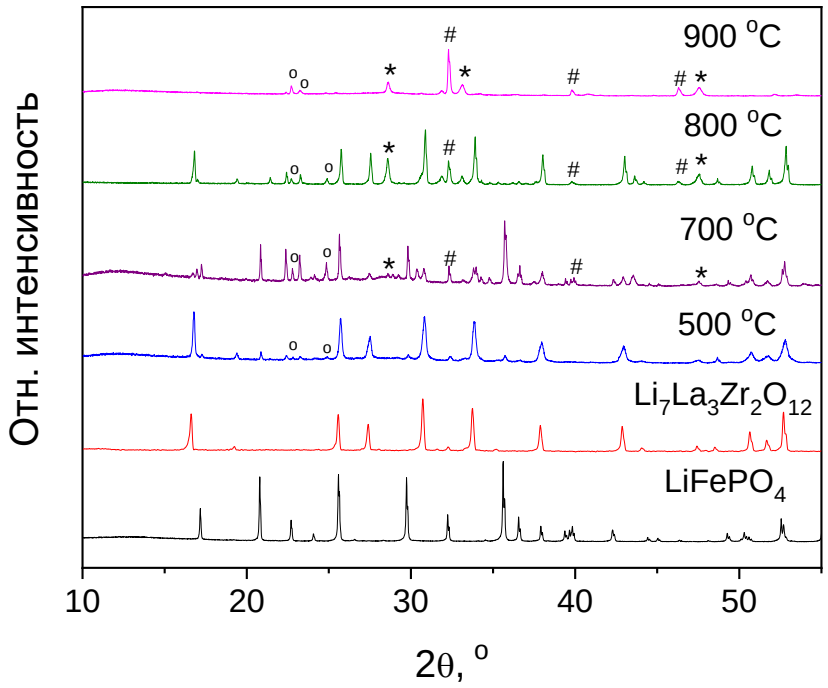


Рисунок 7.4. Дифрактограммы смеси LFP и $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ после термообработки при различных температурах. * – $La_2Zr_2O_7$, ° – Li_3PO_4, # – $LaFeO_3$

Таким образом, можно сделать вывод, что припекание катодного материала LFP к твердым электролитам на основе LLZ не может быть рекомендовано в качестве способа оптимизации границы электрод | электролит в полностью твердотельном источнике тока вследствие высокой реакционной способности компонентов. Поэтому для дальнейшей работы и созданию композиционных катодных материалов были выбраны LCO и NMC.

7.2. Влияние добавок в катодный материал на сопротивление его границы с $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

7.2.1 Добавка аморфного бората лития

Методом ДСК оценено возможное взаимодействие кубического LLZ, LCO (NMC) и Li_3BO_3 в интервале температур 35-800 °C [344, 348]. Для исследуемых смесей на ДСК кривых в исследуемом температурном диапазоне наблюдается 2

эндотермических пика, рисунок 7.5а. Пик при 700 ºС относится к плавлению Li_3BO_3, второй эндотермический пик при 784 ºС для LCO и при 800 ºС для NMC предположительно относятся к взаимодействию в исследуемых смесях. Химическое взаимодействие компонентов NMC+$Li_{6,3}Al_{0,10}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$(c-LLZ)+LBO (1:1:1) после отжига при 800 °С было подтверждено с помощью данных РФА, рисунок 7.5б. Видно, что помимо пиков исходных компонентов c-LLZ, LBO и NMC, на дифрактограммах присутствуют продукты взаимодействия – $LaNi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ и $La_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75}$. Следовательно, можно предположить возможную реакцию между NMC, LBO и твердым электролитом при 800 °С:

$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2 + Li_3BO_3 + Li_{6,3}Al_{0,10}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12} = Li_{1-y}Ni_{1/3-y}Co_{1/3}Mn_{1/3-y}O_{2-y} + Li_3BO_3 + Li_{6,3-x}Al_{0,10}La_{3-x}Zr_{1,6-x}Ta_{0,4}O_{12-0,5x} + y\ LaNi_{0,5}Mn_{0,5}O_3 + x\ La_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75} + (x+y)\ Li_2O\uparrow$

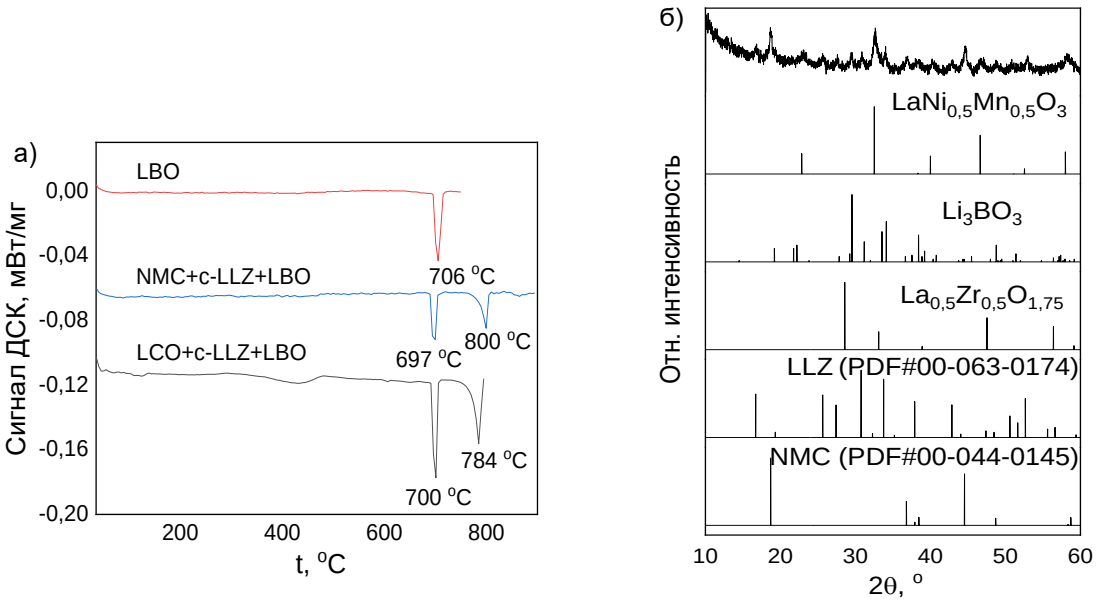


Рисунок 7.5. ДСК кривые Li_3BO_3, смеси порошков LCO+c-LLZ+LBO (1:1:1) и NMC+c-LLZ+LBO (1:1:1) (а) и дифрактограмма смеси NMC+c-LLZ+LBO (1:1:1) после отжига при 800 °С (б)

На поверхность твердого электролита были нанесены композиционные катоды с различным содержанием легкоплавкой добавки – (100-x)$LiCoO_2$ + x LBO (x=0, 5, 10 и 15 масс.%) и (100-x)NMC + x LBO (x=0, 5 и 10 масс.%) и подвергнуты термообработке при 700 и 720 ºС. Температуры припекания электродных материалов к твердому электролиту c-LLZ были выбраны, исходя из данных ДСК.

Согласно данным РФА, термообработка при 700 ºС не приводит к появлению дополнительных примесных фаз, однако при увеличении температуры до 720 ºС наблюдается дополнительный пик, который относится к $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$, рисунок 7.6а. Возможное образование тонкого слоя La_2CoO_4 (~100 нм) наблюдалось на границе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ | $LiCoO_2$ при сборке полностью твердотельной ячейки в работе [325]. Кроме того, возможность образования данной примесной фазы была обнаружена нами ранее при термодинамическом моделировании (глава 5). При термообработке твердого электролита с чистым кобальтитом лития появления данной примеси не было идентифицировано (рисунок 7.2). Можно предположить, что легкоплавкая добавка бората лития оказывает влияние на процесс взаимодействия. Согласно данным РФА, фазовый состав композиционного катода не зависел от количества введенного бората лития, рисунок 7.6б.

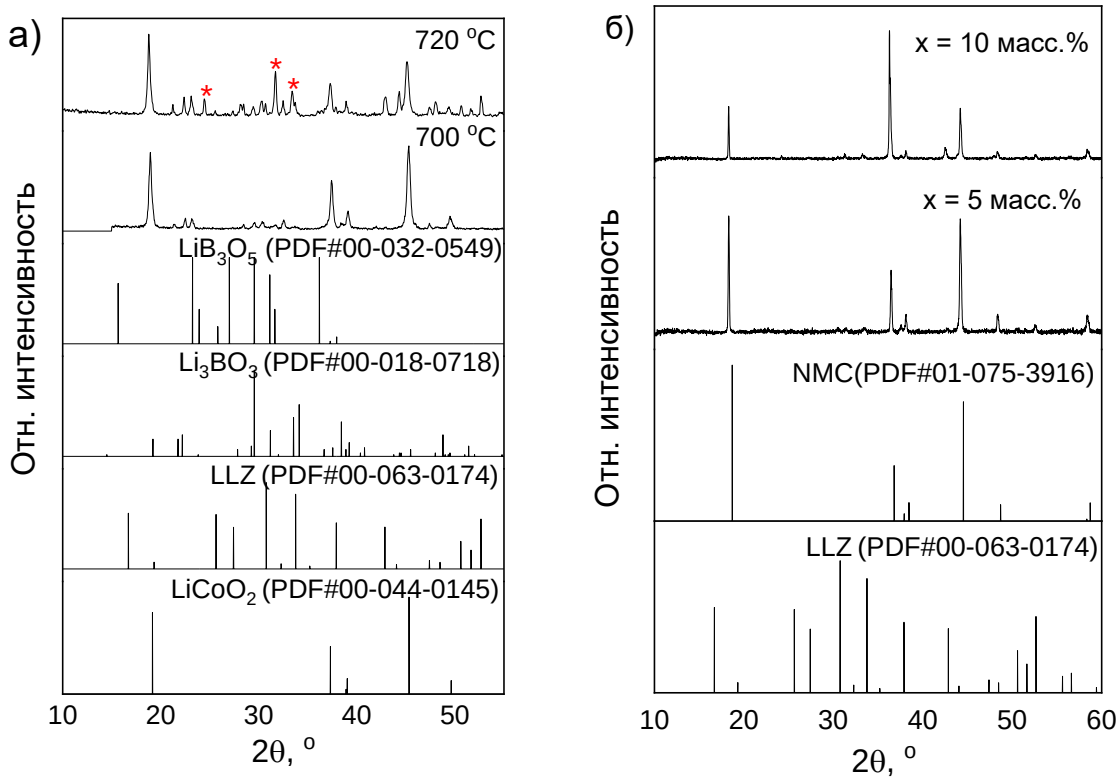


Рисунок 7.6. Дифрактограммы образцов 95 масс.% LCO+5 масс.% LBO после термообработки при различных температурах (а) и (100-x) масс.% NMC + x масс.% LBO (x= 5 и 10) после термообработки при 700 °C (б). * - $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$

При нанесении NMC и последующей термообработке при 700 °C катодный материал осыпался с керамики на основе LLZ. Введение же в катодную массу добавки LBO способствовало припеканию катодной массы к твердому электролиту и, как следствие, лучшему контакту между твердыми фазами. При температурах близких к комнатной сопротивление полуэлемента установить не удалось из-за высокого сопротивления на границе катод | твердый электролит. Введение 5 масс.% Li_3BO_3 и последующая термообработка при 700 ºС приводят к значительному снижению сопротивления на границе катод | твердый электролит уже при 50 ºС. На рисунке 7.7 представлены типичные годографы импеданса полуэлемента (100-x) масс.% NMC + x масс.% LBO | c-LLZ с x=0, 5 и 10 при 300 °C. Сопротивление полуэлементов включает сопротивление твердого электролита ($R_{b+}R_{gb}$) и границы катод | твердый электролит ($R_{NMC|LLZ}$).

Годографы импеданса катодных полуэлементов (100-x) масс.% LCO + x масс.% Li_3BO_3 | c-LLZ имеют схожий вид с данными, полученными для системы с NMC. Оптимальные условия снижения межфазного сопротивления были достигнуты при использовании композиционного катода на основе LCO с добавкой 5 масс.% LBO, отожженного при 720 ºС (рисунок 7.8а), несмотря на наличие примесных фаз (рисунок 7.6а). Снижение температуры спекания композиционного катода до 700 ºС приводит к уменьшению площади контакта частиц катода с электролитом и для обеспечения плотного контакта требуется большее количество добавки (10 масс.% LBO), рисунок 7.8а и б. На значения сопротивления на межфазной границе между твердым электролитом на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и композиционным катодом влияние оказывает содержание вводимой добавки. В случае NMC меньшее сопротивление, полуэлемента достигается при небольшом количестве добавки – 5 масс.% LBO, рисунок 7.7. Увеличение количества вводимой добавки приводит к постепенному увеличению сопротивления полуэлемента. При введении 5 масс.% LBO в катодную массу наблюдается значительное снижение сопротивления на границе катод | твердый электролит с 45000 до 85 Ом см^2 при 300 ºС (для NMC) и с 260 до 40 Ом см^2 (для LCO) при 300 ºС.

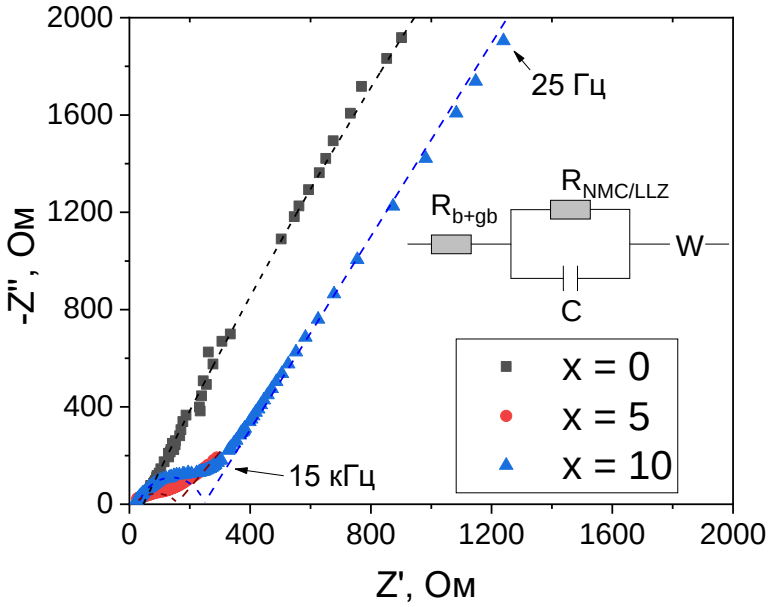


Рисунок 7.7. Годографы импеданса катодных полуэлементов (100-x) масс.% NMC + x масс.% Li_3BO_3 | c-LLZ при 300 ºC

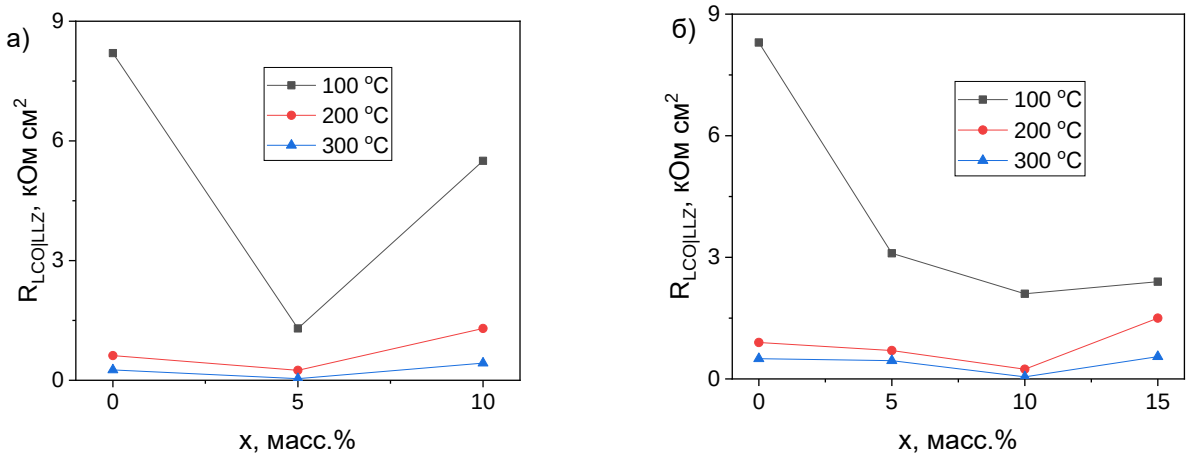


Рисунок 7.8. Зависимости сопротивления на границе (100-x) масс.% LCO + x масс.% LBO | c-LLZ от количества введенной добавки после термообработки образцов при 720 ºC (а) и 700 ºC (б)

На рисунке 7.9 представлены микрофотографии сколов 95 масс.% LCO (NMC) + 5 масс.% LBO | c-LLZ, катод был припечен к твердому электролиту при 700 ºC. Катодный материал при добавлении легкоплавкой добавки имеет менее рыхлую структуру и более плотный контакт с керамикой. Частицы NMC образуют агломераты, которые равномерно покрыты добавкой LBO. На рисунке 7.10

представлены данные по распределению элементов в сколе исследуемой ячейке – наблюдается четкая граница раздела между твердым электролитом (элементы La и Ta) и катодным материалом (Co, Mn, Ni).

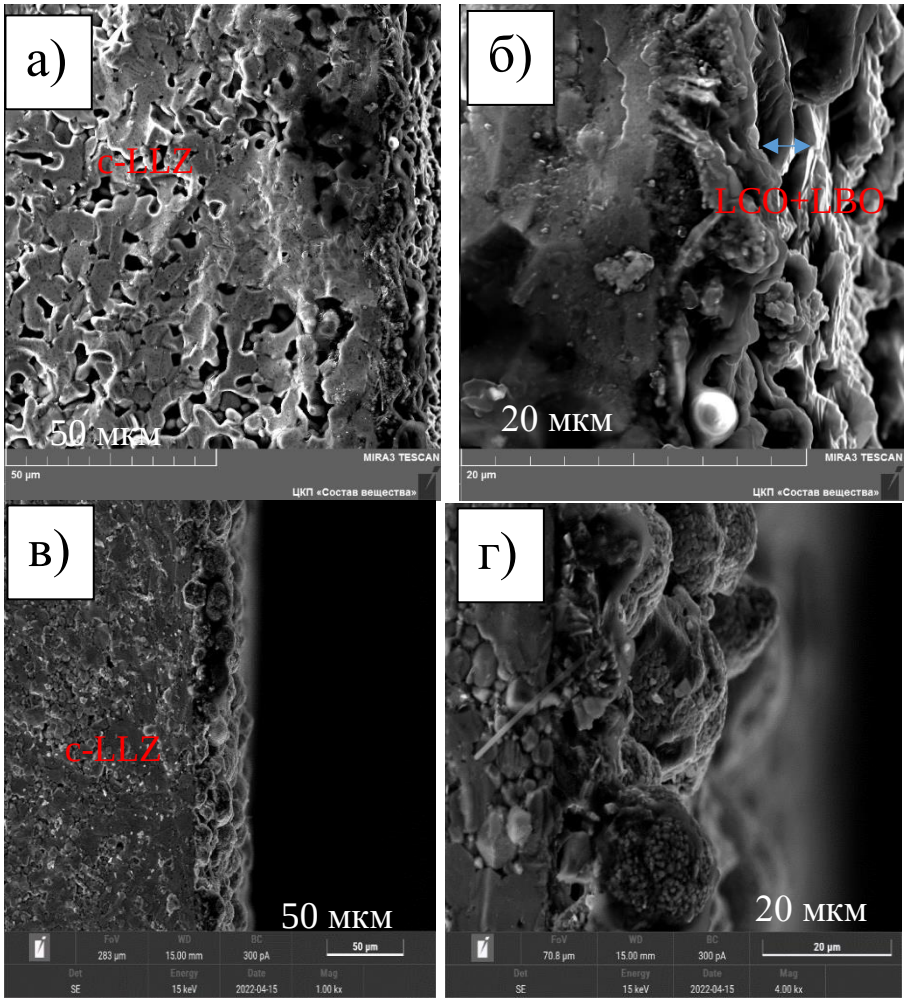


Рисунок 7.9. Микрофотографии сколов 95 масс.% LCO + 5 масс.% LBO | c-LLZ (а, б) и 95 масс.% NMC + 5 масс.% LBO | c-LLZ (в, г), отожженных при 700 ºС

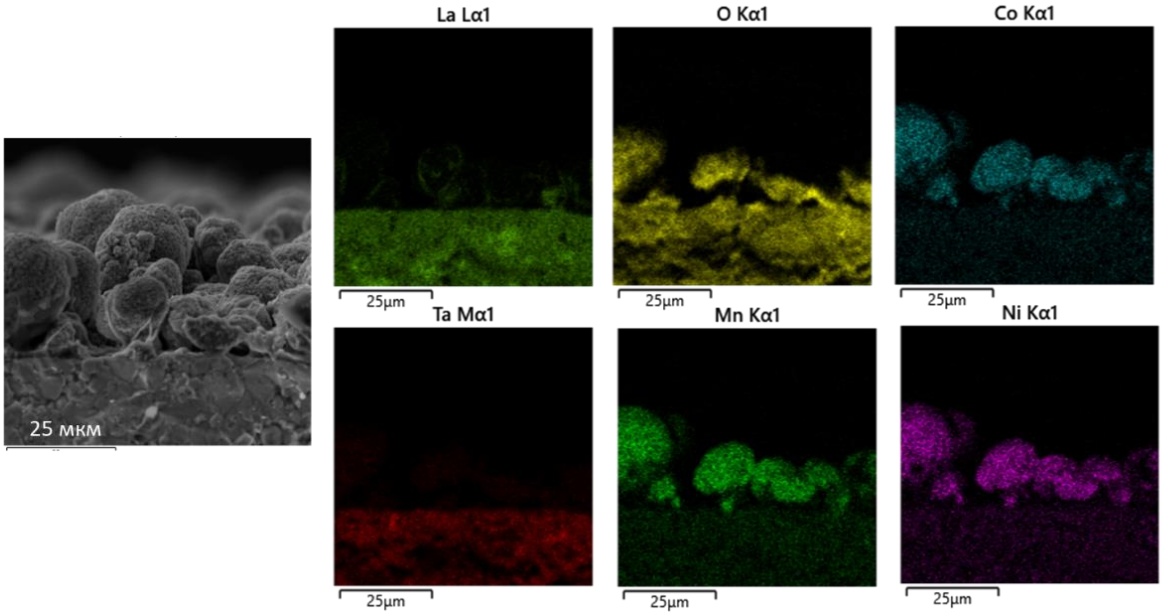


Рисунок 7.10. Микрофотография скола 95 масс.% NMC + 5 масс.% LBO | c-LLZ и карты распределения элементов La, Ta, O, Co, Mn и Ni

Согласно полученным данным, можно сделать вывод о том, что введение легкоплавкой добавки литий-проводящего бората лития в катодную массу способствует формированию плотного контакта с твердым электролитом, что приводит к снижению сопротивления на границе между катодом и твердым электролитом на основе LLZ.

7.2.2 Добавка стеклообразного электролита $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$

В качестве другой перспективной спекающей добавки было рассмотрено литий-проводящее стекло – $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$. Для определения возможного взаимодействия между $LiCoO_2$ и стеклом LBS данная смесь в соотношении 1:1 была исследована методом ДСК [349]. На ДСК кривой присутствовали два интенсивных пика, экзотермический пик при 339 °C, относящийся к кристаллизации стекла LBS, и эндотермический пик при 638 °C, связанный с плавлением стекла. Температура размягчения и кристаллизации соответствовала данным, которые были ранее определены для данного состава в работе [225]. Затем было исследовано возможное взаимодействие смеси, состоящей из кобальтита

лития, стекла и твердого электролита, рисунок 7.11. В качестве твердого электролита был выбран композиционный твердый электролит (LLZcomp) на основе кубической модификации $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (допированый Al^{3+}) с добавлением в состав того же стекла – 1 масс.% $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$, полученный в главе 4. На ДСК кривой присутствовали экзо- и эндотермический пики, относящиеся к стеклу. А также наблюдался дополнительный пик при 670 °C, который предположительно связан с взаимодействием исследуемой смеси. На основании полученных данных температура 650 °C была выбрана для припекания композиционного катодного материала к твердому электролиту.

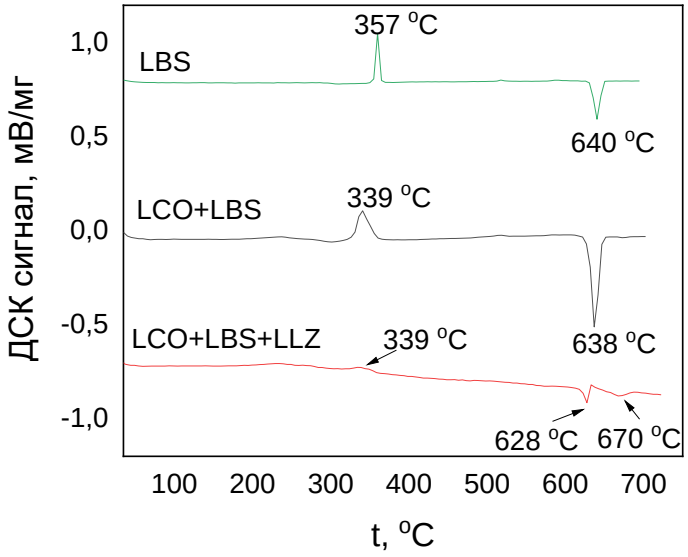


Рисунок 7.11. ДСК кривые LBS и смесей LCO+LBS и LLZcomp+LCO+LBS.

Химическое взаимодействие компонентов LLZcomp+LCO+LBS (1:1:1) после отжига при 700 °C было дополнительно оценено с помощью РФА, рисунок 7.12а. Видно, что помимо интенсивных пиков, относящихся к твердому электролиту и LCO, на дифрактограммах присутствуют пики, относящиеся к $La_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75}$, $Li_6Si_2O_7$ и $Li_3La_2(BO_3)_3$. Таким образом, можно сделать вывод, что пик при 670 °C на кривой ДСК связан с взаимодействием LLZcomp и LBS. Композиционные катоды (100-x) масс.% $LiCoO_2$ + x масс.% LBS с различным содержанием стеклообразной добавки (x=0, 5, 10, 15 и 20) были нанесены на поверхность

композиционного электролита и отожжены при 650 ºС в течение 30 мин. По данным РФА термообработка полуэлементов с кобальтитом лития при 650 ºС не приводит к образованию каких-либо примесных фаз, рисунок 7.12б. На дифрактограммах можно наблюдать пики кобальтита лития и кубического LLZ, что связано с проникновением рентгеновских лучей из-за тонкого слоя напыленного материала катода. В материале катода с x > 5 масс.% помимо основных фаз обнаружено присутствие $Li_6Si_2O_7$ и SiO_2. Следует отметить, что дополнительно образующиеся примеси относятся к возможным продуктам кристаллизации стекла, а примеси, характеризующие процесс взаимодействия с кобальтитом лития или твердым электролитом, не наблюдаются.

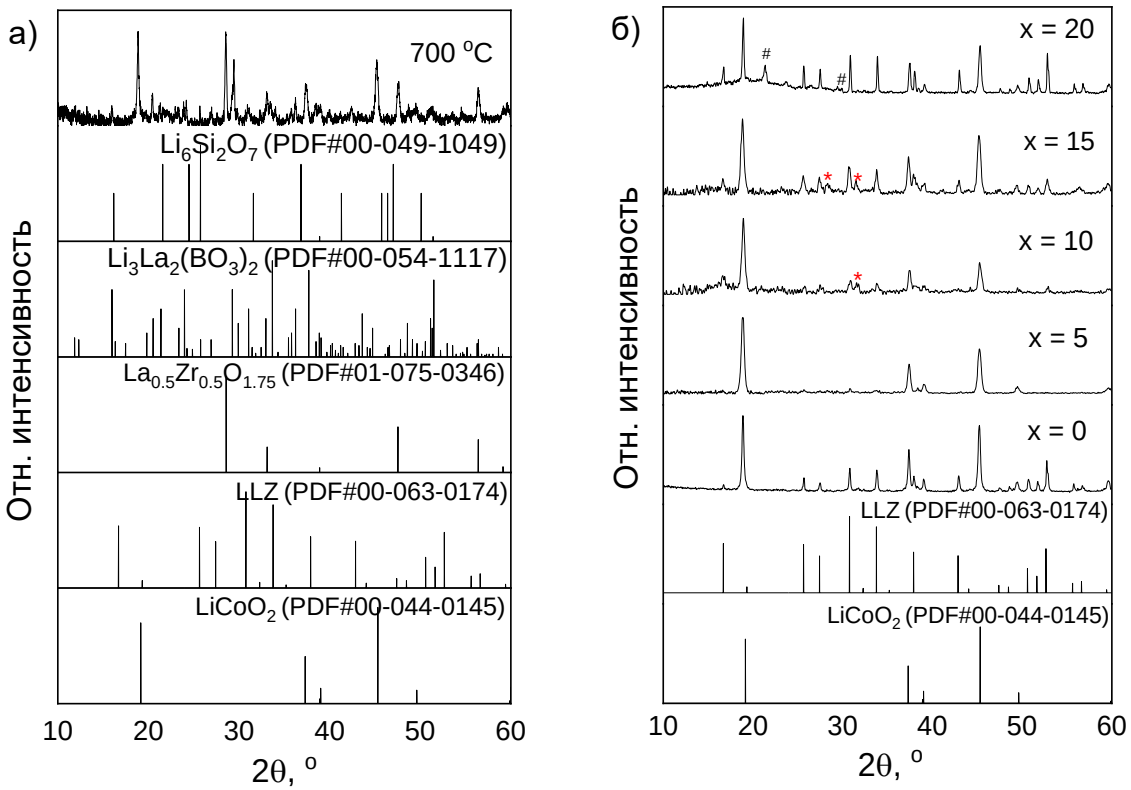


Рисунок 7.12. Дифрактограммы смеси LLZcomp+LCO+LBS (а), отожженной при 700 °С, и поверхности (100-x) масс.% $LiCoO_2$ + x масс.% LBS | LLZcomp после отжига при 650 °С (б). # - SiO_2, * - $Li_6Si_2O_7$

Годографы импеданса полученных образцов имели схожий вид с графиками, полученными в разделе 7.2 для образцов с добавкой LBO в катодную массу

(рисунок 7.13а). При температурах близких к комнатной сопротивление полуэлемента с кобальтитом лития установить не удалось из-за высокого сопротивления на границе катод | твердый электролит. В то время как введение 5 масс. % LBS и последующая термообработка при 650 ºС привели к значительному снижению сопротивления на границе катод | электролит (~2.5 кОм см^2) при 60 ºС. Увеличение содержания добавки (x > 5 масс.%) приводило к постепенному увеличению сопротивления (рисунок 7.13 б), что может быть связано с образованием и ростом количества примесных фаз, установленных с помощью РФА, рисунок 7.12б. Введение 5 масс.% LBS в $LiCoO_2$ привело к снижению сопротивления на границе между катодом и твердым электролитом с 260 до 50 Ом см^2 при 300 ºС.

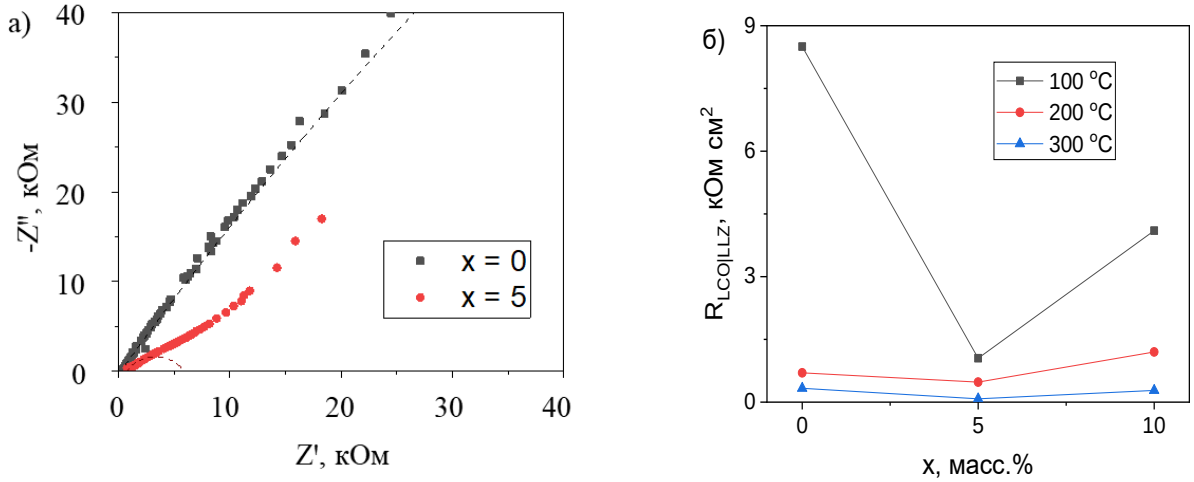


Рисунок 7.13. Годографы импеданса при 60 ºС (а) и зависимость сопротивления на границе (100-x) масс.% LCO + x масс.% LBS | c-LLZ от количества введенной добавки (б)

Согласно данным РЭМ, частицы кобальтита лития равномерно покрыты стеклообразной добавкой, а катодная масса имеет плотный контакт с композиционным твердым электролитом, рисунок 7.14. И можно сделать вывод, что 5 масс.% LBS достаточно для образования плотного контакта между двумя твердыми фазами. Следует отметить, что наилучший эффект наблюдался также при введении в LCO и NMC добавки Li_3BO_3 в количестве 5 масс.% в разделе 7.2. Таким

образом, введение стекла LBS приводит к формированию плотного контакта с твердым электролитом, обеспечивая построение стабильной сети для ионно-электронного переноса, как и в случае композиционного катода с добавкой LBO.

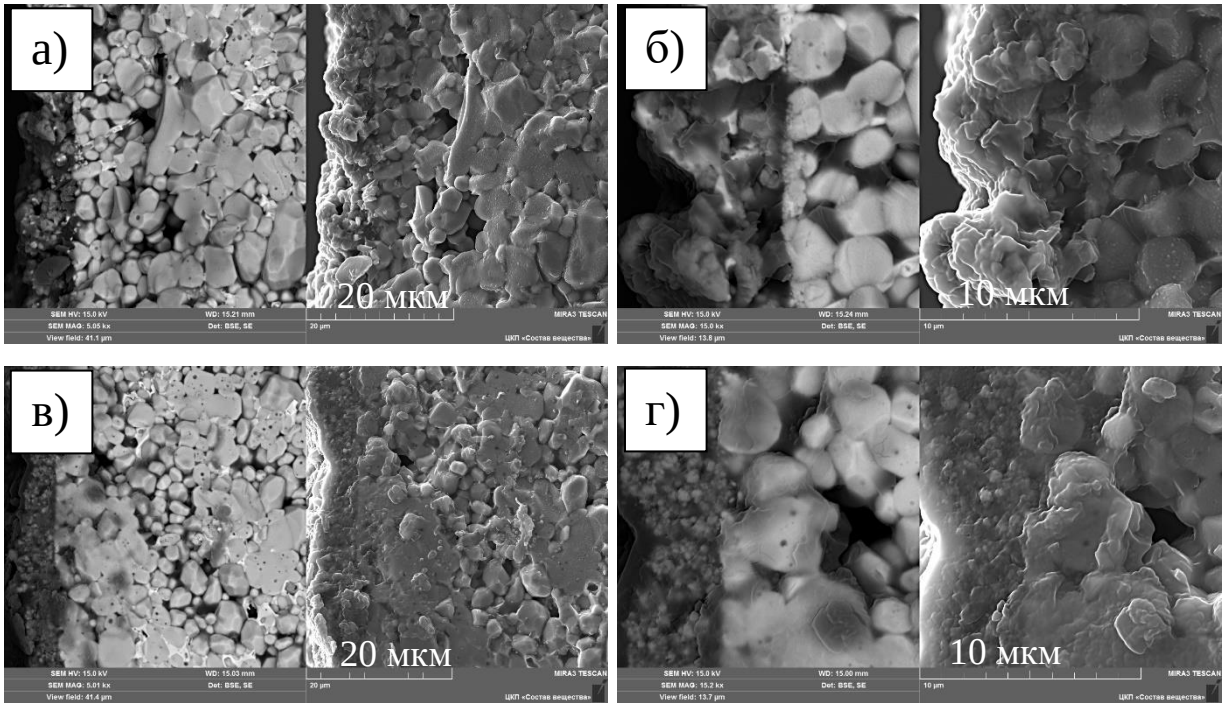


Рисунок 7.14. Микрофотографии скола (100-x) масс.% $LiCoO_2$ + x масс.% LBS | LLZcomp с x = 5 (а, б) и 10 (в, г)

Таким образом, было установлено влияние температуры и количества вводимой литий-проводящей легкоплавкой добавки (Li_3BO_3, стекло LBS) на формирование границы между кубическим LLZ и различными катодными материалами, рисунок 7.15. Для увеличения площади контакта и снижения сопротивления на границе катод | твердый электролит достаточно введения 5 масс.% добавки с последующей термообработкой, не приводящей к взаимодействию между фазами. Однако сопротивление на границе катод | твердый электролит семейства LLZ имеет достаточно высокие значения сопротивления даже при 200 °C (например, сопротивление на границе c-LLZ | 95 масс.% NMC + 5 масс.% LBO составляет ~500 Ом $см^2$), по сравнению с результатами, полученными для модифицированной границы анод | твердый электролит на основе LLZ, ~10 Ом $см^2$ (глава 6).

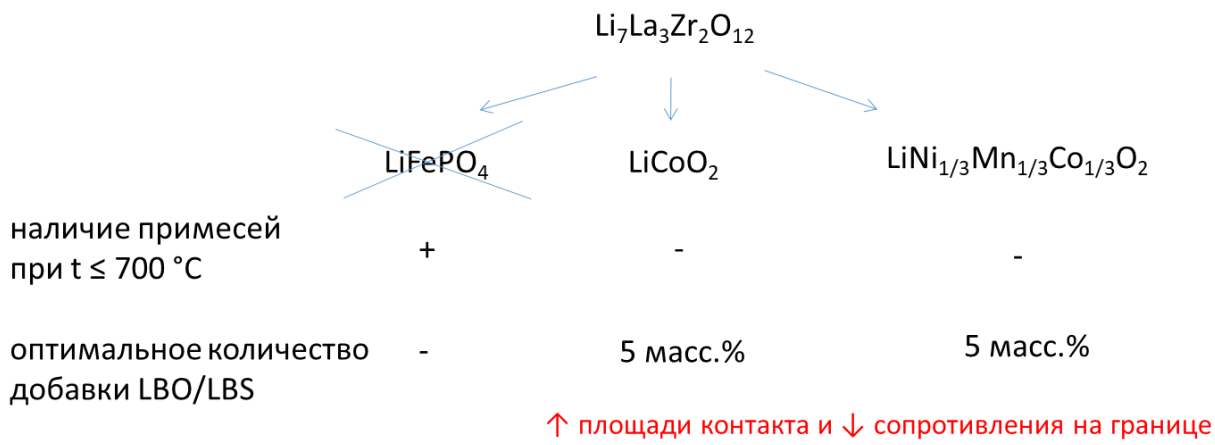


Рисунок 7.15. Схематическое изображение влияния температуры и количества вводимой литий-проводящей добавки на формирование границы между LLZ и различными катодными материалами

7.2.3. Комбинированная добавка

Согласно литературным данным [196, 201, 219-221], введение твердого электролита в композиционный катод направлено на улучшение механических свойств катодного материала при циклировании: LLZ выступает в качестве армирующей фазы, приводя к повышению механической прочности композиционного катода, а снижение содержания активного материала приводит к снижению деформаций в процессе циклирования. При создании композиционного катода за счет смешивания катода с твердым электролитом возможно увеличить площадь контакта и сформировать сеть для транспорта ионов лития. Поэтому с целью улучшения электрохимических характеристик полностью твердотельного источника тока в состав катодной массы был дополнительно введен литий-проводящий твердый электролит. Были получены композиционные катодные материалы на основе $LiCoO_2$ с добавлением легкоплавкой добавки и добавки твердого электролита для создания развитой поверхности раздела. Содержание LBS в размере 5 масс.% было зафиксировано для катодной массы на основании полученных данных (рисунок 7.15). На поверхность твердого электролита были нанесены композиционные катоды с различным содержанием твердого электролита – (95-y) масс.% LCO + 5 масс.% LBS + y масс.% c-LLZ (y = 5 и 10) и

подвергнуты термообработке при 650 °С в течение 30 мин. Согласно данным РФА (рисунок 7.16а) катодная масса имеет ярко выраженные пики, относящиеся к кобальтиту лития и пики, относящиеся к кубической модификации LLZ. Однако дополнительно в катодной массе наблюдается появление примесных фаз – $La_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75}$ и $La_2Li_{0,5}Co_{0,5}O_4$, свидетельствующих о процессе взаимодействия между катодом и твердым электролитом. Введение в катодную массу 5 масс.% твердого электролита приводит к возрастанию сопротивления на границе композиционный катод | твердый электролит до 120 °С, рост температуры приводит к снижению сопротивления на исследуемой границе по сравнению с полуэлементом без добавки твердого электролита в катодную массу (рисунок 7.16б). Сопротивление на границе (95-у) масс.% LCO + 5 масс.% LBS + у масс.% c-LLZ | c-LLZ составило 50 Ом см^2 при температуре 300 °С. Введение больших количеств твердого электролита (10 масс.%) приводит к увеличению сопротивления в исследуемой системе (рисунок 7.16в). Подобное поведение может быть связано с образованием примесных фаз в виде цирконата лантана лития и кобальтита лантана лития, установленного с помощью РФА.

Также добавка твердого электролита была введена в композиционные катодные материалы на основе $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ [345]. Содержание легкоплавкой добавки LBO в размере 5 масс.% было зафиксировано для катодной массы на основании экспериментальных данных (рисунок 7.15). На поверхность твердого электролита были нанесены композиционные катоды с различным содержанием твердого электролита: (95-у) масс.% NMC + 5 масс.% LBO + у масс.% c-LLZ (у=5 и 10) и подвергнуты термообработке при 700 °С в течение 30 мин. Согласно данным РФА (рисунок 7.17), катодная масса имеет ярко выраженные пики, относящиеся к NMC и небольшие пики, относящиеся к кубической модификации LLZ. Интенсивность пиков твердого электролита возрастает с увеличением его доли в катоде. Стоит отметить, что появления примесных фаз не обнаружено, как и в системе без добавления литий-проводящего электролита. Можно сделать вывод, что LLZ обладает более высокой реакционной способностью с LCO. На рисунке 7.17б представлены годографы импеданса при 230 ºС для системы (95-у) масс.%

NMC + 5 масс.% LBO + y масс.% c-LLZ | c-LLZ при y = 0 и 5. Видно, что введение в катодную массу 5 масс.% твердого электролита не приводит к значительным изменениям в сопротивлении на границе катод | твердый электролит. Увеличение количества введенного твердого электролита приводило к повышению сопротивления.

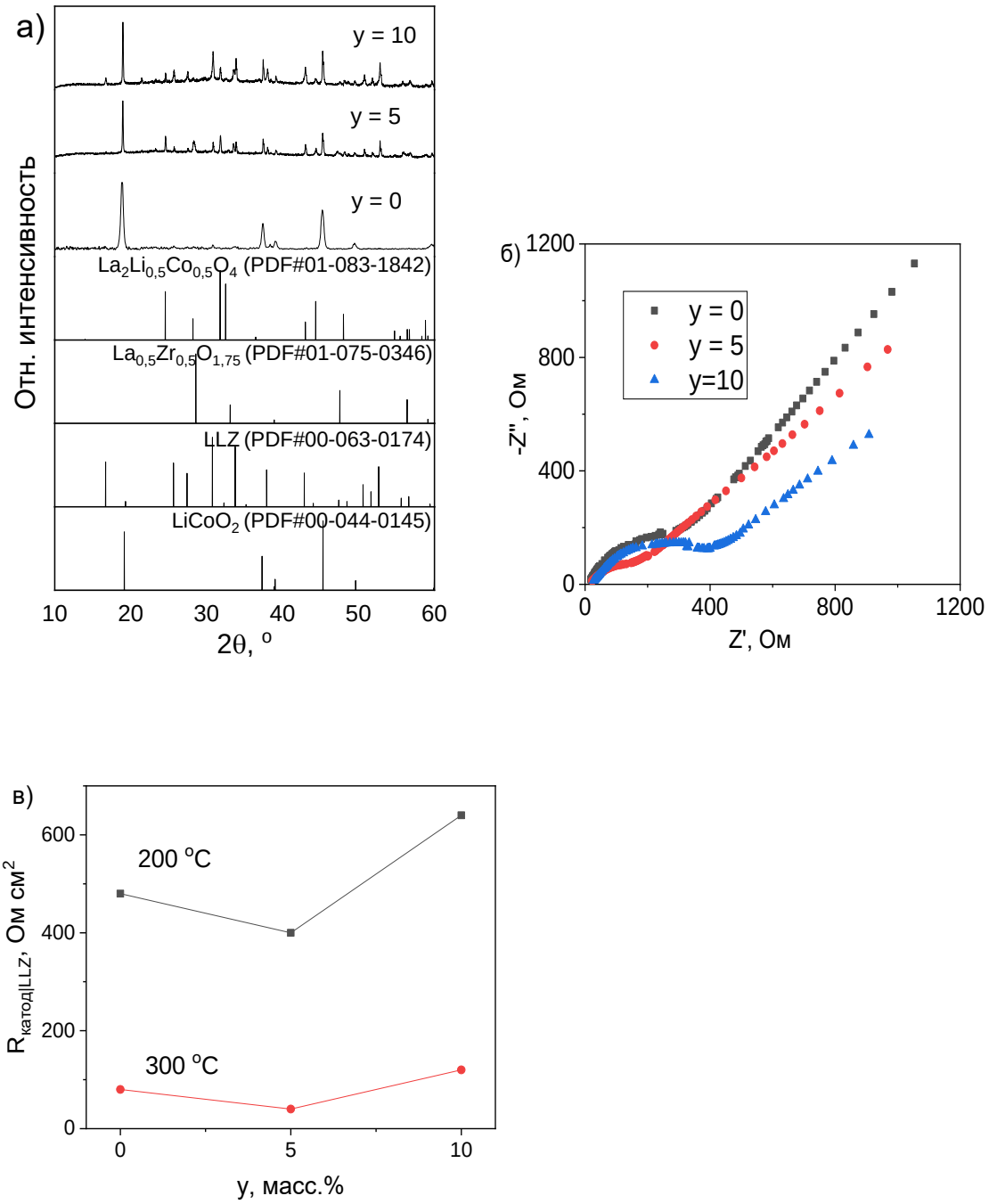


Рисунок 7.16. РФА поверхности (а) и годографы импеданса при 250 °C (б) и зависимость сопротивления на границе катод | твердый электролит от количества

введенной добавки (в) катодных полуэлементов (95-y) масс.% LCO + 5 масс.% LBS + y масс.% c-LLZ | c-LLZ

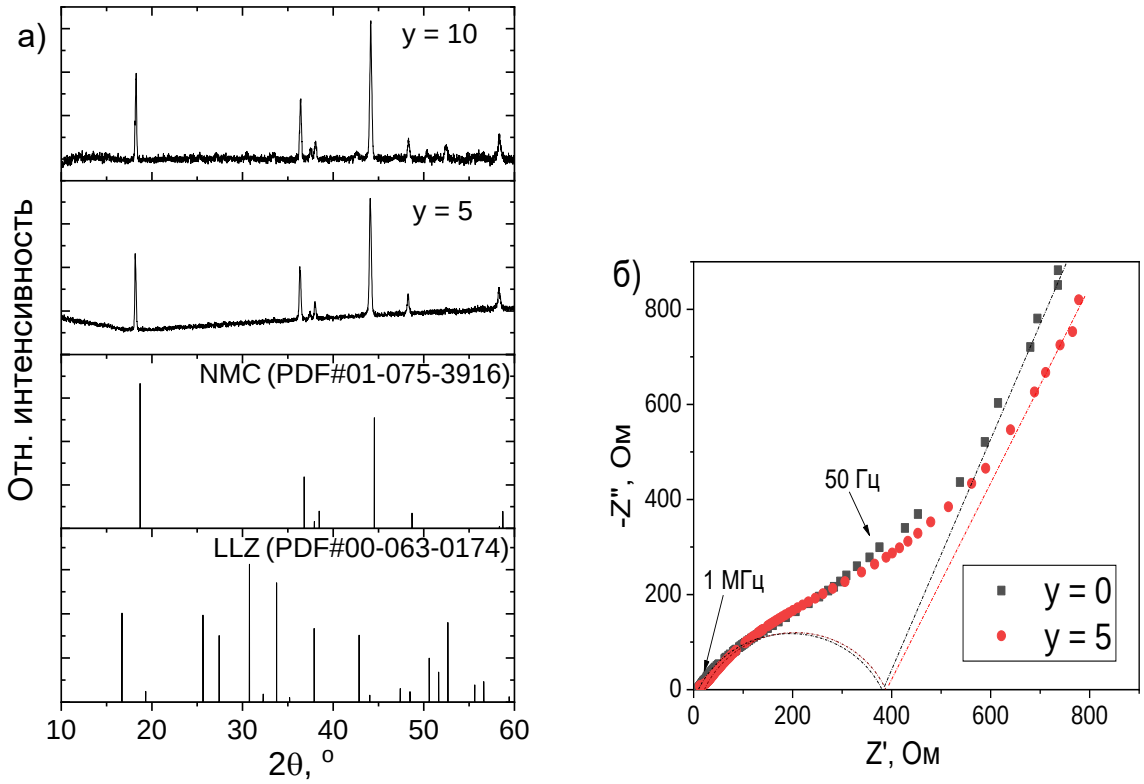


Рисунок 7.17. РФА поверхности (а) и годографы импеданса при 230 ºС (б) катодных полуэлементов (95-y) масс.% NMC + 5 масс.% LBO + y масс.% c-LLZ | c-LLZ

На рисунке 7.18 представлены микрофотографии скола и шлифа 90 масс.% NMC + 5 масс.% LBO + 5 масс.% c-LLZ | c-LLZ. Видно, что при введении 5 масс.% литий-проводящего твердого электролита в катодную массу также формируется плотный контакт катода с твердым электролитом, как и в случае композиционного катода с легкоплавкой добавкой (рисунок 7.14).

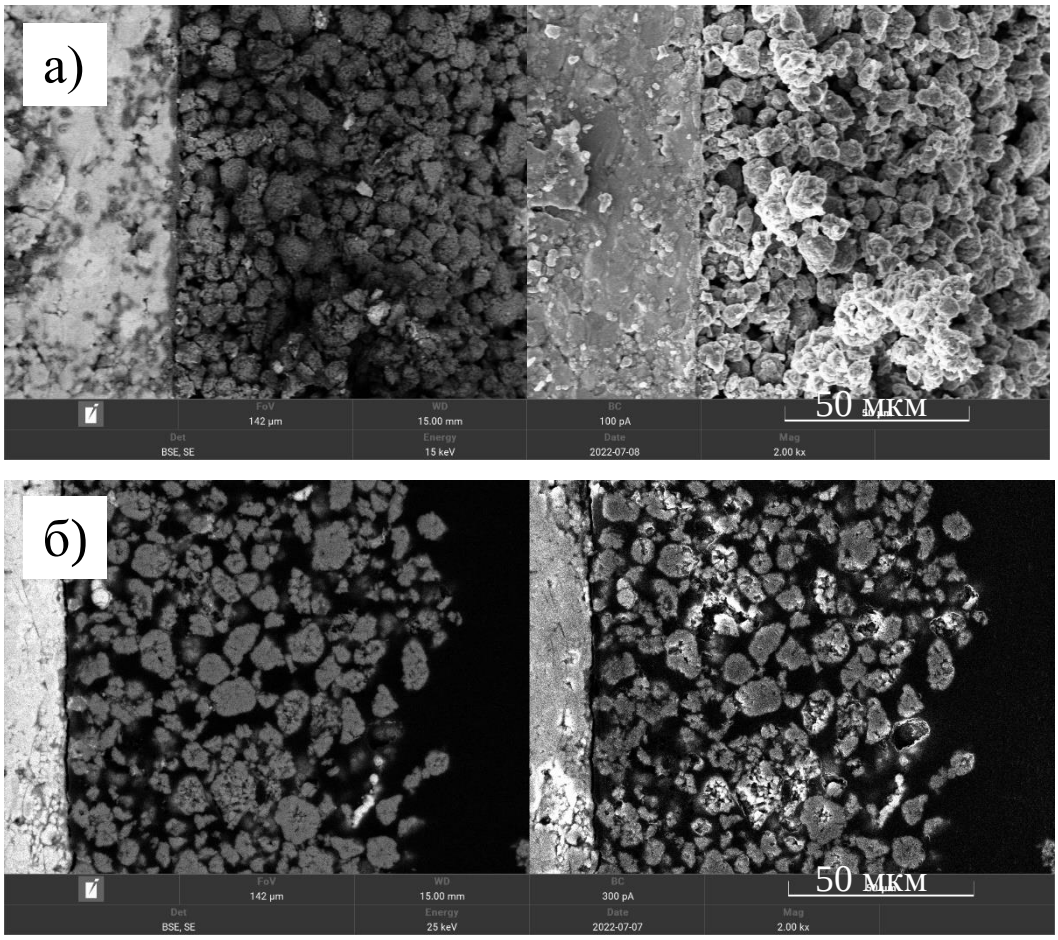


Рисунок 7.18 Микрофотографии скола (а) и шлифа (б) 90 масс.% NMC + 5 масс.% LBO + 5 масс.% c-LLZ | c-LLZ

7.3. Макеты полностью твердотельных источников тока

На основании проведенных исследований для сборки макета полностью твердотельного источника тока в качестве твердого электролита были выбраны: $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ и композиционный электролит на его основе с 1 масс.% LBS. Для оптимизации границы катод | твердый электролит в NMC вводили 5 масс.% легкоплавкой добавки LBO/LBS и проводили термообработку в установленном режиме. Затем была модифицирована граница литий | твердый электролит с помощью 150 нм алюминия или в качестве анода был использован Li-In сплав с 90 ат.% Li, сформированный на поверхности твердого электролита методом «in situ».

Циклические вольтамперограммы электрохимических ячеек 90 масс.% NMC + 5 масс.% LBO + 5 масс.% c-LLZ | c-LLZ | Li и 95 масс.% NMC + 5 масс.% LBS | $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LBS | Li-In (90 ат.% Li), снятые при температуре

200 °C в режиме 500…4900 мВ относительно НРЦ со скоростью 0,1 мВ/с, имеют асимметричный вид (рисунок 7.19). Основные пики реакции наблюдаются при 4,5 В при заряде (с пиковой начальной точкой 3,6 В) и 3.2 В при разряде (с пиковой начальной точкой 3,8 В) модельного источника тока. Кривые имеют воспроизводимый вид, что свидетельствует об отсутствии необратимых процессов при изменении направления тока.

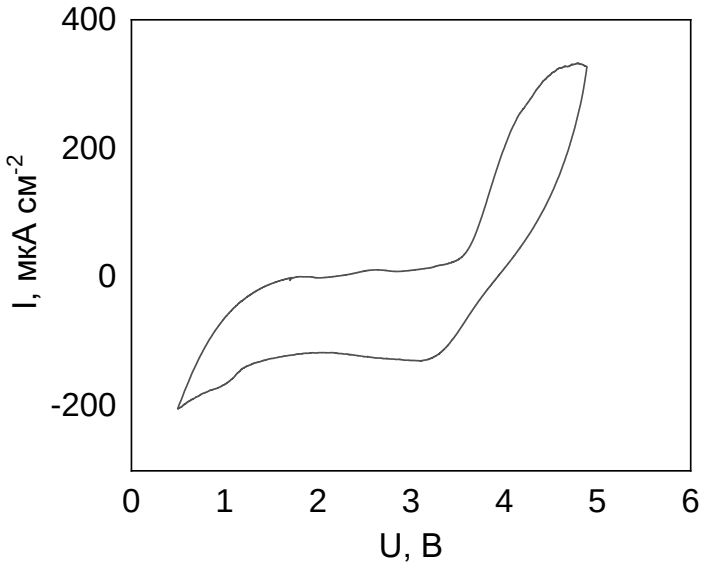


Рисунок 7.19. Циклическая вольтамперограмма ячейки 90 масс.% NMC + 5 масс.% LBO + 5 масс.% c-LLZ | c-LLZ | Li полученная в диапазоне потенциалов от 500 до 4900 мВ при температуре 200 °C

Электрохимические ячейки циклировали в гальваностатическом режиме при температуре 200 °C ступенчато повышая плотность тока от 5 до 100 мкА/см^2 по 1 ч на каждый шаг (рисунок 7.20). Кривые заряда-разряда при каждой плотности тока имели одинаковый вид. Плато заряда можно наблюдать в диапазоне напряжений 3,5 – 3,7 В, а плато разряда – в диапазоне 3,6 – 3,3 В с последующим резким падением напряжения до 1,7 – 1,5 В.

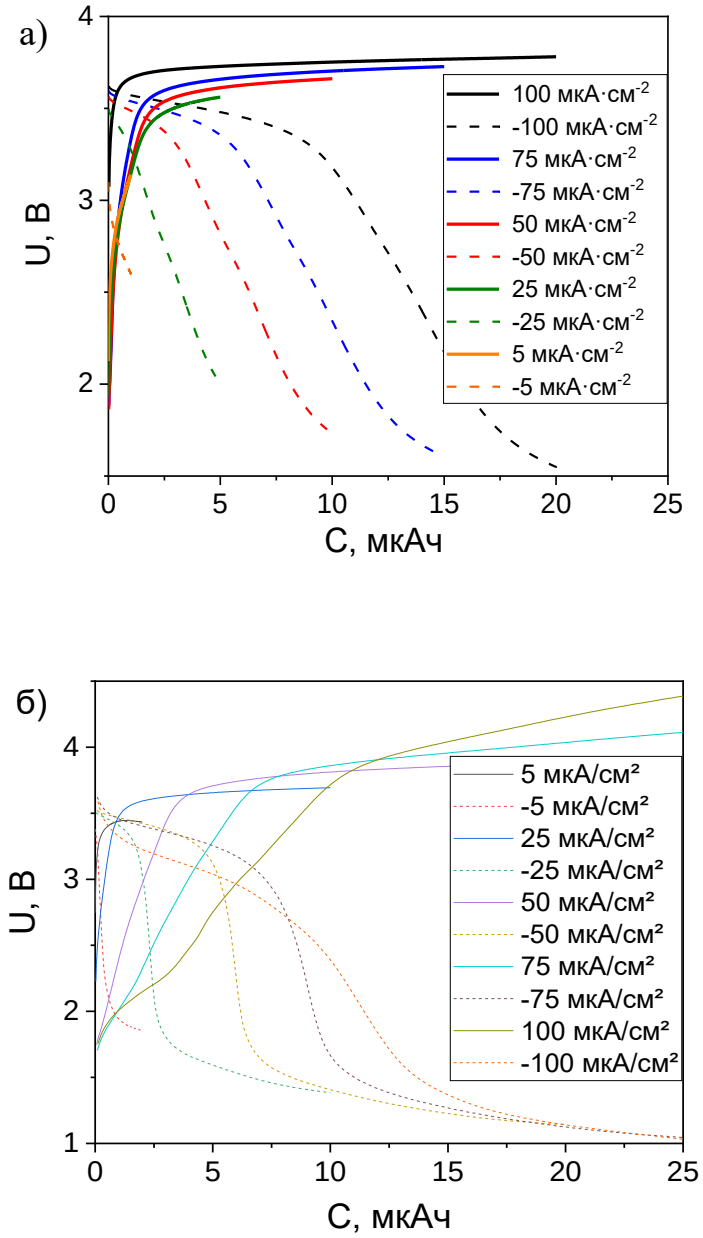


Рисунок 7.20. Зарядно-разрядные кривые ячеек 90 масс.% NMC + 5 масс.% LBO + 5 масс.% c-LLZ | c-LLZ | Li (а) и 95 масс.% NMC + 5 масс.% LBS | $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LBS | Li-In (90 ат.% Li) (б) в зависимости от емкости при температуре 200 °C

Проведено длительное циклирование ячейки 95 масс.% NMC + 5 масс.% LBS | $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LBS | Li-In (90 ат.% Li) при плотности тока 20 мкА/см^2 и температуре 200 °C (рисунок 7.21). Первые 10 циклов емкость не изменяется, с 10 по 50 цикл падение емкости составило около 60%. Деградации

компонентов электрохимической ячейки после циклирования с помощью РФА и РЭМ не установлено (рисунок 7.22).

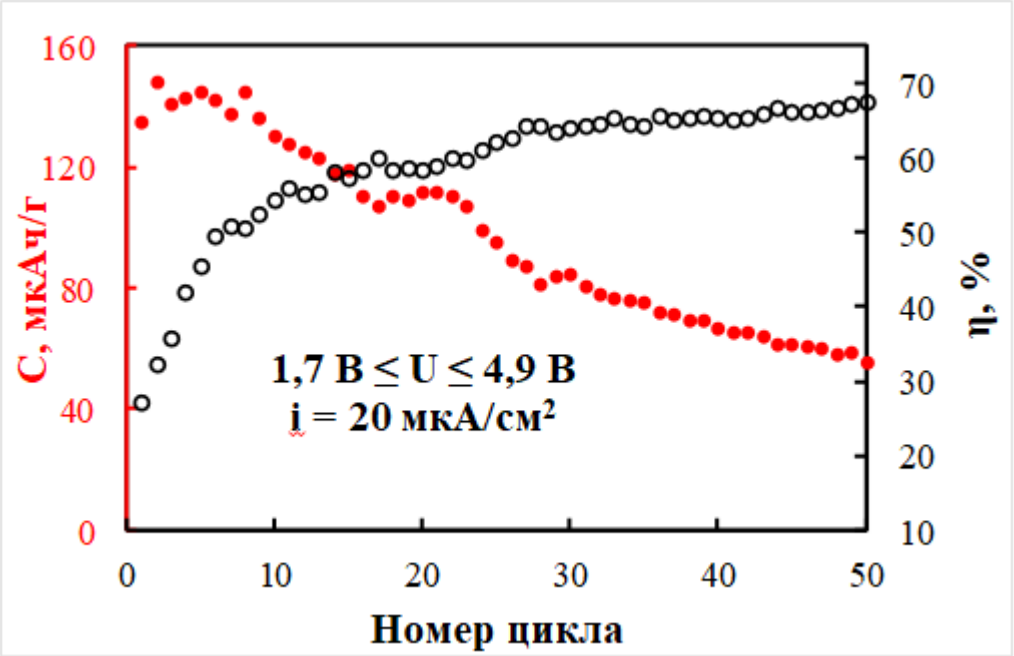


Рисунок 7.21. Зависимость емкости и кулоновской эффективности ячейки 95 масс.% NMC + 5 масс.% LBS | $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LBS | Li-In (90 ат.% Li) от номера цикла при температуре 200 °C

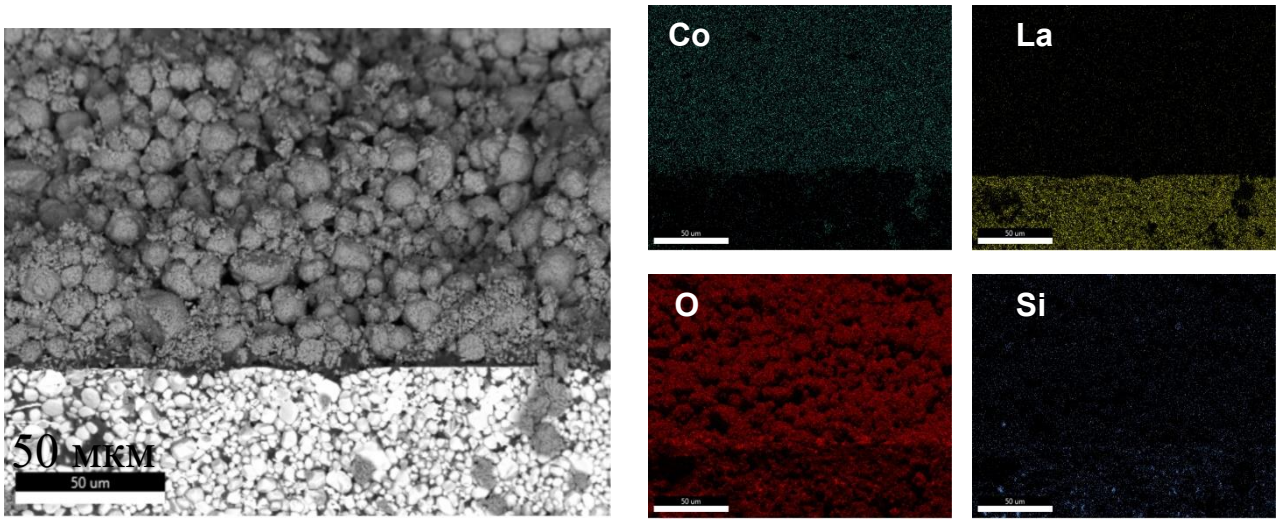


Рисунок 7.22. РЭМ скола 95 масс.% NMC + 5 масс.% LBS | $Li_{7,15}La_3Zr_{1,85}Al_{0,15}O_{12}$ + 1 масс.% LBS | Li-In (90 ат.% Li) после циклирования

В подавляющем количестве исследований модификация границы между катодом и твердым электролитом осуществлена с помощью жидкого или полимерного литий-проводящего электролита. Для макетов источников тока с

данной модификацией границы проведены длительные циклирования при комнатной температуре без значительного падения емкости [210-213]. Например, макеты с литиевым андом и $LiFePO_4$ демонстрировали высокие значения разрядной емкости – 140 [210], 120 мА ч /г [211]. В то же время число работ [121, 196, 215, 216, 218, 219], посвященных циклированию полностью твердотельных ячеек, в которых жидкие или полимерные электролиты не применялись, очень ограничено и полученные данные противоречивы (Таблица 7.1). В некоторых работах представлено циклирование исследуемых ячеек в течение 5-10 циклов без значительной потери емкости [215, 218]. Данный факт показывает возможность циклирования подобных ячеек в целом, но остается вопрос стабильности их работы и без значительной потери емкости в процессе циклирования. Заряд и разряд электрохимических ячеек с композиционным катодным материалом [215, 216, 218] был проведен при плотности тока 10 мкА/см^2 при различных температурах от 25 до 100 °С, максимальное количество циклов составило ~100. Так, например, падение емкости электрохимической ячейки с литиевым анодом, композиционным катодом на основе $LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O_2$ и твердым электролитом $Li_{6,75}La_3Zr_{1,75}Ta_{0,25}O_{12}$ за первые 5 циклов составило ~40% [217]. Предполагается, что наблюдаемое падение емкости может быть связано с образованием на границе катод | твердый электролит слоя, обедненного литием. Другие ячейки с композиционным катодом показывали более стабильное поведение в процессе циклирования [218, 219].

Таблица 7.1. – Макеты полностью твердотельных литиевых источников тока

Твердый электролит	Буферный анодный слой	Катод	Буферный катодный слой	Количество циклов / температура, °С	Падение емкости, %	Ссылка
LLZ Nb	–	$LiCoO_2$/ Li_3BO_3	–	5 / 25	0	215
LLZ Ta	–	NMC/	–	5 / 25	31-38	217

		Li_3BO_3/ $In_{2(1-x)}Sn_{2-x}O_3$				
LLZ композит	Ag	$LiCoO_2$/ Li_3BO_3/ LLZ	–	60 / 25	2	121
LLZ Al	Au	NMC/ Li_2SiO_3	Li_2SiO_3	10 / 100	0	218
LLZ Ta	–	$LiCoO_2$/ $Li_{2.3}C_{0.7}B_{0.3}O_3$/ LLZ	–	100 / 25	12	219
LLZ композит	In	NMC/ LBS	–	10 / 200	0	данная работа
LLZ композит	In	NMC/ LBS	–	50 / 200	60	данная работа

Толщина и проводимость электролита напрямую влияет на омическое сопротивление электролита и скорость диффузии ионов Li^+, что определяет внутреннее сопротивление химического источника тока, ток нагрузки, скорость зарядки и удельную мощность ячейки. При этом интересно отследить влияние толщины твердого электролита на удельные характеристики источника тока. Удельная энергоемкость аккумулятора (W, Вт·ч·кг$^{-1}$) может быть рассчитана согласно представленной формуле:

$$W = \frac{U \cdot C}{m} = \frac{U \cdot I \cdot t}{m}, \quad (7.1)$$

где C – емкость источника тока, А·ч; U – напряжение, В; I – ток заряда/разряда, А; t – время заряда/разряда, ч; m – масса устройства, кг.

В представленных в литературе данных при приведении значений разрядной емкости аккумулятора учитывается только масса катодного материала. Однако при расчете удельной энергоемкости аккумулятора необходимо учитывать массу всех составляющих компонентов устройства. В массу устройства в свою очередь заложены массы катода, анода, твердого электролита и токоподводов. Для расчета массы твердого электролита необходимо умножить плотность электролита на его

объем. При этом если рассмотреть в качестве примера переход от объемного образца (500 мкм) к пленке толщиной 10 мкм с сохранением плотности близкой к кристаллографической, то это позволит уменьшить массу твердого электролита в источнике тока в 50 раз. Если удельная емкость собранной ячейки составила 140 мкА ч/г, то переход к тонкопленочному электролиту приведет к повышению её удельной емкости до 7000 мкА ч/г. Таким образом, толщина твердого электролита играет огромную роль в определении плотности энергии на уровне ячейки, и более тонкие твердые электролиты необходимы для достижения более высоких массовых и объемных плотностей энергии.

На основании результатов проведенной работы и литературных данных можно сделать вывод, что именно граница между катодом и твердым электролитом остается лимитирующим фактором при разработке полностью твердотельных источников тока. Полученные результаты по циклированию макета полностью твердотельного источника тока находятся в соответствии с мировыми результатами в данном направлении и служат основой для будущих исследований.

7.4. Выводы по главе 7

7 глава посвящена композиционным катодным материалам для полностью твердотельных источников тока на основе твердых электролитов с гранатоподобной структурой. Разработаны стратегии для оптимизации границы катод | твердый электролит на основе LLZ за счет введения спекающих литий-проводящих добавок в катодный материал.

1. Была исследована термическая стабильность различных катодных материалов (LCO, NMC, LFP) с твердыми электролитами на основе LLZ. Установлено, что припекание катодного материала LFP к твердому электролиту LLZ не может быть рекомендовано в качестве способа оптимизации границы электрод|электролит в полностью твердотельном источнике тока вследствие высокой реакционной способности компонентов. В то время как LCO и NMC показали термическую стабильность компонентов вплоть до 700 ºС.
2. Введение легкоплавкой добавки бората лития в катодную массу с

последующей термообработкой при 700 ºС способствует формированию плотного контакта с твердым электролитом и снижению межграничного сопротивления с 260 до 40 (5 масс.% LBS) Ом см^2 при 300 ºС. Введение в композиционный катод 5 масс.% LBS приводит к снижению температуры термообработки до 650 ºС и межграничного сопротивления до 50 Ом см^2 при 300 ºС. Показано, что оптимальное количество спекающей добавки составляет 5 масс.%. Установлено, что введение в композиционную катодную массу на основе NMC до 5 масс.% твердого электролита не приводит к значительным изменениям в сопротивлении на границе катод | твердый электролит.

3. Процесс заряда-разряда макета полностью твердотельного источника тока с электролитом на основе LLZ, Li (Li-In) анодом и композиционным катодом возможен до плотности тока 100 мкА/см^2 при температуре 200 ºС. В течение первых нескольких циклов падения емкости не наблюдается, дальнейшее падение емкости может быть связано с образованием обедненного по литию слоя в структуре твердого электролита LLZ.

Представленные в главе 7 результаты опубликованы в работах [344-346, 348-357].

Заключение

В рамках проведенного исследования разработаны подходы к созданию полностью твердотельных литиевых источников тока посредством увеличения электропроводности литий-проводящего твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ путем сочетания гетеровалентных замещений различного типа и введения стеклообразных спекающих добавок, а также формирования границ твердый электролит | электрод, обеспечивающих плотный контакт и минимальное контактное сопротивление на границе.

К наиболее важным результатам относятся следующие:

1. Установлено влияние гетеровалентных замещений по подрешетке циркония на литий-катионную проводимость $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. Впервые проведено моделирование структуры соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и ряда твердых растворов в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ в рамках теории функционала плотности. Установлено, что замещение ионов Zr^{4+} катионами Ta^{5+} сопровождается уменьшением энергии миграции катионов Li^+, что может быть следствием геометрических изменений в элементарной ячейке.

2. На основании данных по влиянию двойного допирования при замещении Zr^{4+} на Nb^{5+}(или Ta^{5+}) и катионов Li^+ на Al^{3+}, на литий-катионную проводимость $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ установлено, что данный тип допирования приводит к снижению доли вклада зернограничного сопротивления с увеличением количества допанта (Al^{3+}). В исследуемой серии состав $Li_{6,6}Al_{0,05}La_3Zr_{1,75}Nb_{0,25}O_{12}$ обладал наибольшей проводимостью – 0,6 мСм/см при комнатной температуре, способный успешно конкурировать с литий-проводящими электролитами, рассматриваемыми в современных исследованиях в качестве компонентов полностью твердотельных источников тока.

3. Доказано, что электропроводность спеченных керамических образцов $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ может быть существенно увеличена (в 5 раз) путем введения в их состав трехкомпонентных литий-проводящих стекол $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$ или $40{,}2Li_2O{\cdot}5{,}7Y_2O_3{\cdot}54{,}1SiO_2$ в количестве, не превышающем 3 масс.%. Установлены температурные и концентрационные области, в которых не наблюдается

химического взаимодействия между стеклообразными добавками и твердым электролитом.

4. Впервые методом распределения времен релаксации показано, что транспорт ионов лития в композиционных твердых электролитах на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с добавлением трехкомпонентных литий-проводящих стекол осуществляется как по керамическим зернам, так и по объему стекла, и приводит к увеличению проводимости тетрагонального $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ при комнатной температуре с $5{,}2\cdot10^{-6}$ до $1{,}5\cdot10^{-5}$ ($65Li_2O\cdot27B_2O_3\cdot8SiO_2$) и $2{,}5\cdot10^{-5}$ См/см ($40{,}2Li_2O\cdot5{,}7Y_2O_3\cdot54{,}1SiO_2$).

5. Впервые экспериментально определена энтальпии образования $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ из соответствующих оксидов и элементов. Энтальпия образования $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ из оксидов составляет -168,0 кДж/моль и имеет близкое значение по порядку величины с цирконатами лития. С применением дифференциальной сканирующей калориметрии определена температурная зависимость изобарной теплоемкости $Li_7La_3Zr_2O_{12}$.

6. Методом термодинамического моделирования определены условия устойчивости соединения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в контакте с различными электродными материалами (Li, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiCoO_2$, $LiFePO_4$ и $LiMn_2O_4$). Показано, что предложенная методика может быть применена для предварительной оценки совместимости компонентов при сборке полностью твердотельных литиевых и литий-ионных источников тока.

7. Предложен метод создания плотного контакта между Li анодом и твердым электролитом путем нанесения на границу $Li_{анод}$ | твердый электролит буферного слоя из металлического алюминия. Установлено, что оптимальная толщина буферного слоя составляет 100-150 нм.

8. Впервые предложен способ формирования Li-In анода с высоким содержанием лития (80-90 ат.%) на поверхности литий-проводящего твердого электролита методом «in situ», заключающимся в последовательном нанесении металлического индия и лития с последующей термообработкой, благодаря чему уменьшена химическая агрессивность металлического лития.

9. В результате изучения методом ДСК термической и химической совместимости твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с катодными материалами установлено, что при температурах выше 500 °С между $LiFePO_4$ и твердым электролитом наблюдается химическое взаимодействие, в то время как $LiCoO_2$ и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ показали стабильность вплоть до 700 °С.

10. Предложена стратегия формирования плотного контакта на границе между твердым электролитом на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ и катодами составов $LiCoO_2$ и $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ за счет введения в катодный материал в качестве связующего 5 масс.% литий-проводящей стеклообразной добавки $65Li_2O{\cdot}27B_2O_3{\cdot}8SiO_2$, что позволяет уменьшить электросопротивление на границе двух твердых фаз в 5 раз. Собранные макеты полностью твердотельных литиевых источников тока на основе разработанных материалов показали стабильность рабочих характеристик при плотности тока 20 мкА/см^2 при 200 °С в течение первых 10 циклов.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Перспективными направлениями дальнейшей разработки полностью твердотельных источников тока являются:

1. переход к тонкопленочным методикам формирования литий-проводящего твердого электролита на основе кубического $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, в том числе и композиционных материалов, с целью уменьшения сопротивления ячейки и увеличения удельных характеристик источника тока;
2. развитие новых методик и подходов к созданию границы твердый электролит | катод с наибольшей площадью контакта, способствующей повышенной диффузии ионов лития, а также разработка решений по увеличению стабильности ячеек при долговременном циклировании.

Список литературы

1. Yaroslavtsev A. B. Solid electrolytes: Main prospects of research and development / A. B. Yaroslavtsev // Russian Chemical Reviews. – 2016. – V. 85. – I. 11. – P. 1255.

2. Voropaeva D. Y., Stenina I. A., Yaroslavtsev A. B. Solid-state electrolytes: a way to increase the power of lithium-ion batteries / D. Y. Voropaeva, I. A. Stenina, A. B. Yaroslavtsev // Russian Chemical Reviews. – 2024. – V. 93. – P. 6.

3. Stenina I. Solid Electrolytes Based on NASICON-Structured Phosphates for Lithium Metal Batteries / I. Stenina, S. Novikova, D. Voropaeva, A. Yaroslavtsev // Batteries. – 2023. – V. 9. – No. 8. – P. 407.

4. Campanella D. Beyond Garnets, Phosphates and Phosphosulfides Solid Electrolytes: New Ceramic Perspectives for All Solid Lithium Metal Batteries / D. Campanella, D. Belanger, A. Paolella // Journal of Power Sources. – 2021. – V. 482. – P. 228949.

5. Xu L. Garnet Solid Electrolyte for Advanced All-Solid-State Li Batteries / L. Xu, J. Li, W. Deng, H. Shuai, S. Li, Z. Xu, J. Li, H. Hou, H. Peng, G. Zou, X. Ji // Advanced Energy Mater. – 2021. – V. 11. – P. 2000648.

6. Palakkathodi Kammampata S. Cruising in Ceramics–Discovering New Structures for All-Solid-State Batteries–Fundamentals, Materials, and Performances / S. Palakkathodi Kammampata, V. Thangadurai // Ionics. – 2018. – V. 24. – I. 3. – P. 639–660.

7. Liu Q. Challenges and Perspectives of Garnet Solid Electrolytes for All Solid-State Lithium Batteries / Q. Liu, Z. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y. He, F. Kang, B. Li // Journal of Power Sources. – 2018. – V. 389. – P. 120–134.

8. Zheng F. Review on Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. / F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, L. Lu // Journal of Power Sources. – 2018. – V. 389. – P. 198-213. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.022.

9. Takada K. Progress in Solid Electrolytes toward Realizing Solid-State Lithium Batteries / K. Takada // Journal of Power Sources. – 2018. – V. 394. – P. 74–85.

10. Wu Z. Utmost Limits of Various Solid Electrolytes in All-Solid-State Lithium Batteries: A Critical Review / Z. Wu, Z. Xie, A. Yoshida, Z. Wang, X. Hao, A. Abudula, G. Guan // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – V. 109. – P. 367–385.

11. Samson A. J. A Bird's-Eye View of Li-Stuffed Garnet-Type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramic Electrolytes for Advanced All-Solid-State Li Batteries / A. J. Samson, K. Hofstetter, S. Bag, V. Thangadurai // Energy Environ. Sci. – 2019. – V. 12. – I. 10. – P. 2957–2975.

12. Ramakumar S. Lithium Garnets: Synthesis, Structure, Li^+ Conductivity, Li^+ Dynamics and Applications / S. Ramakumar, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, L. S. Shankar, R. Murugan // Progress in Materials Science. – 2017. – V. 88. – P. 325–411.

13. Thangadurai V. Crystal Structure Revision and Identification of Li^+-Ion Migration Pathways in the Garnet-like $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M = Nb, Ta) Oxides / V. Thangadurai, S. Adams, W. Weppner // Chem. Mater. – 2004. – V. 16. – I. 16. – P. 2998–3006.

14. Hayashi K. New Phases in La_2O_3-Li_2O-Ta_2O_5 System / K. Hayashi, H. Noguchi, S. Fujiwara // Materials Research Bulletin. – 1986. – V. 21. – I. 3. – P. 289–293.

15. Hayashi K. New Phase in the La_2O_3-Li_2O-Nb_2O_5 System / K. Hayashi, H. Noguchi, I. Sato // Materials Research Bulletin. – 1986. – V. 21. – I. 5. – P. 523–527.

16. Abbattista F. Remarks on the Binary Systems Li_2O–Me_2O_5 (Me=Nb, Ta) / F. Abbattista, M. Vallino, D. Mazza // Materials Research Bulletin. – 1987. – V. 22. – P. 1019–1027.

17. Mazza D. Remarks on a Ternary Phase in the La_2O_3-Me_2O_5-Li_2O System (Me=Nb, Ta) / D. Mazza // Materials Letters. – 1988. – V. 7. – I. 5-6. – P. 205–207.

18. Hyooma H. Crystal structures of $La_3Li_5M_2O_{12}$ (M=Nb,Ta) / H. Hyooma, K. Hayashi // Materials Research Bulletin. – 1988. – V. 23. – P. 1399–1407.

19. Cussen E. J. The structure of lithium garnets: cation disorder and clustering in a new family of fast Li^+ conductors / E. J. Cussen // Chem. Commun. – 2006. – P. 412–413.

20. Murugan R. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – V. 46. – I. 41. – P. 7778–7781.

21. Awaka J. Synthesis and Structure Analysis of Tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with the Garnet-Related Type Structure / J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – I. 8. – P. 2046–2052.

22. Awaka J. Crystal structure of lithium-ion conducting cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Awaka J., Takashima A., Kataoka K., Kijima N. // Materials Letters. – 2011. – V. 40. – P. 60–62.

23. Geiger C. A. Crystal Chemistry and Stability of "$Li_7La_3Zr_2O_{12}$" Garnet: A Fast Lithium-Ion Conductor / C. A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, W. Weppner // Inorganic Chemistry. – 2011. – V. 50. – P. 1089–1097.

24. Jalem R. Concerted migration mechanism in the Li ion dynamics of garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / R. Jalem, Y. Yamamoto, H. Shiiba, M. Nakayama // Chemistry of Materials. – 2013. – V. 25. – P. 425–430.

25. Shimonishi Y. Synthesis of garnet-type Li7-xLa3Zr2O12-0.5x and its stability in aqueous solutions / Y. Shimonishi, A. Toda, T. Zhang // Solid State Ionics. – 2011. – V. 183. – P. 48–53.

26. Kumazaki S. High lithium ion conductivity $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ by inclusion of both Al and Si / S. Kumazaki, Y. Iriyama, K.H. Kim, R. Murugan // Electrochemistry communications. – 2011. – V.13. – P. 509–512.

27. Tietz F. Synthesis and Raman micro-spectroscopy investigation of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / F. Tietz, T. Wegener, M.T. Gerhards, M. Giarola // Solid State Ionics. – 2013. – V. 230. – P. 77–82.

28. Rangasamy E. The Role of Al and Li Concentration on the Formation of Cubic Garnet Solid Electrolyte of Nominal Composition $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Sakamoto // Solid State Ionics. – 2012. – V. 206. – P. 28–32.

29. Matsuda Y. Phase Formation of a Garnet-Type Lithium-Ion Conductor $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ / Y. Matsuda, K. Sakamoto, M. Matsui, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi // Solid State Ionics. – 2015. – V. 277. – P. 23–29.

30. Hubaud A. A. Thermal Expansion in the Garnet-Type Solid Electrolyte $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ as a Function of Al Content / A. A. Hubaud, D. J. Schroeder, B. J. Ingram, J. S. Okasinski, J. T. Vaughey // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 644. – P. 804–807.

31. Wachter-Welzl A. The origin of conductivity variations in Al-stabilized $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ceramics / A. Wachter-Welzl, J. Kirowitz, R. Wagner, S. Smetaczek, G. C. Brunauer, M. Bonta, D. Rettenwander, S. Taibl, A. Limbeck, G. Amthauer, J. Fleig // Solid State Ionics. – 2018. – V. 319. – P. 203–208.

32. Hu Z. High Li-Ion Conductivity of Al-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Synthesized by Solid-State Reaction / Z. Hu, H. Liu, H. Ruan, R. Hu, Y. Su, L. Zhang // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – I. 10. – P. 12156–12160.

33. Ashuri M. Al-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnet-Type Solid Electrolytes for Solid-State Li-Ion Batteries / M. Ashuri, M. Golmohammad, A. Soleimany Mehranjani, M. Faghihi Sani // Journal of Materials Science: Mater. Electron. – 2021. – V. 32. – I. 5. – P. 6369–6378.

34. Castillo A. Bulk Li Mobility Enhancement in Spark Plasma Sintered $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ Garnet / A. Castillo, T. Charpentier, O. Rapaud, N. Pradeilles, S. Yagoubi, E. Foy, M. Moskura, H. Khodja // Ceramics International. –2018. – V. 44. – I. 15. – P. 18844–18850.

35. Zhao P. Self-Consolidation Mechanism and Its Application in the Preparation of Al-Doped Cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / P. Zhao, G. Cao, Z. Jin, H. Ming, Y. Wen, Y. Xu, X. Zhu, Y. Xiang, S. Zhang // Materials & Design. – 2018. – V. 139. – P. 65–71.

36. Zhuang L. Phase Transformation and Grain-Boundary Segregation in Al-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramics / L. Zhuang, X. Huang, Y. Lu, J. Tang, Y. Zhou, X. Ao, Y. Yang, B. Tian // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – I. 16. – P. 22768–22775.

37. Bonilla M.R. Exploring Li-Ion Conductivity in Cubic, Tetragonal and Mixed-Phase Al-Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Using Atomistic Simulations and Effective

Medium Theory / M. R. Bonilla, F. A. García Daza, J. Carrasco, E. Akhmatskaya // Acta Materialia. – 2019. – V. 175. – P. 426–435.

38. Duvel A. Mechanosynthesis of Solid Electrolytes: Preparation, Characterization, and Li Ion Transport Properties of Garnet-Type Al-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Crystallizing with Cubic Symmetry / A. Duvel, A. Kuhn, L. Robben, M. Wilkening, P. Heitjans // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – I. 29. – P. 15192–15202.

39. Matsuda Y. Sintering Behavior and Electrochemical Properties of Garnet-like Lithium Conductor $Li_{6.25}M_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ (M: Al^{3+} and Ga^{3+}) / Y. Matsuda, A. Sakaida, K. Sugimoto, D. Mori, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi // Solid State Ionics. – 2017. – V. 311. – P. 69–74.

40. Li C. Ga-Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$: An Investigation Based on Grain Coarsening in Garnet-Type Lithium Ion Conductors / C. Li, Y. Liu, J. He, K. S. Brinkman // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 695. – P. 3744–3752.

41. Qin S. Growth of Self-Textured Ga^{3+}-Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramics by Solid State Reaction and Their Significant Enhancement in Ionic Conductivity / S. Qin, X. Zhu, Y. Jiang, M. Ling, Z. Hu, J. Zhu // Applied Physics Letters. – 2018. – V. 112. – I. 11. – P. 113901.

42. Jalem R. Effects of Gallium Doping in Garnet-Type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes / R. Jalem, M. J. D. Rushton, W. Manalastas, M. Nakayama, T. Kasuga, J. A. Kilner, R. W. Grimes // Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – I. 8. – P. 2821–2831.

43. Wolfenstine J. Synthesis and High Li-Ion Conductivity of Ga-Stabilized Cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / J. Wolfenstine, J. Ratchford, E. Rangasamy, J. Sakamoto, J. L. Allen // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 134. – I. 2-3. – P. 571–575.

44. Sharifi O. Improved Ga-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnet-Type Solid Electrolytes for Solid-State Li-Ion Batteries / O. Sharifi, M. Golmohammad, M. Soozandeh, A. S. Mehranjani // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2023. – V. 27. – P. 2433–2444.

45. Han G. Correlating the Effect of Dopant Type (Al, Ga, Ta) on the Mechanical and Electrical Properties of Hot-Pressed Li-Garnet Electrolyte / G. Han, B.

Kinzer, R. Garcia-Mendez, H. Choe, J. Wolfenstine, J. Sakamoto // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V. 40. – I. 5. – P. 1999–2006.

46. Brugge R. H. Germanium as a Donor Dopant in Garnet Electrolytes / R. H. Brugge, J. A. Kilner, A. Aguadero // Solid State Ionics. – 2019. – V. 337. – P. 154–160.

47. Amardeep. Mg-Doping towards Enhancing the Composition-Phase-Structural Stability of Li-La-Zirconate Based Cubic Garnet upon Exposure to Air / Amardeep, S. Kobi, A. Mukhopadhyay // Scripta Materialia. – 2019. – V. 162. – P. 214–218.

48. Jiang Y. Investigation of Mg^{2+}, Sc^{3+} and Zn^{2+} Doping Effects on Densification and Ionic Conductivity of Low-Temperature Sintered $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnets / Y. Jiang, X. Zhu, S. Qin, M. Ling, J. Zhu // Solid State Ionics. – 2017. – V. 300. – P. 73–77.

49. Xiang X. Crystal Structure and Lithium Ionic Transport Behavior of Li Site Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / X. Xiang, Y. Liu, F. Chen, W. Yang, J. Yang, X. Ma, D. Chen, K. Su, Q. Shen, L. Zhang // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V. 40. – I. 8. – P. 3065–3071.

50. Rettenwander D. Synthesis and Crystal Chemistry of the Fast Li-Ion Conductor $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Doped with Fe / D. Rettenwander, C. A. Geiger, G. Amthauer // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – I. 14. – P. 8005–8009.

51. Rettenwander D. The Solubility and Site Preference of Fe^{3+} in $Li_{7-3x}Fe_xLa_3Zr_2O_{12}$ Garnets / D. Rettenwander, C. A. Geiger, M. Tribus, P. Tropper, R. Wagner, G. Tippelt, W. Lottermoser, G. Amthauer // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – V. 230. – P. 266–271.

52. Hanc E. Synthesis Procedure and Effect of Nd, Ca and Nb Doping on Structure and Electrical Conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnets / E. Hanc, W. Zając, J. Molenda // Solid State Ionics. – 2014. – V. 262. – P. 617–621.

53. Deviannapoorani C. Investigation on Lithium Ion Conductivity and Structural Stability of Yttrium-Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / C. Deviannapoorani, L. S. Shankar, S. Ramakumar, R. Murugan // Ionics. – 2016. – V. 22. – I. 8. – P. 1281–1289.

54. Park K. Synthesis and Photoluminescence Properties of New Garnet-Type Red-Emitting $Li_7La_{3-x}Zr_2O_{12}$:xEu^{3+} Phosphors / K. Park, D. A. Hakeem, D. H. Kim, G. W. Jung, S. W. Kim // Scripta Materialia. – 2020. – V. 179. – P. 92–98.

55. Abdulai M. Lanthanide doping of $Li_7La_{3-x}M_xZr_2O_{12}$ (M=Sm, Dy, Er, Yb; x=0.1–1.0) and dopant size effect on the electrochemical properties / M. Abdulai, K. B. Dermenci, S. Turan // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – I. 12. – P. 17034–17040.

56. Rangasamy E. The Effect of 24c-Site (A) Cation Substitution on the Tetragonal–Cubic Phase Transition in $Li_{7-x}La_{3-x}A_xZr_2O_{12}$ Garnet-Based Ceramic Electrolyte / E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Allen, J. Sakamoto // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 230. – P. 261–266.

57. Song S. Crystal Structure, Migration Mechanism and Electrochemical Performance of Cr-Stabilized Garnet / S. Song, B. Yan, F. Zheng, H. M. Duong, L. Lu // Solid State Ionics. – 2014. – V. 268. – P. 135–139.

58. Wang X. High Lithium Ionic Conductivity of Garnet-Type Oxide $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Sm_xO_{12}$ (x = 0–0.1) Ceramics / X. Wang, J. Liu, R. Yin, Y. Xu, Y. Cui, L. Zhao, X. Yu // Materials Letters. – 2018. – V. 231. – P. 43–46.

59. Song S. Gd-Doped $Li_7La_3Zr_2O_1$ Garnet-Type Solid Electrolytes for All-Solid-State Li-Ion Batteries / S. Song, B. Chen, Y. Ruan, J. Sun, L. Yu, Y. Wang, J. Thokchom // Electrochimica Acta. – 2018. – V. 270. – P. 501–508.

60. Murugan R. High Conductive Yttrium Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Cubic Lithium Garnet / R. Murugan, S. Ramakumar, N. Janani // Electrochemistry Communications. – 2011. – V. 13. – I. 12. – P. 1373–1375.

61. Kotobuki M. High Conductive Al-Free Y-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Prepared by Spark Plasma Sintering / M. Kotobuki, M. Koishi // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 826. – P. 154213.

62. Hu S. Structure and Ionic Conductivity of $Li_7La_3Zr_{2-x}Ge_xO_{12}$ Garnet-like Solid Electrolyte for All Solid State Lithium Ion Batteries / S. Hu, Y. F. Li, R. Yang, Z. Yang, L. Wang // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – I. 6. – P. 6614–6618.

63. Wang T. Processing and Enhanced Electrochemical Properties of $Li_7La_3Zr_{2-x}Ti_xO_{12}$ Solid Electrolyte by Chemical Co-Precipitation / T. Wang, X. Zhang, Z. Yao, J. Li, K. Zhu, J. Wang, K. Yan // Journal of Electronic Materials. – 2020. – V. 49. – I. 8. – P. 4910–4915.

64. Zhang Y. Synergistic Regulation of Garnet-Type Ta-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte by Li^+ Concentration and Li^+ Transport Channel Size / Y. Zhang, J. Deng, D. Hu, F. Chen, Q. Shen, L. Zhang, S. Dong // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 296. – P. 823–829.

65. Ohta S. High Lithium Ionic Conductivity in the Garnet-Type Oxide $Li_{7-X}La_3(Zr_{2-X},Nb_X)O_{12}$ (X=0–2) / S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka // Journal of Power Sources. – 2011. – V. 196. – I. 6. – P. 3342–3345.

66. Zhao P. Garnet-like $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ (x=0-0.7) Solid State Electrolytes Enhanced by Self-Consolidation Strategy / P. Zhao, Y. Xiang, Y. Wen, M. Li, X. Zhu, S. Zhao, Z. Jin, H. Ming, G. Cao // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38. – I. 16. – P. 5454–5462.

67. Reis S. Effect of Zr^{4+} on Lithium-Ion Conductivity of Garnet-Type $Li_{5+x}La_3(Nb_{2-x}Zr_x)O_{12}$ Solid Electrolytes / S. Reis, R. Grosso, J. Kosctiuk, M. Franchetti, F. Oliveira, A. Souza, C. Gonin, H. Freitas, R. Monteiro, L. Parreira, M. Berton // Batteries. – 2023. – V. 9. – I. 2. – P. 137.

68. Inada R. Synthesis and Properties of Al-Free $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ Garnet Related Oxides / R. Inada, K. Kusakabe, T. Tanaka, S. Kudo, Y. Sakurai // Solid State Ionics. – 2014. – 262. – P. 568–572.

69. Zhang T. Pressureless Sintering of Al-Free Ta-Doped Lithium Garnets $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ and the Degradation Mechanism in Humid Air / T. Zhang, T. D. Christopher, S. Huang, Y. Liu, W. Gao, T. Sohnel, P. Cao // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – I. 16. – P. 20954–20960.

70. Wang Z. Synthesis of Lithium Garnet Oxides of the Compositions Series $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ / Z. Wang, J. Mo, Y. Wu, H. Ye, X. Wu // Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition. – 2017. – V. 32. – I. 6. – P. 1261–1264.

71. Gong Y. Effect of Sintering Process on the Microstructure and Ionic Conductivity of $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ Ceramics / Y. Gong, Z.-G. Liu, Y.-J. Jin, J.-H. Ouyang, L. Chen, Y.-J. Wang // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – I. 15. – P. 18439–18444.

72. Liu K. Excess Lithium Salt Functions More than Compensating for Lithium Loss When Synthesizing $Li_{6.5}La_3Ta_{0.5}Zr_{1.5}O_{12}$ in Alumina Crucible / K. Liu, J.-T. Ma, C.-A. Wang // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 260. – P. 109–114.

73. Thompson T. A Tale of Two Sites: On Defining the Carrier Concentration in Garnet-Based Ionic Conductors for Advanced Li Batteries / T. Thompson, A. Sharafi, M. D. Johannes, A. Huq, J. L. Allen, J. Wolfenstine, J. Sakamoto // Advanced Energy Materials. – 2015. – V. 5. – P. 1500096.

74. Schwanz D. K. Bi Aliovalent Substitution in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnets: Structural and Ionic Conductivity Effects / D. K. Schwanz, A. Villa, M. Balasubramanian, B. Helfrecht, E. E. Marinero // AIP Advances. – 2020. – V. 10. – I. 3. – P. 035204.

75. Ramakumar S. Structure and Li^+ Dynamics of Sb-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Fast Lithium Ion Conductors / S. Ramakumar, L. Satyanarayana, S. V. Manorama, R. Murugan // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – V. 15. – I. 27. – P. 11327.

76. Liang X. High Lithium-Ion Conductivity in All-Solid-State Lithium Batteries by Sb Doping LLZO / X. Liang, S. Li, , G. Yang, X. Wu, D. Huang, Y. Ning, J. Luo, Z. Fang // Applied Physics A. – 2022. – V. 128. – I. 4. – P. 1–12.

77. Gao Y. X. Mechanism of Lithium Ion Diffusion in the Hexad Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes / Y. X. Gao, X. P. Wang, H. Lu, L. C. Zhang, L. Ma, Q. F. Fang // Solid State Ionics. – 2016. – V. 291. – P. 1–7.

78. Li Y. W-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramic Electrolytes for Solid State Li-Ion Batteries / Y. Li, Z. Wang, Y. Cao, F. Du, C. Chen, Z. Cui, X. Guo // Electrochimica Acta. – 2015. – V. 180. – P. 37–42.

79. Rettenwander D. Synthesis, Crystal Chemistry, and Electrochemical Properties of $Li_{7-2x}La_3Zr_{2-x}Mo_xO_{12}$ (x = 0.1–0.4): Stabilization of the Cubic Garnet Polymorph via Substitution of Zr^{4+} by Mo^{6+} / D. Rettenwander, A. Welzl, L. Cheng, J.

Fleig, M. Musso, E. Suard, M. M. Doeff, G. J. Redhammer, G. Amthauer // Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54. – I. 21. – P. 10440–10449.

80. Deviannapoorani C. Lithium Ion Transport Properties of High Conductive Tellurium Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Cubic Lithium Garnets / C. Deviannapoorani, L. Dhivya, S. Ramakumar, R. Murugan // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 240. – P. 18–25.

81. Shin D. O. Synergistic Multi-Doping Effects on the $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte for Fast Lithium Ion Conduction / D. O. Shin, K. Oh, K. M. Kim, K.-Y. Park, B. Lee, Y.-G. Lee, K. Kang // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – I. 1. – P. 18053.

82. Meesala Y. An Efficient Multi-Doping Strategy to Enhance Li-Ion Conductivity in the Garnet-Type Solid Electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Y. Meesala, Y.-K. Liao, A. Jena, N.-H. Yang, W. K. Pang, S.-F. Hu, H. Chang, C.-E. Liu, S.-C. Liao, J.-M. Chen, X. Guo, R.-S. Liu // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – V. 7. – I. 14. – P. 8589–8601.

83. Song S. Multi-Substituted Garnet-Type Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries / S. Song, Y. Wu, Z. Dong, F. Deng, W. Tang, J. Yao, Z. Wen, L. Lu, N. Hu, J. Molenda // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – I. 4. – P. 5489–5494.

84. Sodhiya A. Effect of Ba^{2+} Doping on the Structure and Transport Properties of $Li_{6.28}Al_{0.24}La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte / A. Sodhiya, R. Kumar, A. K. Singh, S. Soni // Applied Physics A. – 2021. – V. 127. – I. 8. – P. 584.

85. Li Y. Synergistic Effect of Ga and Yb Co-Doping on the Structure and Ionic Conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramics / Y. Li, Z. Cao, Z. Jiang, Y. Cao, J. Liu, L. Wang, G. Li // Ionics. – 2022. – V. 28. – I. 12. – P. 5321–5331.

86. Shen L. Preparation and Characterization of Ga and Sr Co-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnet-Type Solid Electrolyte / L. Shen, L. Wang, Z. Wang, C. Jin, L. Peng, X. Pan, J. Sun, R. Yang // Solid State Ionics. – 2019. – V. 339. – P. 114992.

87. Luo Y. Electrochemical Properties and Structural Stability of Ga- and Y- Co-Doping in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramic Electrolytes for Lithium-Ion Batteries / Y. Luo, X. Li, Y. Zhang, L. Ge, H. Chen, L. Guo // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 294. – P. 217–225.

88. Allen J. L. Effect of Substitution (Ta, Al, Ga) on the Conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J. Sakamoto // Journal of Power Sources. – 2012. – V. 206. – P. 315–319.

89. Xue M. Enhanced Al/Ta Co-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramic Electrolytes with the Reduced Ta Doping Level for Solid-State Lithium Batteries / M. Xue, W. Lu, S. Xue, C. Zhang // Journal of Materials Science. – 2021. – V. 56. – I. 35. – P. 19614–19622.

90. Matsuda Y. Phase Relation, Structure and Ionic Conductivity of $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ / Y. Matsuda, Y. Itami, K. Hayamizu, T. Ishigaki, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – I. 81. – P. 78210–78218.

91. Yan S. Enhancing the Ionic Conductivity and Stabilizing Cubic Structure of Garnet-Type $Li_{6.25-X}Al_{0.25}La_3Zr_{2-X}Ta_xO_{12}$ by Al/Ta Co-Doping / S. Yan, Q. Cui, C. Sun, J. Hao, X. Chu, H. Xie, S. Lin, X. Zhang // Journal of Solid State Chemistry. – 2021. – V. 295. – P. 121949.

92. Li Y. Effect of Al-Mo Codoping on the Structure and Ionic Conductivity of Sol-Gel Derived $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramics / Y. Li, T. Yang, W. Wu, Z. Cao, W. He, Y. Gao, J. Liu, G. Li // Ionics. – 2018. – V. 24. – I. 11. – P. 3305–3315.

93. Wu J. Preparation and Electrochemical Properties of LLZO Co-Doping with Al and Ti for All Solid-State Battery / J. Wu, Y. Lu, H. Wu, Q. Luo, Z. Bai, J. Li // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2023. V. 27. – P. 2499–2507.

94. Yang T. The Synergistic Effect of Dual Substitution of Al and Sb on Structure and Ionic Conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramic / T. Yang, Y. Li, W. Wu, Z. Cao, W. He, Y. Gao, J. Liu, G. Li // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – I. 2. – P. 1538–1544.

95. Alizadeh S. M. Synthesis and Characterization of Highly Conductive Ga/Y Co-Doped LLZO by Facile Combustion Sol-Gel Method / S. M. Alizadeh, I. Moghim, M. Golmohammad // Solid State Ionics. – 2023. – V. 397. – P. 116260.

96. Buannic L. Dual Substitution Strategy to Enhance Li^+ Ionic Conductivity in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte / L. Buannic, B. Orayech, J.-M. López Del Amo, J.

Carrasco, N. A. Katcho, F. Aguesse, W. Manalastas, W. Zhang, J. Kilner, A. Llordés // Chemistry of Materials. – 2017. – V. 29. – I. 4. – P. 1769–1778.

97. Wang C. Co-Doping Effects of Ba^{2+} and Ta^{5+} on the Microstructure and Ionic Conductivity of Garnet-Type Solid State Electrolytes / C. Wang, P.-P. Lin, Y. Gong, Z.-G. Liu, T.-S. Lin, P. He // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 854. – P. 157143.

98. Dhivya L. Effect of Simultaneous Substitution of Y and Ta on the Stabilization of Cubic Phase, Microstructure, and Li^+ Conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Lithium Garnet / L. Dhivya, R. Murugan // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – V. 6. – I. 20. – P. 17606–17615.

99. Zhang Y. Li^+ Transport Channel Size Governing Li^+ Migration in Garnet-Based All-Solid-State Lithium Batteries / Y. Zhang, D. Hu, J. Deng, F. Chen, Q. Shen, A. Li, L. Zhang, S. Dong // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 767. – P. 899–904.

100. Chen X. Improved Room Temperature Ionic Conductivity of Ta and Ca Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ via a Modified Solution Method / X. Chen, T. Cao, M. Xue, H. Lv, B. Li, C. Zhang // Solid State Ionics. – 2018. – V. 314. – P. 92–97.

101. Cao Z. Y and Sb Co-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Electrolyte for All Solid-State Lithium Batteries / Z. Cao, Y. Li Y., J. Su, J. Zhao, Y. Li, S. Yan, Q. Liu, T. He, H. Zhang, G.-R. Li // Ionics. – 2021. – V. 27. – I. 5. – P. 1861–1870.

102. Cao Z. Effect of Sb-Ba Codoping on the Ionic Conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramic / Z. Cao, X. Cao, X. Liu, W. He, Y. Gao, J. Liu, J. Zeng // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – I. 5. – P. 6232–6236.

103. Shen X. Effects of a Dual Doping Strategy on the Structure and Ionic Conductivity of Garnet-Type Electrolyte / X. Shen, Q. Zhang, T. Ning, J. Liu, T. Liu, Z. Luo, Y. He, C. Qin, A. Lu // Solid State Ionics. – 2020. – V. 356. – P. 115427.

104. Liu X. Improving the Room Temperature Ionic Conductivity of Al-$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramics by Ba and Y or Ba and W Co-Doping / X. Liu, M. Gao, Y. Liu, L. Xiong, J. Chen // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – I. 10. – P. 13488–13495.

105. Liu X.-Z. Room-Temperature Ionic Conductivity of Ba, Y, Al Co-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte after Sintering / X.-Z. Liu, L. Ding, Y.-Z. Liu, L.-P. Xiong, J. Chen, X.-L. Luo // Rare Metals. – 2021. – V. 40. – I. 8. – P. 2301–2306.

106. Limpert M. A. Achieving Desired Lithium Concentration in Garnet Solid Electrolytes; Processing Impacts on Physical and Electrochemical Properties / M. A. Limpert, T. B. Atwater, T. Hamann, G. L. Godbey, G. T. Hitz, D. W. McOwen, E. D. Wachsman // Chemistry of Materials. – 2022. – V. 34. – I. 21. – P. 9468–9478.

107. Rosero-Navarro N. C., Tadanaga K. Sintering additives for garnet-type electrolytes // Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors. – Cham: Springer International Publishing, 2019. – C. 111–128.

108. Basappa R. H. Grain boundary modification to suppress lithium penetration through garnet-type solid electrolyte / R. H. Basappa, T. Ito, T. Morimura, R. Bekarevich, K. Mitsuishi, H. Yamada // Journal of Power Sources. – 2017. – V. 363. – P. 145–152.

109. Hao S. Solid-state lithium battery chemistries achieving high cycle performance at room temperature by a new garnet-based composite electrolyte / S. Hao, H. Zhang, W. Yao, J. Lin // Journal of Power Sources. – 2018. – V. 393. – P. 128–134.

110. Tian Y. $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$@amorphous Li_3OCl composite electrolyte for solid state lithium-metal batteries / Y. Tian, F. Ding, H. Zhong, C. Liu, Y.-B. He, J. Liu, X. Liu, Q. Xu // Energy Storage Materials. – 2018. – V. 14. – P. 49–57.

111. Ferreira E. B. DSC method for determining the liquidus temperature of glass-forming systems / E. B. Ferreira, M. L. Lima, E. D. Zanotto // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – V. 93. – P. 3757–3763.

112. Shin R. H. Sintering behavior of garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$–Li_3BO_3 composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries / R. H. Shin, S. Son, Y. S. Han, Y. D. Kim, H. T. Kim, S. S. Ryu, W. Pan // Solid State Ionics. – 2017. – V. 301. – P. 10–14.

113. Takano R. Low temperature synthesis of Al-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte by a sol–gel process / R. Takano, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago // Solid State Ionics. – 2014. – V. 255. – P. 104–107.

114. Rosero-Navarro N. C. Preparation of $Li_7La_3(Zr_{2-x},Nb_x)O_{12}$ (x = 0–1.5) and $Li_3BO_3/LiBO_2$ composites at low temperatures using a sol–gel process / N. C. Rosero-Navarro, T. Yamashita, A. Miura, M. Higuchi, K. Tadanaga // Solid State Ionics. – 2016. – V. 285. – P. 6–12.

115. Tadanaga K. Low temperature synthesis of highly ion conductive $Li_7La_3Zr_2O_{12}$–Li_3BO_3 composites / K. Tadanaga, R. Takano, T. Ichinose, S. Mori, A. Hayashi, M. Tatsumisago // Electrochemistry Communications. – 2013. – V. 33. – P. 51–54.

116. Jonson R. A. Tape casting and sintering of $Li7La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}Al_{0.1}O_{12}$ with Li_3BO_3 additions / R. A. Jonson, P. J. McGinn // Solid State Ionics. – 2018. – V. 323. – P. 49–55.

117. Zhao G. Enhanced comprehensive performance of the LLZO series solid electrolyte via multifunctional additive / G. Zhao, C. Luo, Q. Hua // Journal of the European Ceramic Society. – 2024. – V. 44. – I. 4. – P. 2251–2260.

118. Hosokawa H. Tolerance for Li dendrite penetration in Ta-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolytes sintered with $Li_{2.3}C_{0.7}B_{0.3}O_3$ additive / H. Hosokawa, A. Takeda, R. Inada, Y. Sakurai // Materials Letters. – 2020. – V. 279. – P. 128481.

119. Rosero-Navarro N. C. Optimization of Al_2O_3 and Li_3BO_3 content as sintering additives of $Li_{7-x}La_{2.95}Ca_{0.05}ZrTaO_{12}$ at low temperature / N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, M. Higuchi, K. Tadanaga // Journal of Electronic Materials. – 2017. – V. 46. – P. 497–501.

120. Zhang L. C. Influence of Li_3BO_3 additives on the Li^+ conductivity and stability of Ca/Ta-substituted $Li_{6.55}(La_{2.95}Ca_{0.05})(Zr_{1.5}Ta_{0.5})O_{12}$ electrolytes / L. C. Zhang, J. F. Yang, Y. X. Gao, X. P. Wang, Q. F. Fang, C. H. Chen // Journal of Power Sources. – 2017. – V. 355. – P. 69–73.

121. Hayashi N. Co-sintering a cathode material and garnet electrolyte to develop a bulk-type solid-state Li metal battery with wide electrochemical windows / N. Hayashi, K. Watanabe, K. Shimanoe // Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – V. 12. – P. 5269–5281.

122. Rosero-Navarro N. C. Synthesis of highly Li-ion conductive garnet-type solid ceramic electrolytes by solution-process-derived sintering additives / N. C. Rosero-Navarro, H. Watanabe, A. Miura, K. Tadanaga // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41. – I. 13. – P. 6767–6771.

123. Yang C. Densification and lithium ion conductivity of garnet type $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ (x = 0.25) solid electrolytes / C. Yang, L. Yi-Qiu, G. Xiang-Xin // Chinese Physics B. – 2013. – V. 22. – P. 0782011–0782015.

124. Xu B. Li_3PO_4-added garnet-type $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ for Li-dendrite suppression / B. Xu, W. Li, H. Duan, H. Wang, Y. Guo, H. Li, H. Liu // Journal of Power Sources. – 2017. – V. 354. – P. 68–73.

125. Janani N. Influence of sintering additives on densification and Li^+ conductivity of Al doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ lithium garnet / N. Janani, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, R. Murugan // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – P. 51228–51238.

126. Patra S. Higher critical current density in lithium garnets at room temperature by incorporation of an Li_4SiO_4-related glassy phase and hot isostatic pressing / S. Patra, J. Narayanasamy, S. Chakravarty, R. Murugan // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – V. 3. – P. 2737–743.

127. Tang Y. Effects of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 system glass on the microstructure and ionic conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte / Y. Tang, Q. Zhang, Z. Luo, P. Liu, A. Lu // Materials Letters. – 2017. – V. 193. – P. 251–254.

128. Rosero-Navarro N.C. Effect of sintering additives on relative density and Li-ion conductivity of Nb-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte / N.C. Rosero-Navarro, T. Yamashita, A. Miura, M. Higuchi, K. Tadanaga // Journal of the American Ceramic Society. – 2016. – V. 100. – P. 276–285.

129. Hofstetter K. Present understanding of the stability of Li-stuffed garnets with moisture, carbon dioxide, and metallic lithium / K. Hofstetter, A. J. Samson, S. Narayanan, V. Thangadurai // Journal of Power Sources. – 2018. – V. 390. – P. 297–312.

130. Ye R. A review on Li^+/H^+ exchange in garnet solid electrolytes: from instability against humidity to sustainable processing in water / R. Ye, M. Ihrig, N.

Imanishi, M. Finsterbusch, E. Figgemeier // ChemSusChem. – 2021. – V. 14. – P. 4397–4407.

131. Nakayama M. Reaction kinetics of carbonation at the surface of garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ as solid electrolytes for all-solid-state li ion batteries / M. Nakayama, T. Horie, R. Natsume, S. Hashimura, N. Tanibata, H. Takeda, H. Maeda, M. Kotobuki // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – V. 127. – P. 7595–760.

132. Hofstetter H. Stability of garnet-type Li ion conductors: an overview / H. Hofstetter, H. Zheng, Y. Zhou, B. Xu, H. Liu // Solid State Ionics. – 2018. – V. 318. – P. 45–53.

133. Zhao J. Current challenges and perspectives of garnet-based solid-state electrolytes / J. Zhao, X. Wang, T. Wei, Z. Zhang, G. Liu, W. Yu, X. Dong, J. Wang // Journal of Energy Storage. – 2023. – V. 68. – P. 107693.

134. Miyazaki R. High-Capacity Anode Materials for All-Solid-State Lithium Batteries / R. Miyazaki // Frontiers in Energy Research. – 2020. – V. 8. – P. 171.

135. Kitaura H. Electrochemical Analysis of $Li_4Ti_5O_{12}$ Electrode in All-Solid-State Lithium Secondary Batteries / H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – V. 156. – I. 2. – P. A114.

136. Kotobuki M. Electrochemical properties of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte prepared in argon atmosphere / M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, T. Yoshida // Journal Power Sources. – 2012. – V. 199. – P. 346–349.

137. Xie H. Lithium metal batteries with all-solid/full-liquid configurations / H. Xie, J. Feng, H. Zhao // Energy Storage Materials. – 2023. – V. 61. – P. 102918.

138. Chen Y. Advances in inorganic solid-state electrolyte/Li interface / Y. Chen, J. Qian, L. Li, F. Wu, R. Chen // Chemistry. A European Journal. – 2024. – V. 30. – I. 5. – P. e202303454.

139. Wang J. Anode interfacial issues in solid-state Li batteries: mechanistic understanding and mitigating strategies / J. Wang, L. Chen, H. Li, F. Wu // Energy and Environmental Materials. – 2023. – V. 6. – P. e12613.

140. Cao D. Lithium dendrite in all-solid-state batteries: growth mechanisms, suppression strategies, and characterizations / D. Cao, X. Sun, Q. Li, A. Natan, P. Xiang, H. Zhu // Matter. – 2020. – V. 2. – P. 1–38.

141. Wang J.-C. Challenges and optimization strategies at the interface between sulfide solid electrolyte and lithium anode / J.-C. Wang, P.-F. Wang, T.-F. Yi // Energy Storage Materials. – 2023. – V. 62. – P. 102958.

142. Xi L. Interface Engineering of All-Solid-State Batteries Based on Inorganic Solid Electrolytes / L. Xi, D. Zhang, X. Xu, Y. Wu, F. Li, S. Yao, M. Zhu, J. Liu// ChemSusChem. – 2023. – V. 16. – P. e202202158.

143. Ke X. Cell failures of all-solid-state lithium metal batteries with inorganic solid electrolytes: Lithium dendrites / X. Ke, Y. Wang, L. Dai, C Yuan // Energy Storage Materials. – 2020. – V. 33. – P. 309–328.

144. Ko J. Functional materials for modifying interfaces between solid electrolytes and lithium electrodes of all-solid-state lithium metal batteries / J. Ko, Y. S. Yoon // Journal of Korean Ceramic Society. – 2023. – V. 60. – P. 591–613.

145. Burov A. S. Mechanism of Li^+ charge transfer at Li/ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ interfaces: A density functional theory study / A. S. Burov, A. O. Boev, A. M. Abakumov, D. A. Aksyonov // Physical Review B. – 2024. – V. 109. – P. 045305.

146. Gao X. Fast Ion Transport in Li-Rich Alloy Anode for High-Energy Density All Solid-State Lithium Metal Batteries / X. Gao, X. Yang, M. Jiang, M. Zheng, Y. Zhao, R. Li, W. Ren, H. Huang, R. Sun, J. Wang, C. V. Singh, X. Sun // Advanced Functional Materials. – 2023. – V. 33. – I. 7. –P. 2209715.

147. Tu Z. Fast ion transport at solid-solid interfaces in hybrid battery anodes / Z. Tu, S. Choudhury, M. J. Zachman, S. Wei, K. Zhang, L. F. Kourkoutis, L. A. Archer // Nature Energy. – 2018. – V. 3. – I. 4. – P. 310–316.

148. Park C.-M. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries / C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn // Chemical Society Review. – 2010. – V. 39. – P. 3115–3141.

149. Obrovac M. N. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries / M. N. Obrovac, V. L. Chevrier // Chemical Review. – 2014. – V. 114. – P. 11444–11502.

150. Gu X. Li-containing alloys beneficial for stabilizing lithium anode: A review / X. Gu, J. Dong, C. Lai // Engineering Reports. – 2020. – V. 3. – I. 1. – P. e12339.

151. Krauskopf T. Diffusion limitation of lithium metal and Li–Mg alloy anodes on LLZO type solid electrolytes as a function of temperature and pressure / T. Krauskopf, B. Mogwitz, C. Rosenbach, W. G. Zeier, J. Janek // Advanced Energy Materials. – 2019. – V. 9. – I. 44. – P. 1902568.

152. Yang C. An Electron/Ion Dual-Conductive Alloy Framework for High-Rate and High-Capacity Solid-State Lithium-Metal Batteries / C. Yang, H. Xie, W. Ping, K. Fu, B. Liu, J. Rao, J. Dai, C. Wang, G. Pastel, L. Hu// Advanced Materials. – 2019. – V. 31. – I. 3. – P. 1804815.

153. Alexander G. V. Interface-compatible and high-cyclability lithiophilic lithium-zinc alloy anodes for garnet-structured solid electrolytes / G. V. Alexander, O. V. Sreejith, M. S. Indu, R. Murugan // ACS Appl Energy Mater. – 2020. – V. 3. – P. 9010–9017.

154. Santhosha A. L. The Indium-Lithium electrode in solid-state lithium ion batteries: Phase formation, redox potentials and interface stability / A. L. Santhosha, L. Medenbach, J. R. Buchheim, P. Adelhelm // Batteries & Supercapsitors. – 2019. – V. 2. – P. 524–529.

155. Liang X. A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode / X. Liang, Q. Pang, I. R. Kochetkov, M. S. Sempere, H. Huang, X. Sun, L. F. Nazar // Nature Energy. – 2017. – V. 2. – P. 17119.

156. Zhang J. W. Composition, structure and electrochemical performance of LiSiPSCl electrolyte with Li/Li-In anodes in all-solid-state batteries / J. W. Zhang, W. H. Wang, M. X. Xie, H. R. Wu, Y. P. Wang, H. T. Bao, B. Q. Cao, G. Q. Shao // Electrochimica Acta. – 2023. – V. 461. – P. 142691.

157. Luo S. A high energy and power all-solid-state lithium battery enabled by modified sulfide electrolyte film / S. Luo, Z. Wang, A. Fan, X. Liu, H. Wang, W. Ma, L. Zhu, X. Zhang // Journal of Power Sources. – 2021. – V. 485. – P. 229325.

158. Hayakawa E. Design of active-material/solid-electrolyte composite particles with conductive additives for all-solid-state lithium-ion batteries / E. Hayakawa,

H. Nakamura, S. Ohsaki, S. Watano // Journal of Power Sources. – 2023. – V. 555. – P. 232379.

159. Alexander G. V. Development of stable and conductive interface between garnet structured solid electrolyte and lithium metal anode for high performance solid-state battery / G. V. Alexander, M. S. Indu, S. Kamakshy, R. Murugan // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 332. – P. 135511.

160. Zhang Y. Study of graphite interlayer modification on the interfacial stability of solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with lithium metal anode / Y. Zhang, X. Gao, Y. Mei, Z. Tang, D. Luo, J. Deng // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 933. – P. 167736.

161. Zhenga S. Tuning the interface by a soldering method for high performance garnet type solid-state Li metal battery / S. Zhenga, Z. Fua, D. Daib, W. Zhao // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 45. – P. 11955–11962.

162. Deng T. Tuning the Anode–Electrolyte Interface Chemistry for Garnet-Based Solid-State Li Metal Batteries / T. Deng, X. Ji, Y. Zhao, L. Cao, S. Li, S. Hwang, C. Luo, P. Wang, H. Jia, X. Fan, X. Lu, D. Su, X. Sun, C. Wang, J. G. Zhang // Advanced Materials. – 2020. – V. 32. – I. 23. – P. e2000030.

163. Zhang Y. Inhibition of lithium dendrites by a LiPON interlayer with Li^+ conductive and electron non-conductive dynamic properties based on $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte / Y. Zhang, Y. Mei, X. Gao, Y. Xiao, Z. Tang, X. Xiang, J. Deng // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – V. 971. – P. 172746.

164. Rajendran S. Toward Moisture-Stable and Dendrite-Free Garnet-Type Solid-State Electrolytes / S. Rajendran, N. K. Thangavel, K. Mahankali, L. M. R. Arava // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – V. 3. – I. 7. – P. 6775–6784.

165. Han X. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries / X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, L. Hu // Nature Materials. – 2017. – V. 16. – P. 572–579.

166. Jiang W. Improvement of the interface between the lithium anode and a garnet-type solid electrolyte of lithium batteries using an aluminum-nitride layer / W.

Jiang, L. Dong, S. Liu, B. Ai, S. Zhao, W. Zhang, K. Pan, L. Zhang // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – I. 12. – P. 2023.

167. Tsai C. L. $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ interface modification for Li dendrite prevention / C. L. Tsai, V. Roddatis, C. V. Chandran, Q. Ma, S. Uhlenbruck, M. Bram, P. Heitjans, O. Guillon // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – V. 8. – P. 10617–10626.

168. Alexander G. V. Electrodes-electrolyte interfacial engineering for realizing room temperature lithium metal battery based on garnet structured solid fast Li^+ conductors / G. V. Alexander, S. Patra, S. V. S. Raj, M. K. Sugumar, M. M. U. Din, R. Murugan // Journal of Power Sources. – 2018. – V. 396. – P. 764–773.

169. Wakasugi J. Effect of gold layer on interface resistance between lithium metal anode and $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte / J. Wakasugi, H. Munakata, K. Kanamura // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164. – P. A1022–A1025.

170. Feng W. Interfacial modification of Li/Garnet electrolyte by a lithiophilic and breathing interlayer / W. Feng, X. Dong, P. Li, Y. Wang, Y. Xia // Journal of Power Sources. – 2019. – V. 419. – P. 91–98.

171. Zhao N. Cycle stability of lithium/garnet/lithium cells with different intermediate layers / N. Zhao, R. Fang, M. H. He, C. Chen, Y. Q. Li, Z. J. Bi, X. X. Guo // Rare Metals. 2018. – V. 37. – P. 473–479.

172. Luo W. Transition from superlithiophobicity to superlithiophilicity of garnet solid-state electrolyte / W. Luo, Y. Gong, Y. Zhu, K. K. Fu, J. Dai, S. D. Lacey, C. Wang, B. Liu, X. Han, Y. Mo, E. D. Wachsman, L. Hu // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – V. 138. – P. 12258–12262.

173. Luo W. Reducing interfacial resistance between garnet-structured solid-state electrolyte and Li-metal anode by a germanium layer / W. Luo, Y. Gong, Y. Zhu, Y. Li, Y. Yao, Y. Zhang, K. Fu, G. Pastel, C. F. Lin, Y. Mo, E. D. Wachsman, L. Hu // Advanced Materials. – 2017. – V. 29. I. 22. – P. 1606042.

174. Chen Y. Nanocomposite intermediate layers formed by conversion reaction of SnO_2 for Li/garnet/Li cycle stability / Y. Chen, M. He, N. Zhao, J. Fu, H. Huo, T. Zhang, Y. Li, F. Xu, X. Guo // Journal of Power Sources. – 2019. – V. 420. – P. 15–21.

175. Liu K. Ultra-stable lithium plating/stripping in garnet-based lithium-metal batteries enabled by a SnO_2 nanolayer / K. Liu, R. Zhang, M. Wu, H. Jiang, T. Zhao // Journal of Power Sources. – 2019. – V. 433. – P. 226691.

176. Lou J. Achieving efficient and stable interface between metallic lithium and garnet-type solid electrolyte through a thin indium tin oxide interlayer / J. Lou, G. Wang, Y. Xia, C. Liang, H. Huang, Y. Gan, X. Tao, J. Zhang, W. Zhang // Journal of Power Sources. – 2020. – V. 448. – P. 227440.

177. Feng W. Building an interfacial framework: Li/garnet interface stabilization through a Cu_6Sn_5 layer / W. Feng, X. Dong, Z. Lai, X. Zhang, Y. Wang, C. Wang, J. Luo, Y. Xia //ACS Energy Letters. – 2019. – V. 4. – I. 7. – P. 1725–1731.

178. Cui J. Melt–quenching of artificial metallic interlayer enables a resistance–free garnet/lithium interface for all–solid–state lithium–metal batteries / J. Cui, S. Yao, A. Guerfi, C. Kim, J. B. Goodenough, H. Khani // Energy Storage Materials. – 2022. – V. 53. – P. 899–908.

179. Zhang L. Thickness–dependent beneficial effect of the ZnO layer on tailoring the $Li/Li_7La_3Zr_2O_{12}$ interface / L. Zhang, J. Yang, K. Jing, C. Li, Y. Gao, X. Wang, Q. Fang // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – V. 12. – I. 12. – P. 13836–13841.

180. Wan Z. Three–dimensional alloy interface between $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$ and Li metal to achieve excellent cycling stability of all–solid–state battery / Z. Wan, K. Shi, Y. Huang, L. Yang, Q. Yun, L. Chen, F. Ren, F. Kang, Y. B. He // Journal of Power Sources. – 2021. – V. 505. – P. 230062.

181. Lu G. Superlithiophilic, ultrastable, and ionic-conductive interface enabled long lifespan all-solid-state lithium-metal batteries under high mass loading / G. Lu, W. Liu, Z. Yang, Y. Wang, W. Zheng, R. Deng, R. Wang, L. Lu, C. Xu // Advanced Functional Materials. – 2023. – V. 33. – I. 49. – P. 2304407.

182. Cheng A. Low–cost molten salt coating enabling robust Li/garnet interface for dendrite–free all–solid–state lithium batteries / A. Cheng, X. He, R. Wang, B. Shan, K. Wang, K. Jiang // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 450. – P. 138236.

183. Kim J. S. Surface engineering of inorganic solid–state electrolytes via interlayers strategy for developing long–cycling quasi–all–solid–state lithium batteries / J. S. Kim, G. Yoon, S. Kim, S. Sugata, N. Yashiro, S. Suzuki, M. J. Lee, R. Kim, M. Badding, Z. Song, J, Chang, D. Im // Nature Communications. – 2023. – V. 14. – I. 1. – P. 782.

184. Lee S. Design of a lithiophilic and electron–blocking interlayer for dendrite–free lithium–metal solid–state batteries / S. Lee, K. Lee, S. Kim, K. Yoon, S. Han, M. H. Lee, Y. Ko, J. H. Noh, W. Kim, K. Kang // Science Advances. – 2022. – V. 8. – I. 30. – P. eabq0153.

185. Kumagai N. Electrochemical investigation of the diffusion of lithium in β–LiAl alloy at room temperature / N. Kumagai, Y. Kikuchi, K. Tanno, F. Lantelme, M. Chemla // Journal of applied electrochemistry. – 1992. – V. 22. – P. 728–732.

186. Zhu L. Review of synthesis and structural optimization of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode materials for lithium–ion batteries applications / L. Zhu, C. Bao, L. Xie, X. Yang, X. Cao // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 831. – P. 154864.

187. Antipov E. V. Lithium–ion electrochemical energy storage: the current state, problems, and development trends in Russia / E. V. Antipov, A. M. Abakumov, O. A. Drozhzhin, D. V. Pogozhev // Thermal Engineering. – 2019. – V. 66. – P. 219–224.

188. Bensalah N., Dawood H. Review on synthesis, characterizations, and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion batteries. – 2016.

189. Mizushima K. Li_xCoO_2 ($0< x<–1$): A new cathode material for batteries of high energy density / K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough // Materials Research Bulletin. – 1980. – V. 15. – I. 6. – P. 783–789.

190. Nazri G. A., Pistoia G. (ed.). Lithium batteries: science and technology. – Springer Science & Business Media, 2008.

191. Yabuuchi N. Novel lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for advanced lithium–ion batteries / N. Yabuuchi, T. Ohzuku // Journal of Power Sources. – 2003. – V. 119. – P. 171–174.

192. Savina A. A. Nickel as a key element in the future energy / A. A. Savina, A. O. Boev, E. D. Orlova, A. V. Morozov, A. M. Abakumov // Russian Chemical Reviews. – 2023. – V. 92. – I. 7.

193. Duan J. Building safe lithium–ion batteries for electric vehicles: a review / J. Duan, X. Tang, H. Dai, Y. Yang, W. Wu, X. Wei, Y. Huang // Electrochemical Energy Reviews. – 2020. – V. 3. – P. 1–42.

194. Kubarkov A. V. Engendering high energy density $LiFePO_4$ electrodes with morphological and compositional tuning / A. V. Kubarkov, A. V. Babkin, O. A. Drozhzhin, K. J. Stevenson, E. V. Antipov, V. G. Sergeyev // Nanomaterials. – 2023. – V. 13. – I. 11. – P. 1771.

195. Thangadurai V. Investigations on electrical conductivity and chemical compatibility between fast lithium ion conducting garnet–like $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ and lithium battery cathodes / V. Thangadurai, W. Weppner // Journal of Power Sources. – 2005. – V. 142. – I. 1–2. – P. 339–344.

196. Ohta S. Co–sinterable lithium garnet–type oxide electrolyte with cathode for all–solid–state lithium ion battery / S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani, T. Asaoka // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 265. – P. 40–44.

197. Miara L. About the compatibility between high voltage spinel cathode materials and solid oxide electrolytes as a function of temperature / L. Miara, A. Windmüller, C. L. Tsai, W. D. Richards, Q. Ma, S. Uhlenbruck, O. Guillon, G. Ceder // ACS applied materials & interfaces. – 2016. – V. 8. – I. 40. – P. 26842–26850.

198. Jungo W. Thermal Stability of Various Cathode Materials against $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ Electrolyte / W. Jungo, M. Hirokazu, K. Kiyoshi // Electrochemistry. – 2017. – V. 85. – I. 2. – P. 77–81.

199. Miara L. J. First–principles studies on cation dopants and electrolyte| cathode interphases for lithium garnets / L. J. Miara, W. D. Richards, Y. E. Wang, G. Ceder // Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – I. 11. – P. 4040–4047.

200. Richards W. D. Interface stability in solid–state batteries / W. D. Richards, L. J. Miara, Y. Wang, J. C. Kim, G. Ceder // Chemistry of Materials. – 2016. – V. 28. – I. 1. – P. 266–273.

201. Jiang Y. Fundamentals of the Cathode-Electrolyte Interface in All-solid-state Lithium Batteries / Y. Jiang, A. Lai, J. Ma, K. Yu, H. Zeng, G. Zhang, W. Huang, C. Wang, S. S. Chi, J. Wang, Y. Deng // ChemSusChem. – 2023. – V. 16. – I. 9. – P. e202202156.

202. Dong S. Challenges and Prospects of All-Solid-State Electrodes for Solid-State Lithium Batteries / S. Dong, L. Sheng, L. Wang, J. Liang, H. Zhang, Z. Chen, H. Xu, X. He // Advanced Functional Materials. – 2023. – V. 33. – I. 49. – P. 2304371.

203. Lim H. D. A review of challenges and issues concerning interfaces for all–solid–state batteries / H. D. Lim, J. H. Park, H. J. Shin, J. Jeong, J. T. Kim, K. W. Nam, H. G. Jung, K. Y. Chung // Energy Storage Materials. – 2020. – V. 25. – P. 224–250.

204. Indu M. S. Lithium garnet–cathode interfacial chemistry: inclusive insights and outlook toward practical solid–state lithium metal batteries / M. S. Indu, G. V. Alexander, O. V. Sreejith, S. E. Abraham, R. Murugan // Materials Today Energy. – 2021. – V. 21. – P. 100804.

205. Liu T. Achieving high capacity in bulk–type solid–state lithium ion battery based on $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ electrolyte: Interfacial resistance / T. Liu, Y. Ren, Y. Shen, S. X. Zhao, Y. Lin, C. W. Nan // Journal of Power Sources. – 2016. – V. 324. – P. 349–357.

206. Ruan Y. Acid induced conversion towards a robust and lithiophilic interface for Li–$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid–state batteries / Y. Ruan, Y. Lu, X. Huang, J. Su, C. Sun, J. Jin, Z. Wen // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – V. 7. – I. 24. – P. 14565–14574.

207. Li J. Improving the Electrochemical Performance of a Solid–State Battery with a $LiFePO_4$–Garnet–Based Composite Cathode / J. Li, S. Dong, M. Song, Y. Leng, C. Hai, Y. Zhou // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – V. 127. – I. 13. – P. 6192–6198.

208. Lan W. Realizing $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ garnets with high Li^+ conductivity and dense microstructures by Ga/Nb dual substitution for lithium solid–state battery applications / W. Lan, H. Fan, V. W. Lau, J. Zhang, J. Zhang, R. Zhao, H. Chen // Sustainable Energy & Fuels. – 2020. – V. 4. – I. 4. – P. 1812–1821.

209. Kato T. In–situ $Li_7La_3Zr_2O_{12}/LiCoO_2$ interface modification for advanced all–solid–state battery / T. Kato, T. Hamanaka, K. Yamamoto, T. Hirayama, F. Sagane, M. Motoyama, Y. Iriyama // Journal of Power Sources. – 2014. – V. 260. – P. 292–298.

210. Lu Z. Enabling room–temperature solid–state lithium–metal batteries with fluoroethylene carbonate–modified plastic crystal interlayers / Z Lu, J Yu, J Wu, MB Effat, SCT Kwok, Y Lyu, MMF Yuen, F Ciucci // Energy Storage Materials. – 2019. – V. 18. – P. 311–319.

211. Chen R. J. All–solid–state lithium battery with high capacity enabled by a new way of composite cathode design / R. J. Chen, Y. B. Zhang, T. Liu, B. Xu, Y. Shen, L. Li, Y. H. Lin, C. W. Nan // Solid State Ionics. – 2017. – V. 310. – P. 44–49.

212. Zhang W. A durable and safe solid–state lithium battery with a hybrid electrolyte membrane / W. Zhang, J. Nie, F. Li, Z. L. Wang, C. Sun // Nano Energy. – 2018. – V. 45. – P. 413–419.

213. Yan X. $Li/Li_7La_3Zr_2O_{12}/LiFePO_4$ all–solid–state battery with ultrathin nanoscale solid electrolyte / X. Yan, Z. Li, Z. Wen, W. Han // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121. – I. 3. – P. 1431–1435.

214. Ren Y. Oxide-based solid-state batteries: a perspective on composite cathode architecture / Y. Ren, T. Danner, A. Moy, et al. // Advanced energy materials. – 2023. – V. 13. – I. 1. – P. 2201939.

215. Ohta S. All–solid–state lithium ion battery using garnet–type oxide and Li_3BO_3 solid electrolytes fabricated by screen–printing / S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, T. Asaoka // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 238. – P. 53–56.

216. Cheng E. J. Degradation mechanism of all–solid–state Li–metal batteries studied by electrochemical impedance spectroscopy / E. J. Cheng, Y. Kushida, T. Abe, K. Kanamura // ACS applied materials & interfaces. – 2022. – V. 14. – I. 36. – P. 40881–40889.

217. Liu T. Enhanced electrochemical performance of bulk type oxide ceramic lithium batteries enabled by interface modification / T. Liu, Y. Zhang, X. Zhang, L.

Wang, S. X. Zhao, Y. H. Lin, Y. Shen, J. Luo, L. Li, C. W. Nan // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – V. 6. – I. 11. – P. 4649–4657.

218. Alexander G. V. Electrochemical performance of a garnet solid electrolyte based lithium metal battery with interface modification / G. V. Alexander, N. C. Rosero–Navarro, A. Miura, K. Tadanaga, R. Murugan // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – V. 6. – I. 42. – P. 21018–21028.

219. Han F. Interphase engineering enabled all–ceramic lithium battery / F. Han, J. Yue, C. Chen, N. Zhao, X. Fan, Z. Ma, T. Gao, F. Wang, X. Guo, C. Wang // Joule. – 2018. – V. 2. – I. 3. – P. 497–508.

220. Yamada H. High Cathode Loading and Low-Temperature Operating Garnet-Based All-Solid-State Lithium Batteries–Material/Process/Architecture Optimization and Understanding of Cell Failure / H. Yamada, T. Ito, T. Nakamura, R. Bekarevich, K. Mitsuishi, S. P. Kammampata, V. Thangadurai // Small. – 2023. – V. 19. – I. 36. – P. 2301904.

221. Kravchyk K. V. Break–even analysis of all–solid–state batteries with Li–garnet solid electrolytes / K. V. Kravchyk, F. Okur, M. V. Kovalenko // ACS Energy Letters. – 2021. – V. 6. – I. 6. – P. 2202–2207.

222. Buschmann H. Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor “$Li_7La_3Zr_2O_{12}$” / H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienlee, J. Janek // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – V. 13. – I. 43. – P. 19378–19392.

223. Ito Y. Ionic conductivity of Li_2O–B_2O_3 thin films / Y. Ito, K. Miyauchi, T. Oi // Journal of non–crystalline solids. – 1983. – V. 57. – I. 3. – P. 389–400.

224. Eddrief M. The ac conductivity in B_2O_3–Li_2O films / M. Eddrief, P. Dzwonkowski, C. Julien, M. Balkanski // Solid State Ionics. – 1991. – V. 45. – I. 1–2. – P. 77–82.

225. Saetova N. S. et al. The influence of lithium oxide concentration on the transport properties of glasses in the Li_2O–B_2O_3–SiO_2 system / N. S. Saetova, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, N. I. Kadyrova // Journal of Non–Crystalline Solids. – 2016. – V. 443. – P. 75–81.

226. Alexander M. G. Ion conducting glasses in the $Na_2O–Y_2O_3–SiO_2$ and $Li_2O–Y_2O_3–SiO_2$ systems / M. G. Alexander, B. Riley // Solid State Ionics. – 1986. – V. 18. – P. 478–482.

227. Zhuravlev V. D. Effect of lithium borate coating on the electrochemical properties of $LiCoO_2$ electrode for lithium–ion batteries / V. D. Zhuravlev, K. V. Nefedova, E. Y. Evschik, E. A. Sherstobitova, V. G. Kolmakov, Y. A. Dobrovolsky, N. M. Porotnikova, A. V. Korchun, A. V. Shikhovtseva // Chimica Techno Acta. – 2021. – V. 8. – I. 1. – P. 20218101.

228. Gavrilyuk A. L. The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy / A. L. Gavrilyuk, D. A. Osinkin, D. I. Bronin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – V. 53. – P. 575–588.

229. Gavrilyuk A. L. On a variation of the Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy / A. L. Gavrilyuk, D. A. Osinkin, D. I. Bronin // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 354. – P. 136683.

230. https://orex.github.io/supercell/(accessed Nov 1, 2021).

231. Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total–energy calculations using a plane–wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physical review B. – 1996. – V. 54. – I. 16. – P. 11169.

232. Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical review letters. – 1996. – V. 77. – I. 18. – P. 3865.

233. http://batterymaterials.info/downloads

234. Тутов В. А. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Наука, 1987.

235. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах: Пер. Р англ. – Изд–во иностр. лит, 1954.

236. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термохимических свойств неорганических соединений // Екатеринбург: УрО РАН. – 2001. – V. 135.

237. Dorn W. S. Variational principles for chemical equilibrium / W. S. Dorn // Journal of Chemical Physics. – 1960. – V. 32. – I. 5. – P. 1490–1492.

238. Синярев Г. Б., Трусов Б. Г., Слынько Л. Е. Универсальная программа для определения состава многокомпонентных рабочих тел и расчета некоторых тепловых процессов // статистическая модель турбулентности, расчета тепловых процессов, теплоотдачи и трения. / Под ред. ТЕ Синя–рева.–М.: Наука. – 1973. – С. 60–72.

239. Forbes T. Z. The energetics of La_4LiAuO_8 / T. Z. Forbes, J. A. Kurzman, R. Seshadri, A. Navrotsky // Journal of materials research. – 2011. – V. 26. – I. 10. – P. 1188–1192.

240. Kopp H. III. Investigations of the specific heat of solid bodies / H. Kopp // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. – 1865. – I. 155. – P. 71–202.

241. Bolech M. The heat capacity and derived thermodynamic functions of $La_2Zr_2O_7$ and $Ce_2Zr_2O_7$ from 4 to 1000 K / M. Bolech, E. H. P. Cordfunke, A. C. G. Van Genderen, R. R. Van Der Laan, F. Janssen, J. C. Van Miltenburg // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1997. – V. 58. – I. 3. – P. 433–439.

242. Leitner J. Application of Neumann–Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides / J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubský, P. Svoboda // Thermochimica Acta. – 2010. – V. 497. – I. 1–2. – P. 7–13.

243. Глушко В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Собрание в 6 т. / В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев, Г. А. Хачкурузов, В. С. Юнгман. – Москва: Наука, 1978–1982.

244. Wyers G. P. Phase relations in the system Li_2O–ZrO_2 / G. P. Wyers, E. H. P. Cordfunke // Journal of nuclear materials. – 1989. – V. 168. – I. 1–2. – P. 24–30.

245. Hellstrom E. E. Li ion conduction in Li_2ZrO_3, Li_4ZrO_4, and $LiScO_2$ / E. E. Hellstrom, W. Van Gool // Solid State Ionics. – 1981. – V. 2. – I. 1. – P. 59–64.

246. Wyers G. P. The standard molar enthalpies of formation of the lithium zirconates / G. P. Wyers, E. H. P. Cordfunke, W. Ouweltjes // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1989. – V. 21. – I. 10. – P. 1095–1100.

247. http://www.xumuk.ru/tdsv_poisk/ search.php.

248. Kato Y. Thermochemical properties of $Li_6Zr_2O_7$ (s) by a mass–spectrometric Knudsen effusion method / Y. Kato, M. Asano, T. Harada, Y. Mizutani // Journal of nuclear materials. – 1993. – V. 207. – P. 130–135.

249. Zocchi M. A single–crystal X–ray diffraction study of lithium zirconate, $Li_6Zr_2O_7$, a solid–state ionic conductor / M. Zocchi, I. N. Sora, L. E. Depero, R. S. Roth // Journal of Solid State Chemistry. – 1993. – V. 104. – I. 2. – P. 391–396.

250. Abrahams I. $Li_6Zr_2O_7$, a new anion vacancy ccp based structure, determined by ab initio powder diffraction methods / I. Abrahams, P. Lightfoot, P. G. Bruce // Journal of Solid State Chemistry. – 1993. – V. 104. – I. 2. – P. 397–403.

251. Lakiza S. M. Phase diagram of the Al_2O_3–ZrO_2–La_2O_3 system / S. M. Lakiza, L. M. Lopato // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. – I. 8. – P. 1373–1380.

252. Wang X. P. Phase transition and conductivity improvement of tetragonal fast lithium ionic electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / X. P. Wang, Y. Xia, J. Hu, Y. P. Xia, Z. Zhuang, L. J. Guo, H. Lu, T. Zhang, Q. F. Fang // Solid State Ionics. – 2013. – V. 253. – P. 137–142.

253. Kokal I. Sol–gel synthesis and lithium ion conductivity of Li7La3Zr2O12 with garnet–related type structure / I. Kokal, M. Somer, P. H. L. Notten, H. T. Hintzen // Solid State Ionics. – 2011. – V. 185. – I. 1. – P. 42–46.

254. Wolfenstine J. High conductivity of dense tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J. L. Allen, J. Sakamoto // Journal of Power Sources. – 2012. – V. 208. – P. 193–196.

255. Zhao P. A novel method for preparation of high dense tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / P. Zhao, Y. Wen, J. Cheng, G. Cao, Z. Jin, H. Ming, Y. Xu, X. Zhu // Journal of Power Sources. – 2017. – V. 344. – P. 56–61.

256. Carter C. B., Norton M. G. Ceramic materials: science and engineering. – Springer., 2007. – V. 716.

257. Kuhn A. Li self–diffusion in garnet–type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ as probed directly by diffusion–induced ^7Li spin–lattice relaxation NMR spectroscopy / A. Kuhn, S.

Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, M. Wilkening // Physical Review B–Condensed Matter and Materials Physics. – 2011. – V. 83. – I. 9. – P. 094302.

258. Toda S. Low temperature cubic garnet–type CO_2–doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / S. Toda, K. Ishiguro, Y. Shimonishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi // Solid State Ionics. – 2013. – V. 233. – P. 102–106.

259. Larraz G. Cubic phases of garnet–type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$: the role of hydration / G. Larraz, A. Orera, M. L. Sanjuán // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – V. 1. – I. 37. – P. 11419–11428.

260. Xie H. Low–temperature synthesis of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with cubic garnet–type structure / H. Xie, Y. Li, J. B. Goodenough // Materials Research Bulletin. – 2012. – V. 47. – I. 5. – P. 1229–1232.

261. Il’ina E. A. Optimization of the preparation conditions of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ceramic electrolyte for lithium power cells / E. A. Il'ina, A. V. Aleksandrov, A. A. Raskovalov, N. N. Batalov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. – P. 1225–1229.

262. Thompson T. Tetragonal vs. cubic phase stability in Al–free Ta doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) / T. Thompson, J. Wolfenstine, J. L. Allen, M. Johannes, A. Huq, I. N. David, J. Sakamoto // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – I. 33. – P. 13431–13436.

263. Hitz G. T. Highly Li–stuffed garnet–type $Li_{7+x}La_3Zr_{2-x}Y_xO_{12}$ / G. T. Hitz, E. D. Wachsman, V. Thangadurai // Journal of the Electrochemical Society. – 2013. – V. 160. – I. 8. – P. A1248.

264. Brethous J. C. Etudes par spectroscopie Raman et par RMN des verres du système B_2O_3–SiO_2–Li_2O / J. C. Brethous, A. Levasseur, G. Villeneuve, P. Echegut, P. Hagenmuller, M. Couzi // Journal of Solid State Chemistry. – 1981. – V. 39. – I. 2. – P. 199–208.

265. Cornaglia L. M. Raman studies of Rh and Pt on La_2O_3 catalysts used in a membrane reactor for hydrogen production / L. M. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E. A. Lombardo // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 263. – I. 1. – P. 91–101.

266. Pershina S. V. Phase composition, density, and ionic conductivity of the $Li_7La_3Zr_2O_{12}$–based composites with $LiPO_3$ glass addition / S. V. Pershina, E. A. Il'ina, O. G. Reznitskikh // Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 56. – I. 16. – P. 9880–9891.

267. Krueger H. $Li_2Si_3O_7$: Crystal structure and Raman spectroscopy / H. Krueger, V. Kahlenberg, R. Kaindl // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – V. 180. – I. 3.

268. Il'ina E. A. Interpretation of the resistance of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$–Li_2O–B_2O_3–SiO_2 composite electrolytes for all–solid–state batteries using the distribution of relaxation times technique / E. A. Il'ina, D. A. Osinkin // Journal of Power Sources. – 2023. – V. 580. – P. 233370.

269. Osinkin D. A. Detailed analysis of electrochemical behavior of high–performance solid oxide fuel cell using DRT technique / D. A. Osinkin //Journal of Power Sources. – 2022. – V. 527. – P. 231120.

270. Quattrocchi E. The deep–DRT: A deep neural network approach to deconvolve the distribution of relaxation times from multidimensional electrochemical impedance spectroscopy data / E. Quattrocchi, T. H. Wan, A. Belotti, D. Kim, S. Pepe, S. V. Kalinin, M. Ahmadi, F. Ciucci // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 392. – P. 139010.

271. Niu Y. Constructing stable Li–solid electrolyte interphase to achieve dendrites–free solid–state battery: A nano–interlayer/Li pre–reduction strategy / Y. Niu, Z. Yu, Y. Zhou, J. Tang, M. Li, Z. Zhuang, Y. Yang, X. Huang, B. Tian // Nano Research. – 2022. – V. 15. – I. 8. – P. 7180–7189.

272. Ni Q. Rechargeable sodium solid-state battery enabled by in situ formed Na–K interphase / Q. Ni, Y. Xiong, Z. Sun, C. Sun, Y. Li, X. Yuan, H. Jin, Y. Zhao // Advanced Energy Materials. – 2023. – V. 13. – I. 17. – P. 2300271.

273. Il’ina E. A. Composite electrolytes $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – glass Li_2O–B_2O_3–SiO_2 / E. A. Il’ina, A. A. Raskovalov, N. S. Saetova, B. D. Antonov, O. G. Reznitskikh // Solid State Ionics. – 2016. – V. 296. – P. 26-30

274. Il’ina E. A. Composite electrolytes ceramic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / glassy Li_2O–Y_2O_3–SiO_2 / E. A. Il’ina, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, O. G. Reznitskikh // Materials Research Bulletin. – 2017. – V. 93. – P. 157–161.

275. Il’ina E. A., Pershina S. V. Composite Electrolytes Based on Tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ for Lithium Batteries // Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors. – 2019. – P. 167–193.

276. Il’ina E.A. Composite electrolytes $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – glass $40.2Li_2O{\cdot}5.7Y_2O_3{\cdot}54.1SiO_2$ / E.A. Il’ina, A.A. Raskovalov // Abstract of XIV International conference «Topical problems of energy conversion in lithium electrochemical sysytems». – Suzdal. – 2016. – P. 14.

277. Il’ina E.A. Composite electrolytes $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – 1 wt% $40.2Li_2O{\cdot}5.7Y_2O_3{\cdot}54.1SiO_2$ / E.A. Il’ina, A.A. Raskovalov // Abstract of I International Conference of Young Scientists «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science». – Suzdal. – 2016. – P. 28-29.

278. Ильина Е.А. Композиционные электролиты $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – стекло $65Li_2O–8B_2O_3–27SiO_2$ / Е.А. Ильина, А.А. Расковалов, Н.С. Саетова // Сборник тезисов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург. – 2016. – С. 417.

279. Ильина Е.А. Влияние добавки стекла $65Li_2O–8B_2O_3–27SiO_2$ на фазовый состав и электропроводность твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Е.А. Ильина, Н.С. Саетова, К.В. Дружинин // Тезисы докладов Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). – Екатеринбург. – 2017. – С. 847-848

280. Il’ina E.A. Composite electrolytes based on tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ for lithium batteries / E.A. Il’ina, A.A. Raskovalov, S.V. Pershina, K.V. Druzhinin // Abstract of 1st World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors. – Puducherry. – 2017. – P. 18.

281. Il’ina E.A. Lithium–conducting solid electrolytes synthesized by the sol–gel method in the system $Li_7La_3Zr_2O_{12}–Li_5La_3Nb_2O_{12}$ / E. A. Il’ina, E. D. Lyalin, B. D. Antonov, Pankratov A.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – V. 92. – I. 12. – P. 1657–1663.

282. Il’ina E. A. Sol–gel synthesis and determination of optimal sintering conditions of the $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ solid electrolyte / E. A. Il'ina, E. D. Lyalin, B.

D. Antonov, A. A. Pankratov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1347. – I. 1. – P. 012112.

283. Il’Ina E. A. Structure and lithium–ion conductivity investigation of the $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ solid electrolytes / E. A. Il'Ina, E. D. Lylin, A. A. Kabanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1967. – I. 1. – P. 012011.

284. Il’ina E. Structural Features and Li–Ion Diffusion Mechanism in Tantalum–Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes / E. Il’ina, E. Lylin, M. Vlasov, A. Kabanov, K. Okhotnikov, E. Sherstobitova, M. Zobel // ACS Applied Energy Materials – 2022. – V. 5. – I. 3. – P. 2959–2967.

285. Il’ina E. A. Sol–gel synthesis of Al– and Nb–co–doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolytes / E. A. Il’ina, E. D. Lyalin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, E. G. Vovkotrub // Ionics. – 2020. – V. 26. – I. 7. – P. 3239–3247.

286. Il’ina E.A. $Li_7La_3Zr_2O_{12}$–Based Solid Electrolytes Codoped with Ta^{5+} and Al^{3+} Ions for Lithium Power Sources / E. A. Il’ina, E. D. Lyalin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – V. 95. – I. 5. – P. 689–697.

287. Il’ina E. Recent Strategies for Lithium–ion Conductivity Improvement in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes / E. Il’ina // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – V. 24. – I. 16. – P. 12905.

288. Xie H. Lithium distribution in aluminum–free cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / H. Xie, J. A. Alonso, Y. Li, M. T. Fernandez–Diaz, J. B. Goodenough // Chemistry of Materials. – 2011. – V. 23. – I. 16. – P. 3587–3589.

289. Il’ina E. A. The influence of the glass additive $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$ on the phase composition, conductivity, and microstructure of the $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / E. A. Il’ina, S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, E. G. Vovkotrub // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 765. – P. 841–847.

290. Il’ina E. A. Influence of $Li_2O–Y_2O_3–SiO_2$ glass additive on conductivity and stability of cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / E. A. Il’ina, K. V. Druzhinin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, E. G. Vovkotrub // Ionics. – 2019. – V. 25. – I. 11. – P. 5189–5199.

291. Il’ina E. Composite solid electrolytes based on $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ for all–solid–state lithium power sources / E. Il’ina // Electrochemical Materials and Technologies. – 2024. – V. 3. – P. 20243038.

292. Il’ina E. A. Stability of composite electrolytes based on $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ to metallic lithium / E. A. Il’ina, K. V. Druzhinin, B. D. Antonov // Ionics. – 2020. – V. 26. – I. 1. – P. 163–172.

293. Ильина Е.А. Влияние добавки стекла $65Li_2O·8B_2O_3·27SiO_2$ на фазовый состав, микроструктуру и проводимость твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ кубической модификации / Е.А. Ильина, Б.Д. Антонов, А.А. Панкратов // Сборник тезисов докладов XV Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 255-258.

294. Ильина Е.А. Влияние добавки стекла $40.2Li_2O·5.7Y_2O_3·54.1SiO_2$ на фазовый состав и проводимость твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ кубической модификации / Е.А. Ильина, Б.Д. Антонов // Труды 14-ого Международного Совещания «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела». – Черноголовка. – 2018. – С. 74.

295. Ильина Е.А. Композиционные твердые электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ кубической модификации / Е.А. Ильина // Тезисы докладов XVI Всероссийской молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». – Санкт-Петербург. – 2018. – 66.

296. Лялин Е.Д. Синтез твердого электролита $Li_{6.9}La_3Zr_{1.9}Nb_{0.1}O_{12}$ / Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина // Материалы XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – 2019. – С. 86-87.

297. Лялин Е.Д. Золь-гель синтез литий-проводящих твердых электролитов $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ (x=0.1-0.7) / Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина, Б.Д. Антонов // Материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение.

Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика». – Екатеринбург. – 2019. – С. 603-606.

298. Лялин Е.Д. Исследование проводимости твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ допированных ниобием / Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина // Материалы Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – Москва. – 2019. – С. 202-204.

299. Ильина Е.А. Исследование электропроводности твердых электролитов $Li_{6.75-3x}Al_xLa_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ (x=0-0.25) / Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин, Б.Д. Антонов // Материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика». – Екатеринбург. – 2019. – С. 595-598.

300. Лялин Е.Д. Литий-проводящие твердые электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ содопированные ионами Nb и Al / Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина // Тезисы докладов XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород. – 2020. – С. 503.

301. Ильина Е.А. Исследование устойчивости твердого электролита $Li_{6.6}Al_{0.05}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ в контакте расплавленным литием / Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин, Б.Д. Антонов // Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2020. – С. 320.

302. Ильина Е.А. Золь-гель синтез литий-проводящих твердых электролитов $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ / Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин, Б.Д. Антонов // Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2020. – С. 321.

303. Ильина Е.А. Электропроводность твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ содопированных ионами Ta и Al / Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин // Сборник научных трудов XVIII Российской конференции «Физическая химия и

электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (с международным участием). – Нальчик. – 2020. – С. 114-115.

304. Ильина Е.А. Исследование фазового состава и электропроводности твердых электролитов $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$ / Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин, Б.Д. Антонов // Сборник научных трудов XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (с международным участием). – Нальчик. – 2020. – С. 116-119.

305. Лялин Е.Д. Исследование влияния условий спекания на электропроводность твердых электролитов в системе $Li_{7-x-3y}Al_yLa_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ / Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина // Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – 2021. – С. 81-82.

306. Кабанов А.А. Теоретическое и экспериментальное исследование ионной проводимости в системе $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ / А.А. Кабанов, Е.А. Ильина, К.С. Охотников // Сборник тезисов докладов XVI Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Уфа. – 2021. – С. 55.

307. Ильина Е.А. Литий-проводящие твердые электролиты с гранатоподобной структурой для твердотельных источников тока / Е.А. Ильина // Сборник тезисов докладов Арктического семинара по электрохимии редких металлов. – Апатиты. – 2024. – С. 26.

308. O'Callaghan M. P. The structure of the lithium–rich garnets $Li_6SrLa_2M_2O_{12}$ and $Li_{6.4}Sr_{1.4}La_{1.6}M_2O_{12}$ (M= Sb, Ta) / M. P. O'Callaghan, E. J. Cussen // Solid State Sciences. – 2008. – V. 10. – I. 4. – P. 390–395.

309. Il’ina E. A. Lithium stoichiometry of solid electrolytes based on tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / E. A. Il’ina, A. A. Raskovalov, P. Y. Shevelin, V. I. Voronin, I. F. Berger, N. A. Zhyravlev // Materials Research Bulletin. – 2014. – V. 53. – P. 32–37.

310. Il’ina E. A. The standard enthalpy of formation of superionic solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / E. A. Il’ina, A. A. Raskovalov, A. P. Safronov // Thermochimica Acta. – 2017. – V. 657. – P. 26–30.

311. Bannikov D. O. Thermochemical characteristics of $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ oxides / DO Bannikov, AP Safronov, VA Cherepanov // Thermochimica acta. – 2006. – V. 451. – I. 1–2. – P. 22–26.

312. Глушко В. П. (ред.). Термические константы веществ: справочник в 10–и выпусках. – АН РРРР, 1965.

313. Dash S. Phase diagram and thermodynamic calculations of alkali and alkaline earth metal zirconates / S. Dash, D. D. Sood, R. Prasad // Journal of nuclear materials. – 1996. – V. 228. – I. 1. – P. 83–116.

314. Huntelaar M. E. The standard molar enthalpies of formation of $BaZrO_3$ (s) and $SrZrO_3$ (s) / M. E. Huntelaar, A. S. Booij, E. H. P. Cordfunke // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1994. – V. 26. – I. 10. – P. 1095–1101.

315. Huntelaar M. E. The thermodynamic properties of Ce_2O_3 (s) from T→ 0 K to 1500 K / M. E. Huntelaar, A. S. Booij, E. H. P. Cordfunke, R. R. van der Laan, A. C. G. van Genderen, J. C. van Miltenburg // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2000. – V. 32. – I. 4. – P. 465–482.

316. Khalimovskaya–Churkina S. A. Calculation of the heat capacity of oxide glasses at temperatures from 100 K to the lower boundary of glass transition range / S. A. Khalimovskaya–Churkina, A. I. Priven // Glass physics and chemistry. – 2000. – V. 26. – P. 531–540.

317. Qiu L. The constituent additivity method to estimate heat capacities of complex inorganic solids / L. Qiu, M. A. White // Journal of Chemical education. – 2001. – V. 78. – I. 8. – P. 1076.

318. Leitner J. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides / J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejc, P. Abrman // Thermochimica acta. – 2002. – V. 395. – I. 1–2. – P. 27–46.

319. Grimvall G. Correlation and prediction of thermodynamic data for oxide and silicate minerals / G. Grimvall, D. Oberschmidt // International journal of thermophysics. – 1999. – V. 20. – P. 353–362.

320. Samasonov G. V. The Oxide Handbook, IFI. – 1973.

321. Latimer W. M. Methods of estimating the entropies of solid compounds / W. M. Latimer // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – V. 73. – I. 4. – P. 1480–1482.

322. Il’ina E. A. Thermodynamic properties of solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / E. A. Il’ina, A. A. Raskovalov, O. G. Reznitskikh // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2019. – V. 128. – P. 68–73.

323. Il’ina E. A. Studying of superionic solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ stability by means of chemical thermodynamics for application in all–solid–state batteries / E. A. Il’ina, A. A. Raskovalov // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 330. – P. 135220.

324. Pfenninger R. Lithium Titanate Anode Thin Films for Li-Ion Solid State Battery Based on Garnets / R. Pfenninger, S. Afyon, I. Garbayo, M. Struzik, J. L. M. Rupp // Advanced Functional Materials. – 2018. – V. 28. – I. 21. – P. 1800879.

325. Kim K. H. Characterization of the interface between $LiCoO_2$ and $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ in an all–solid–state rechargeable lithium battery / K. H. Kim, Y. Iriyama, K. Yamamoto, S. Kumazaki, T. Asaka, K. Tanabe, C. A. J. Fisher, T. Hirayama, R. Murugan, Z. Ogumi // Journal of Power Sources. – 2011. – V. 196. – I. 2. – P. 764–767.

326. Druzhinin K. V. Cycling performance at $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ | Li interface / K. V. Druzhinin, P. Yu. Shevelin, E. A. Il’ina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91. – I 1. – P. 63–69.

327. Ильина Е.А. Термодинамическая устойчивость твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Е.А. Ильина, А.А. Расковалов // Труды Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», включая XI Семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург. – 2016. – С. 141

328. Ильина Е.А. Энтальпия образования твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Е.А. Ильина, А.А. Расковалов, А.П. Сафронов // Тезисы докладов Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). – Екатеринбург. – 2017. – С. 844-846.

329. Il’ina E. A. Influence of Al layer thickness on $Li_{6.6}Al_{0.05}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ solid electrolyte | Li anode interface in all–solid–state batteries / E. A. Il’ina, K. V. Druzhinin, E. D. Lyalin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov, E. G. Vovkotrub, V. I. Pryakhina // Solid State Ionics. – 2021. – V. 370. – P. 115736.

330. Il’ina E. A. Investigation of Li–In alloy application as anode for all–solid–state batteries / E. A. Il'Ina, E. D. Lylin, M. S. Plekhanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1967. – I. 1. – P. 012012.

331. Il’ina E. A. Li–In alloy: preparation, properties, wettability of solid electrolytes based on $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / E. A. Il’ina, K. V. Druzhinin, E. D. Lyalin, M. S. Plekhanov, I. I. Talankin, B. D. Antonov, A. A. Pankratov // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – I. 2. – P. 1291–1301.

332. Cardarelli F. Less common nonferrous metals // Materials Handbook: A Concise Desktop Reference. – 2008. – P. 213–454.

333. Alexander W. A. The lithium–indium system / W. A. Alexander, L. D. Calvert, R. H. Gamble, K. Schinzel // Canadian Journal of Chemistry. – 1976. – V. 54. – I. 7. – P. 1052–1060.

334. Il’ina E. A. In Situ Li–In Anode Formation on the $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte in All–Solid–State Battery / E. A. Il’ina, K. V. Druzhinin, E. D. Lyalin, I. I. Talankin // Batteries. – 2022. – V. 8. – P. 226.

335. Ильина Е.А. Влияние напыления Al на межфазное сопротивление Li и твердого электролита на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин, К.В. Дружинин // Труды 15-ого Международного Совещания «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела». – Черноголовка. – 2020. – С. 255.

336. Ильина Е.А. Оптимизация границы раздела между Li анодом и $Li_{6.6}Al_{0.05}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$ твердым электролитом / Е.А. Ильина, К.В. Дружинин // Сборник тезисов докладов XVI Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Уфа. – 2021. – С. 62.

337. Il’ina E.A. The influence of Li-In anode application on interface resistance reduction in all-solid-state batteries / E.A. Il’ina, E.D. Lyalin, E.A. Filoppov, I.I.

Talankin, A.A. Pankratov // Book of abstracts of the International Conference "MELTS". – Екатеринбург. – 2021. – С. 92.

338. Ильина Е.А., Лялин Е.Д., Плеханов М.С. Исследование смачиваемости поверхности твердых электролитов на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ металлическим In / Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин, М.С. Плеханов // Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – 2021. – С. 61-62.

339. Лялин Е.Д. Li-In сплав: получение, свойства и применение / Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин, И.И. Таланкин // Сборник тезисов докладов XVI Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Уфа. – 2021. – С. 80.

340. Ильина Е.А. Получение Li-In сплава методом in-situ / Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин, Т.А. Кузнецова // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. – 2022. – С. 251.

341. Ильина Е.А. Морфология и механические свойства Li-In сплава как перспективного материала анода в полностью твердотельных литиевых батареях / Е.А. Ильина, Е.Д. Лялин, И.И. Таланкин, Е.А. Филиппов, А.А. Панкратов // Тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации». – Екатеринбург. – 2022. – С. 844-845.

342. Ильина Е.А. Исследование сопротивления на границе Li-In | $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ с различным содержанием Li в сплаве / Е.А. Ильина, К.В. Дружинин, Е.Д. Лялин, И.И. Таланкин // Сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – Эльбрус. – 2022. – С. 33-35.

343. Ильина Е.А. Исследование электрохимического поведения симметричных ячеек LiIn | $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ | LiIn / Е.А. Ильина, К.В. Е.Д. Дружинин, Лялин // Сборник тезисов докладов XVII Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Москва. – 2022. – С. 129-131.

344. Il’ina E. A. Stability investigations of composite solid electrolytes based on $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ in contact with $LiCoO_2$ / E. A. Il’ina, B. D. Antonov, M. I. Vlasov // Solid State Ionics. – 2020. – V. 356. – P. 115452.

345. Il’ina E. A. Interface modification between Ta, Al–doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte and $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode in all–solid–state batteries / E. A. Il’ina, K. V. Druzhinin, T. A. Kuznetsova, M. E. Ozhiganov // Journal of Materials Science. – 2023. – V 58. – P. 4070–4081.

346. Il’ina E.A. Effect of heat treatment on the interface resistance between $LiFePO_4$ and $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / E.A. Il’ina // Solid State Ionics. – 2024. – V. 414. – P. 116638.

347. Semenova A. Raman spectroscopy study of sodium–lithium cobaltite / A. Semenova, D. Kellerman, I. Baklanova, L. Perelyaeva, E. Vovkotrub // Chemical Physics Letters. – 2010. – V. 491. – I. 4–6. – P. 169–171.

348. Il’ina E. A. Impact of Li_3BO_3 addition on solid electrode – solid electrolyte interface in all–solid–state batteries / E. A. Il’ina, S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. A. Pankratov // Materials. – 2021. – V. 14. – P. 7099.

349. Il’ina E. A. Cathode modification by $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$ glass addition for all–solid–state battery creation / E. A. Il’ina, E. D. Lyalin, T. A. Kuznetsova, A. A. Pankratov // Ionics. – 2022 – V. 28. – I. 8. – P. 3635–3642.

350. Лялин Е.Д. Модификация интерфейса $Li_{6.55}Al_{0.15}La_3Zr_2O_{12}$ | $LiCoO_2$ путем введения легкоплавкой Li_3BO_3 / Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина, Л.С. Першина // Материалы Международной научно-практической конференции имени Д.И. Менделеева. – Тюмень. – 2021. – С. 160-163.

351. Il’ina E.A. The interface organization of glassy cathode | $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte / E.A. Il’ina, K.V. Druzhinin, N.S. Saetova, V.I. Pryakhina // Abstract of 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – Minsk. – 2018. – P. 33.

352. Лялин Е.Д. Использование добавки стекла Li_2O-B_2O_3-SiO_2, как способ снижения сопротивления на границе $LiCoO_2$ | $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина, Л.С. Першина, Т.А. Кузнецова // Материалы XXIII Международной

научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – 2022. – С. 103-104.

353. Лялин Е.Д. Влияние добавки Li_3BO_3 на границу катод | твердый электролит / Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина, Л.С. Першина, Т.А. Кузнецова // Труды 16-ого Международного Совещания «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела». – Черноголовка. – 2022. – С. 203-204.

354. Ильина Е.А. Физико-химические основы создания литиевых и литий-ионных химических источников тока / Е.А. Ильина // Материалы XXXII Зимней Школы по химии твердого тела. – Екатеринбург. – 2023. – С. 14-16.

355. Ильина Е.А. Химическая устойчивость твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в контакте с жидким электролитом на основе $LiFP_6$ / Е.А. Ильина, Першина Л.С., Кузнецова Т.А. // Сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – Эльбрус. – 2024. – С. 262-263.

356. Ильина Е.А. Проблемы границы электрод-электролит в полностью твердотельных литиевых источниках тока на основе твердых электролитов семейства $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / Е.А. Ильина // Материалы школы–конференции молодых ученых с международным участием «Ионные проводники: от моделирования к эксперименту». – Самара. – 2024. – С. 29.

357. Ильина Е.А. Калинина Е.Г. Перспективы перехода к тонкопленочным твердым электролитам при создании полностью твердотельных аккумуляторов / Е.А. Ильина, Е.Г. Калинина // Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Сириус. – 2024. – Т. 4. – С. – 324.

Приложение А

1.1 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – $Li_4Ti_5O_{12}$

Согласно литературным данным [1,2] в системе Li–Ti–O помимо простых оксидов существуют следующие фазы: $LiTiO_2$, Li_2TiO_3, $LiTi_2O_4$, $Li_2Ti_3O_7$, $Li_4Ti_5O_{12}$ и $Li_2Ti_6O_{13}$. Фаза $LiTiO_2$ не рассматривалась в данной работе, поскольку в ней степень окисления титана равна +3, а LLZ не является восстановителем, чтобы перевести Ti^{4+} (в $Li_4Ti_5O_{12}$) в Ti^{3+}. По этой же причине далее рассмотрены системы только на основе четырехвалентного титана (TiO_2).

Стандартная энтальпия образования $LiTi_2O_4$ равна -2870,65 кДж/моль согласно расчетной работе [3]. Однако она дает колоссальный энергетический выигрыш по отношению к энергии образования простых оксидов Li_2O, TiO_2 и Ti_2O3, около -800 кДж/моль, поэтому эта энтальпия кажется завышенной. Гораздо более реалистичное значение дает другая расчетная работа [4], -2070,723 кДж/моль (без указания температуры). Можно предположить, что расчет выполнен для нулевой температуры, тогда добавив разницу приращения энтальпии от 0 до 298,15 К между $LiTi_2O_4$ (полученную по правилу Неймана-Коппа) и кристаллическими Li и Ti и газообразным O_2 (взятую из справочника Глушко [5]), результирующее значение стандартной энтальпии образования $LiTi_2O_4$ составляет -2083,025 кДж/моль.

Квазибинарная система La_2O_3–TiO_2 включает фазы La_2TiO_5, $La_2Ti_2O_7$, $La_2Ti_3O_9$, $La_4Ti_9O_{24}$ и $La_4Ti_3O_{12}$ [1]. Термодинамические свойства последних двух в литературе отсутствуют, по-видимому, их образование маловероятно, и они не были включены в моделирование. Согласно фазовой диаграмме ZrO_2–TiO_2 существуют следующие соединения – $ZrTiO_4$, $ZrTi_2O_6$, $Zr_5Ti_7O_{24}$ [6]. В литературе представлены термодинамические данные только для $ZrTiO_4$ [7].

В тройной системе Li_2O–La_2O_3–TiO_2 известен ряд соединений $Li_{3x}La_{0.67-x}TiO_3$ с общим названием LLTO, также являющихся твердыми электролитами по катионам лития [8-10]. Энтальпии образования из оксидов (Δ_fH_{ox}) при 973 К для ряда таких соединений измерены в работе [10]. В расчеты был включен только один состав ($Li_{0.45}La_{0.52}TiO_3$), обладающий наименьшей энтальпией образования из

оксидов, как наиболее энергетически выгодный. Данные о теплоемкости для данного соединения неизвестны, поэтому она также была рассчитана по правилу Неймана-Коппа из простых оксидов. В таком допущении энтальпия образования соединения из оксидов не зависит от температуры и, следовательно, стандартную энтальпию образования из элементов можно рассчитать, как сумму энтальпии образования из оксидов при 973 K и стандартных энтальпий образования из элементов составляющих оксидов с соответствующими стехиометрическими коэффициентами:

$\Delta_f H_{el}(LLTO)=\Delta_f H_{ox}(LLTO)+1.5x\cdot\Delta_f H_{el}(Li_2O)+(0.335-0.5x)\cdot\Delta_f H_{el}(La_2O_3)+\Delta_f H_{el}(TiO_2)$. (1)

Все термодинамические характеристики соединений, использованных при моделировании, сведены в таблицы А1 и А2 (за исключением тех, которые изначально присутствовали в базе данных программы ASTRA).

1.2 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – LiIn

Для проведения термодинамического моделирования возможного взаимодействия между LLZ и In (LiIn) необходимо внести в базу данных Astra.4 значения стандартной энтальпии образования из элементов соединений в системе Li_2O – La_2O_3 – ZrO_2 – In_2O_5, их энтропию и теплоёмкость. Согласно литературным данным в системе Li_2O – La_2O_3 – ZrO_2 – In_2O_5 помимо элементов и оксидов (присутствующих в базе данных Astra.4), возможно образование двойных оксидов следующего состава: $LiInO_2$, Li_3InO_3, $ZrIn_2O_5$ и $LaInO_3$. Однако, только для $LaInO_3$ в литературе [11] присутствует значение стандартной энтальпии образования соединения из элементов (-1404.91 ± 2.42 кДж/моль). Энтропия и теплоёмкость в широком интервале температур для данного соединения были рассчитаны по правилу Коппа-Неймана с использованием термодинамических характеристик оксидов из справочника под ред. Глушко В.П. [5]. Полученные данные для $LaInO_3$ были введены в базу данных программного комплекса Astra.4.

1.3 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – $LiCoO_2$

В данной системе в базе данных программы ASTRA присутствуют термодинамические свойства следующих веществ (кроме указанных выше): конденсированные Co, CoO и Co_3O_4, а также газообразные Co и CoO. Также устойчивым соединением является оксид кобальта – Co_2O_3 [12, 13], данные о котором отсутствуют в базе данных программы ASTRA и справочных данных Глушко [5]. Данные о теплоемкости Co_2O_3 [14] в области высоких температур аппроксимированы линейно:

$$C_p = 87.25 + 0.10265T \qquad (2)$$

а в низкотемпературной – полиномом 3-ей степени:

$$C_p = 0.14781T + 0.0016T^2 - 2.3079\cdot10^{-6}T^3, \qquad (3)$$

где T – абсолютная температура. Тогда приращение энтальпии от 0 до T в низкотемпературной области можно вычислить по формуле:

$$H - H_0 = \int_0^T C_p dT = \frac{0.14781}{2}T^2 + \frac{0.0016}{3}T^3 - \frac{2.3079\cdot10^{-6}}{4}T^4, \qquad (4)$$

а изменение энтропии от 0 до T по формуле:

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = 0.14781\,T + \frac{0.0016}{2}T^2 - \frac{2.3079\cdot10^{-6}}{3}T^3. \qquad (5)$$

Тогда приращение энтальпии и энтропии от 0 до 80 К равны 0.72 кДж/моль и 16.55 Дж/ моль К, соответственно. Согласно приведенным в [14] приращениям энтальпии и энтропии от 80 до 298.15 К и предположению, что энтропия кристаллического Co_2O_3 при 0 К равна нулю, параметры $H\text{-}H_0$ и S при 298.15 К равны 16.74 кДж/моль и 97.91 Дж/ моль К.

Согласно литературным данным [15] в системах La_2O_3–$CoO/Co_2O_3/Co_3O_4$ существуют фазы $LaCoO_3$, La_2CoO_4 и $La_4Co_3O_{10}$. Сведения об энтальпии образования последнего отсутствуют в литературе, однако в работе [16] указано, что данное соединение неустойчиво к ZrO_2 и реагирует с образованием $La_2Zr_2O_7$, CoO и O_2, поэтому в нашем моделировании фаза $La_4Co_3O_{10}$ рассмотрена не будет.

В системе Co–O–ZrO_2 не представлено двойных оксидов, существуют твердые растворы $Zr_{1-x}Co_xO_2$ (до 30 % кобальта) [17]. Однако термодинамические

данные для представленных твердых растворов отсутствуют, поэтому соединения не рассматриваются при термодинамическом моделировании.

1.4 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – $LiFePO_4$

В данной системе в базе данных программы ASTRA присутствуют термодинамические свойства следующих веществ (кроме указанных выше): конденсированные P, Fe, P_4O_{10}, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 и $LiPO_3$, а также газы, среди которых многочисленные оксисоединения фосфора, включая P_2O_4, P_2O_5, P_4O_{10} и другие, а также газообразные фазы P, P_2, P_3, Fe, FeO и FeO_2.

Согласно литературным данным [18] и базе данных РФА в системе Li_2O–Fe_2O_3 существуют следующие фазы: $LiFeO_2$, $LiFe_5O_8$, Li_2FeO_2, Li_2FeO_3, Li_3FeO_4, Li_5FeO_4, $Li_5Fe_5O_8$ и $Li_2Fe_3O_4$. Согласно фазовой диаграмме La_2O_3–Fe_2O_3 [19, 20] возможно образование следующих соединений: $LaFeO_3$, La_3FeO_6 и $LaFe_{12}O_{19}$. А для системы P_2O_5–Fe_2O_3: $FePO_4$, $Fe(PO_3)_3$, $Fe_4(P_2O_7)_3$, $Fe_3(PO_4)_2$, $Fe_2P_2O_7$, Fe_3PO_7 и Fe_2PO_5 [21]. Согласно фазовой диаграмме FeO–ZrO_2 [22] в данной системе тройных соединений нет.

Соединения $LiPO_3$, Li_3PO_4 и $Li_4P_2O_7$ представлены в системе Li_2O–P_2O_5 [23]. Согласно литературным данным в системе La_2O_3–P_2O_5 существуют фазы $LaPO_4$, LaP_3O_9, La_3PO_7, $La_4(P_2O_7)_3$, LaP_5O_{14}, $La_7P_3O_{18}$, и LaP_5O_{14} [24]. Согласно литературным данным [25] в системе ZrO_2– P_2O_5 возможно образование следующих фаз: ZrP_2O_7, $Zr_3(PO_4)_4$ и $Zr_2P_2O_9$.

В тройных системах количество возможных фаз не столь высоко, так в системе Li_2O–La_2O_3–P_2O_5 в литературе описана только фаза $LiLa(PO_3)_4$ [26], в системе Li_2O–ZrO_2–P_2O_5 – $LiZr_2(PO_4)_3$ и $Li_2ZrP_2O_8$ [27], а для Li_2O–Fe_2O_3–P_2O_5 – $LiFePO_4$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ и $LiFe_2P_3O_{10}$ [28].

Термодинамические данные соединений, имеющиеся в литературе, представлены в Таблицах А1 и А2. К сожалению, для многих из этих фаз термодинамические параметры не известны, что может говорить о малой вероятности их образования. Так, например, в соединениях Li_2FeO_3 и Li_3FeO_4 железо находится в неустойчивых степенях окисления (+4 и +5). Кроме того, LLZ

не является окислителем, чтобы первести Fe^{2+} из $LiFePO_4$ в столь высокие степени окисления.

1.5 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ – $LiMn_2O_4$

Кроме вышеперечисленных, в данной системе в базе данных программы ASTRA присутствуют термодинамические свойства конденсированных фаз Mn, MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2 и Mn_2O_7, и газообразных Mn, MnO, MnO_2. Согласно [29] в системе Li–Mn–O существуют следующие фазы: $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiMn_3O_4$, Li_2MnO_3, $Li_2Mn_4O_9$, $Li_4Mn_5O_{12}$, $Li_5Mn_4O_9$, $Li_5Mn_5O_{12}$, $Li_7Mn_5O_{12}$. Для последних трех соединений термодинамические данные в литературе отсутствуют. В системе La_2O_3–Mn_2O_3 известно только одно тройное соединение, $LaMnO_3$ [30], а в системе Zr–Mn–O тройных соединений не существует [31].

1.6 Карбонаты и гидроксиды лития, лантана, циркония

Оксид циркония не образуют устойчивых гидроксидов и карбонатов. Для лантана и лития известны следующие гидроксиды, карбонаты и их гидраты: LiOH, $LiOH·H_2O$, Li_2CO_3, $La(OH)_3$, LaO(OH), $La_2O_2CO_3$, $La_2(CO_3)_3·0.5H_2O$, $La_2(CO_3)_3·6H_2O$ и $La_2(CO_3)_3·8H_2O$ [32]. Соединения LiOH и Li_2CO_3 изначально присутствуют в базе данных программы ASTRA, остальные термодинамические данные найдены в литературе или расчитаны по правилу Неймана-Коппа (Таблицы А1-2). Кроме того, в базе данных ASTRA присуствтуют газообразные LiOH, $Li_2O_2H_2$ и ZrOH.

Таблица А1. – Стандартная энтальпия образования из элементов ($\Delta_f H_{el}$), приращение энтальпии от 0 до 298 К ($H^0_{298}–H^0_0$) и энтропия при 298.15 К (S^0_{298})

№	Соединение	$\Delta_f H_{el}$, кДж/моль	$H^0_{298}–H^0_0$, кДжмоль	S^0_{298}, Дж/моль К
1	$Li_4Ti_5O_{12}$	-6061.45 [33]	57.90*	360.00 [34]
2	Li_2TiO_3	-1668.160 [32]	16.53 [32]	91.63 [35]

3	$LiTi_2O_4$	-2083.025 [4]	19.34*	105.19*
4	$Li_2Ti_3O_7$	-3530.00 [34]	34.79*	193.00 [34]
5	$Li_2Ti_6O_{13}$	-6740.14 [36]	59.33*	341.33*
6	La_2TiO_5	-2851.19[#] [37]	28.52*	177.94*
7	$La_2Ti_2O_7$	-3887.88[#] [37]	37.20*	228.56*
8	$La_2Ti_3O_9$	-4732.68[#] [38]	45.88*	279.18*
9	$Li_{0.45}La_{0.52}TiO_3$	-1607.86[#] [10]	15.47*	92.18*
10	$ZrTiO_4$	-2048.70 [7]	60.11 [39]	116.71 [39]
11	Li_2ZrO_3	-1742.80 [40]	18.28 [41]	106.32 [41]
12	$Li_6Zr_2O_7$	-4107.10 [40]	39.26*	213.61*
13	Li_8ZrO_6	-3559.78 [40]	40.30 [41]	221.66 [41]
14	Li_4ZrO_4[α]	-2370.24 [32]	23.25*	125.52 [42]
15	$La_2Zr_2O_7$	-4130.40 [43]	38.47 [33]	238.53 [43]
16	$LiLaO_2$	-1237.44[#] [44]	13.55*	82.47*
17	$LiCoO_2$	-678.20 [45]	9.85 [45]	52.45 [45]
18	Co_2O_3	-577.00 [12]	16.74[$]	97.91[$]
19	$LaCoO_3$	-1232.00 [46]	18.15 [47]	111.27 [47]
20	La_2CoO_4	-2179.00 [48]	29.29*	180.15*
21	$LiFeO_2$	-749.80 [49]	13.14 [50]*	75.80 [49]
22	$LiFe_5O_8$	-2373.00 [51]	43.39 [32]	243.00 [51]
23	$LaFeO_3$	-1334.70 [52]	18.18 [47]	110.59 [47]
24	$LaFe_{12}O_{19}$	-5745.00 [53]	102.26*	683.00 [52]
25	$LiFePO_4$	-1616.02 [54]	68.84 [55]	130.90 [55]
26	$FePO_4$	-1279.23 [54]	17.27 [56]	122.21 [56]
27	$Fe_2P_2O_7$	-2594.08 [57]	32.78 [56]	220.50 [56]
28	Li_3PO_4	-2095.80 [57]	19.43*	104.6 [42]
29	$Li_4P_2O_7$	-3383.40 [58]	31.61*	178.24 [42]
30	LaP_3O_9	-3539.90 [59]	35.59*	261.60 [59]

31	LaP_5O_{14}	-5088.20 [59]	52.70*	419.00 [59]
32	$LaPO_4$	-1970.70 [59]	18.48*	108.7 [59]
33	ZrP_2O_7	-2645.30 [60]	25.86*	188.80 [60]
34	$Zr_3(PO_4)_4$	-6798.00 [61]	62.84 [61]	387.90 [61]
35	$LiMn_2O_4$	-1380.97 [62]	21.19*	128.41*
36	$LiMnO_2$	-839.50 [62]	12.41*	75.64 [62]
37	Li_2MnO_3	-1233.05 [62]	16.04*	90.36*
38	$LiMn_3O_4$	-1368.10 [63]	32.01*	206.06*
39	$Li_4Mn_5O_{12}$	-4101.30 [63]	98.27*	552.28*
40	$Li_2Mn_4O_9$	-2845.35 [64]	49.64*	286.22*
41	$LaMnO_3$	-1437.99 [64]	18.70*	116.68 [64]
42	$LiOH·H_2O$	-788.47 [32]	12.15 [32]	71.42 [32]
43	$La(OH)_3$	-1359.80 [32]	29.83*	125.52 [32]
44	LaO(OH)	-1049.35 [32]	16.56*	83.68 [32]
45	$La_2O_2CO_3$	-2385.71[#] [65]	27.22 [65]	170.78 [65]
46	$La_2(CO_3)_3·0.5H_2O$	-3439.25 [32]	54.57*	803.32*
47	$La_2(CO_3)_3·6H_2O$	-5088.58 [32]	127.57*	1188.04*
48	$La_2(CO_3)_3·8H_2O$	-5687.73 [32]	154.12*	1327.94*
49	$LaInO_3$	-1404.91 [11]	18.57*	117.7*
50	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	-7152.60 [66]	72.64 [67]	424.00 [67]

– рассчитано из $\Delta_f H_{ox}$.

* – рассчитано по правилу Неймана-Коппа в этой работе с использованием термодинамических параметров из [5].

[α] – фаза не существует согласно [68-70].

$ – получено путем аппроксимации данных из [14], по методике, описанной в разделе 2.4.3.

Таблица А2. – Изобарная теплоемкость (Ср) соединений при различных температурах (Т), используемая для аппроксимации температурной зависимости теплоемкости в термодинамических расчетах

№	Соединение	C_p, кДж/моль	T, K	Ссылка
1	$Li_4Ti_5O_{12}$	346.11, 377.46, 428.88, 470.25, 489.06, 497.85	273, 313, 393, 513, 593, 673	[34]
2	Li_2TiO_3	110.61, 125.52, 132.29, 135.86, 137.91, 139.16	300, 400, 500, 600, 700, 800	[71]@
3	$LiTi_2O_4$	133.31, 133.79, 159.79, 186.81, 182.91, 186.64, 191.29	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
4	$Li_2Ti_3O_7$	214.30, 231.27, 255.19, 280.19, 293.78, 303.16	273, 313, 393, 513, 593, 653	[34]
5	$Li_2Ti_6O_{13}$	384.58, 385.83, 432.63, 459.09, 477.72, 492.97, 506.70	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
6	La_2TiO_5	138.31, 138.80, 158.91, 171.93, 181.40, 188.86, 195.04	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[37]
7	$La_2Ti_2O_7$	300.42, 301.48, 355.50, 408.02, 397.33, 401.26, 406.67	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
8	$La_2Ti_3O_9$	396.23, 397.72, 474.74, 551.29, 533.70, 538.38, 545.44	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[38]
9	$Li_{0.45}La_{0.52}TiO_3$	95.54, 95.82, 106.26, 112.14, 116.28, 119.67, 122.71	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*

10	$ZrTiO_4$	114.03, 114.39, 128.75, 136.55, 141.10, 143.93, 145.77	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[39]
11	Li_2ZrO_3	120.4, 120.7, 130.3, 135.6, 139.1, 141.8, 144.1	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[72]
12	$Li_6Zr_2O_7$	274.14, 275.33, 318.80, 342.86, 359.79, 374.36, 388.45	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
13	Li_8ZrO_6	275.46, 276.66, 321.80, 347.54, 365.61, 380.09, 392.64	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[41]
14	Li_4ZrO_4	164.12, 164.89, 191.35, 206.07, 216.51, 225.60, 234.47	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*, α
15	$La_2Zr_2O_7$	223.05, 223.41, 243.45, 255.42, 264.26, 271.63, 278.22	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[43]
16	$LiLaO_2$	81.45, 81.69, 90.46, 95.38, 98.91, 101.92, 104.80	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
17	$LiCoO_2$	71.52, 73.35, 84.79, 90.41, 95.13, 97.97, 100.10	298.15, 310, 410, 510, 610, 710, 773.2	[73]
18	Co_2O_3	114.20, 114.69, 128.31, 138.58, 148.84, 159.10, 169.37	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	#

19	$LaCoO_3$	107.51, 107.81, 123.82, 146.88, 146.02, 143.27, 143.94	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[47]
20	La_2CoO_4	164.20, 164.23, 170.10, 175.24, 178.73, 181.53, 184.03	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
21	$LiFeO_2$	79.1, 79.6, 96.1, 105.3, 111.5, 116.4, 120.6	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[51]
22	$LiFe_5O_8$	298.1, 298. 9, 336.2, 366.7, 394.7, 421.4, 447.4	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[51]
23	$LaFeO_3$	106.60, 106.84, 117.42, 125.10, 131.66, 137.67, 143.40	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[52]
24	$LaFe_{12}O_{19}$	654.47, 656.67, 755.82, 823.12, 871.79, 916.83, 973.72	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
25	$LiFePO_4$	122.1, 122.4, 145.3, 160.3, 170.9, 179.8, 185.5	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 760	[53]
26	$FePO_4$	105.77, 106.17, 125.16, 139.84, 151.31, 165.89, 170.59	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
27	$Fe_2P_2O_7$	206.68, 207.29, 234.84, 255.99, 272.80, 296.12, 297.73	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*

28	Li_3PO_4	135.04, 135.65, 160.81, 178.08, 191.48, 207.74, 213.23	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
29	$Li_4P_2O_7$	215.98, 216.94, 257.73, 286.87, 309.72, 338.65, 345.97	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
30	LaP_3O_9	216.08, 216.83, 253.44, 283.18, 307.17, 341.01, 342.06	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
31	LaP_5O_{14}	323.86, 325.05, 383.39, 431.48, 470.43, 526.01, 527.06	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
32	$LaPO_4$	108.29, 108.61, 123.49, 134.89, 143.92, 156.01, 157.06	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
33	ZrP_2O_7	150.9, 151.3, 168.6, 182.2, 194.5, 206.5, 218.7	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[60]
34	$Zr_3(PO_4)_4$	383.33, 384.80, 450.59, 499.08, 536.65, 585.83, 590.48	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
35	$LiMn_2O_4$	147.16, 147.48, 160.87, 169.72, 176.28, 181.88, 187.31	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[74]
36	$LiMnO_2$	82.00, 82.32, 86.38, 91.94, 96.42, 100.55, 104.68	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*

37	Li_2MnO_3	108.41, 108.88, 126.30, 135.56, 141.62, 146.16, 149.89	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[62]
38	$LiMn_3O_4$	169.98, 170.27, 182.10, 190.41, 197.34, 203.62, 209.55	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
39	$Li_4Mn_5O_{12}$	510.68, 511.44, 539.33, 555.45, 567.28, 577.75, 588.01	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
40	$Li_2Mn_4O_9$	273.18, 274.24, 315.10, 340.03, 358.87, 375.16, 390.36	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
41	$LaMnO_3$	102.65, 103.00, 115.59, 123.03, 128.43, 132.86, 136.76	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[64]
42	$LiOH·H_2O$	140.00, 140.10, 147.22, 160.98, 212.75	298.15, 300, 400, 500, 600	*
43	$La(OH)_3$	167.35, 167.43, 173.78, 187.07, 238.42	298.15, 300, 400, 500, 600	*
44	LaO(OH)	92.05, 92.15, 96.93, 102.85, 121.00	298.15, 300, 400, 500, 600	*
45	$La_2O_2CO_3$	145.93, 146.23, 158.35, 166.11, 171.90, 176.59, 180.56	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
46	$La_2(CO_3)_3·0.5H_2O$	257.85, 258.31, 279.43, 297.47, 325.27	298.15, 300, 400, 500, 600	*
47	$La_2(CO_3)_3·6H_2O$	672.00, 72.36, 702.10, 760.69, 971.07	298.15, 300, 400, 500, 600	*

48	$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	822.60, 822.92, 855.80, 929.14, 1205.91	298.15, 300, 400, 500, 600	*
49	$LaInO_3$	104.50, 104.80, 114.80, 119.90, 123.20, 125.60, 127.60	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	*
50	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$	464.4, 466.0, 526.6, 559.7, 583.3, 603.3, 622.4	298.15, 300, 400, 500, 600, 700, 800	[67]

* – рассчитано по правилу Неймана-Коппа в этой работе с использованием термодинамических параметров из [5].

$^{\alpha}$ – фаза не существует согласно [68-70].

– первые две точки взяты из [14], остальные получены линейной аппроксимацией тех же данных, раздел 2.4.3.

$^{@}$ - рассчитано в соответствии с полиномом, указанным в литературе.

Список литературы к Приложению А

[1] Robertson A. D. Phase diagrams and crystal chemistry in the Li+ ion conducting perovskites, $Li_{0.5-3x}RE_{0.5+x}Ti0_3$: RE = La, Nd / A. D. Robertson, S. Garcia Martin, A. Coats, A. R. West // Journal of Materials Chemistry. – 1995. – V. 5. – P. 1405–1412.

[2] Mukai K. Magnetic anomalies and itinerant character of electrochemically Li-inserted $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ / K. Mukai, J. Sugiyama // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – P. 22652–22658.

[3] Zhao J. Preparation of $LiTi_2O_4$ as a lithium-ion battery anode by a carbon-thermal reduction method / J. Zhao, Q. Shi, Y. Xiang, Y. Xia // International Journal of Electrochemical Science. – 2018. – V. 13. – P. 1921–1930.

[4] Yi T. F. Stabilities and electronic properties of lithium titanium oxide anode material for lithium ion battery / T. F. Yi, Y. Xie,Y. R. Zhu, J. Shu, A. N. Zhou, H. B. Qiao // Journal of Power Sources. – 2012. – V. 198. – P. 318–321.

[5] Глушко В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Собрание в 6 т. /, Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев, Г. А. Хачкурузов, В. С. Юнгман. – Москва: Наука, 1978–1982.

[6] Troitzsch U. The ZrO_2–TiO_2 phase diagram / U. Troitzsch, D. J. Ellis //Journal of Materials Science. – 2005. – V. 40. – P. 4571 –4577.

[7] Putnam R. L. Thermodynamics of formation for zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) fromT= 298.15 K to T= 1500 K / R. L. Putnam, A. Navrotsky, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates, J. L. Shapiro //The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1999. – V. 31. –P. 229–243.

[8] Bohnke O. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate / O. Bohnke, C. Bohnke, J. L. Fourquet // Solid State Ionics. – 1996. – V. 91. – P. 21–31.

[9] Kammampata S. P. Cruising in ceramics – discovering new structures for all-solid-state batteries – fundamentals, materials, and performances / S.P. Kammampata, V. Thangadurai // Ionics. – 2018. – V. 24. – P. 639–660.

[10] Guo X. A correlation between formation enthalpy and ionic conductivity in perovskite-structured $Li_{3x}La_{0.67-x}TiO_3$ solid lithium ion conductors / X. Guo, P.S. Maram, A. Navrotsky //Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – V. 5. – P. 12951–12957.

[11] Cheng J., Navrotsky A. Enthalpies of formation of $LaBO_3$ perovskites (B= Al, Ga, Sc, and In) / J. Cheng, A. Navrotsky //Journal of Materials Research. – 2003. – V. 18. – P. 2501–2508.

[12] Brauer G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd Ed. / G. Brauer. – NY : Academic Press, 1963. – 1859 p.

[13] Andreyev O. L. Calculation of thermodynamic properties of cobalt (III, IV) and lithium cobaltite oxides / O. L. Andreev, O. V. Bushkova, N. N. Batalov // Electrochemical Energetics. – 2006. – P. 187–191.

[14] Nan Z. Investigation of thermodynamic properties of Co_2O_3 powder / Z. Nan, Q. Jiao, Z.-C. Tan, S. Li-Xian // Thermochimica Acta. – 2003. – V. 404. – P. 245–249.

[15] Kitayama K. Thermogravimetric study of the Ln_2O_3–Co–Co_2O_3 system / K. Kitayama // Journal of Solid State Chemistry. – 1988. – V. 73. – P. 381–387.

[16] Thermodynamic database, MALT for Windows. https://www.kagaku.com/malt/manuals/CHDManual.pdf/, 1995

[17] Sahoo T. R. Structural and magnetic properties of cubic zirconia/Co composites synthesized by microwave route / T. R. Sahoo, S. S. Manoharan, S. H. Lim, L. G. Salamanca-Riba // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry. – 2008. – V. 38. – P. 280–283.

[18] Strickler D. W. Studies in the system Li_2O–Al_2O_3–Fe_2O_3–H_2O / D. W. Strickler, R. Roy // Journal of American Ceramic Society. – 1961. – V. 44. – P. 225–230. doi:10.1111/j.1151-2916.1961.tb15365.x,

[19] Goto Y. Phase diagram of the system La_2O_3–Fe_2O_3 / Y. Goto, T. Kitamura, T. Takada, S. Kachi // Journal of Japan Society. Powder and Powder Metallurgy. – 1960. – V. 7. – P. 227–231.

[20] Moruzzi V. L. Phase Equilibria in the system La_2O_3–iron oxide in air / V. L. Moruzzi, M. W. Shafer // Journal of American Ceramic Society. – 1960. – V. 43. – P. 367–372.

[21] Zhang L. Phase equilibria in the Fe_2O_3–P_2O_5 system / L. Zhang, M. E. Schlesinger, R. K. Brow // Journal of American Ceramic Society. – 2011. – V. 94. – P. 1605–1610.

[22] Bechta S. V. Phase diagram of the ZrO_2–FeO system / S. V. Bechta, E. V. Krushinov, V. I. Almjashev, S. A. Vitol, L. P. Mezentseva // Journal of Nuclear Materials. – 2006. – V. 348. – P. 114–121.

[23] Osterheld R. K. Liquidus diagram for the system lithium orthophosphate-lithium metaphosphate / R. K. Osterheld // Journal of Inorganic Nuclear Chemistry. – 1968. – V. 30. – P. 3173–3175.

[24] Park D. Phase equilibria in the system La_2O_3-P_2O_5 / D. Park, E. R. Kreidler // Journal of American Ceramic Society. – 2006. – V. 67. – P. 23–26.

[25] Alamo J. Revision of crystalline phases in the system ZrO_2-P_2O_5 / J. Alamo, R. Roy // Journal of American Ceramic Society. – 1984. – V. 67. – P. 80–82.

[26] Hassen D. B. Thermodynamic study of the solid-liquid equilibria in the MPO_3-LaP_3O_9 systems (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl) / D. B. Hassen, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi, R. Tenu, J.-J. Counioux // Thermochimica Acta. – 1987. – V. 116. – P. 85–100.

[27] Chaves M. D. Compound formation and phase equilibria in the system Li_2O-ZrO_2-P_2O_5, / M. D. Chaves, P. Quintana, A. R. West // British Ceramic, Transactions and Journal. – 1986. – V. 85. – P. 167–171.

[28] Sunandana C. S. Introduction to Solid State Ionics: Phenomenology and Applications / C. S. Sunandana. – New York:CRC Press, 2016. – 517 p.

[29] Thackeray M. M. Structural stability of $LiMn_2O_4$ electrodes for lithium batteries / M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, J. B. Bates // Journal of power sources. – 1997. – V. 68. – P. 153–158.

[30] Van Roosmalen J. A. M., P. Phases in the perovskite-type $LaMnO_{3+\delta}$ solid solution and the La_2O_3-Mn_2O_3 phase diagram / J. A. M. Van Roosmalen, P. Van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, W. L. Ijdo, D. J. W. Ijdo // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V. 114. – P. 516–523.

[31] Chen M. Thermodynamic modeling of phase equilibria in the Mn–Y–Zr–O syste / M. Chen, B. Hallstedt, L. J. Gauckler // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 1457–1464.

[32] http://www.xumuk.ru/tdsv_poisk/search.php.

[33] Yi T. F. Structural and thermodynamic stability of Li4Ti5O12 anode material for lithium-ion battery / T. F. Yi, Y. Xie, Y. R. Zhu, R. S. Zhu, H. Shen // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 222. – P. 448– 454.

[34] Kolotyrkin V. I. Heat capacity and thermodynamic properties of ramsdellite, $Li_2Ti_3O_7$, and spinel, $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ / V. I. Kolotyrkin, J. A. Kessler, V. A. Shchelkotunov, I. V. Gordeev, Yu. G. Meltin, Yu. D. Tretyakov //Thermochimica Acta. – 1981. – V. 43. – P. 27–33.

[35] King E. G. Low-temperature heat capacities and entropies at 298.16 K of some titanates of aluminum, calcium, lithium and zinc / E. G. King // Journal of the American Chemical Society. – 1955. – V. 77. – P. 2150–2152.

[36] Hayun S. Formation enthalpies and heat capacities of rear earth titanates: RE_2TiO_5 (RE=La, Nd and Gd) / S. Hayun, A. Navrotsky // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – V. 187. – P. 70–74.

[37] Feng D. Thermochemistry of rare earth perovskites $Na_{3x}RE_{0.67-x}TiO_3$ (RE=La, Ce) / D. Feng, P. S. Maram, A. Mielewczyk-Gryn, A. Navrotsky. A. Navrotsky //American Mineralogist. – 2016. – V. 101. – P. 1025–1028.

[38] Hom B. K. The thermodynamics of formation, molar heat capacity, and thermodynamic functions of $ZrTiO_4$(cr) / B. K. Hom, R. Stevens, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates, R. L. Putnam, K. B. Helean, A. Navrotsky // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2001. – V. 33. – P. 165–178.

[39] Wyers G. P. The standard molar enthalpies of formation of the lithium zirconates / G. P. Wyers, E. H. P. Cordfunke, W. Ouweltjes //The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1989. – V. 21. – P. 1095–1100.

[40] Cordfunke E. H. P. The heat capacities and derived thermophysical properties of Li_2ZrO_3 and Li_8ZrO_6 at temperatures from 0 to 1000 K / E. H. P. Cordfunke, R. R. Van der Laan, G. P. Wyers, J. C. Van Miltenburg // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1992. – V. 24. – P. 1251–1256.

[41] http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl.

[42] Bolech M. The heat capacity and derived thermodynamic functions of $La_2Zr_2O_7$ and $Ce_2Zr_2O_7$ from 4 to l000 K / M. Bolech, E. H. P. Cordfunke, A. C. G. Van Genderen, R. R. Van Der Laan, F. J .J. G. Janssen, J. C. Van Miltenburg // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1997. – V. 58. – P. 433–439.

[43] Forbes T. Z. The energetics of La_4LiAuO_8 / T. Z. Forbes, J. A. Kurzman, R. Seshadri, A. Navrotsky //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1997. – V. 58. – P. 433–439.

[44] Kawaji H. Low temperature heat capacity and thermodynamic functions of $LiCoO_2$, / H. Kawaji, M. Takematsu, T. Tojo, T. Atake, A. Hirano, R. Kanno // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2002. – V. 68. – P. 833–839.

[45] Solov’ev S. N. Standard enthalpy of formation of $LaCoO_3$(cr) / S. N. Solov’ev, A. Y. Dupal, K. I. Shatalov // Russian journal of physical chemistry. – 2006. – V. 80. – P. 2049–2050.

[46] Stolen S. Heat capacity and thermodynamic properties of $LaFeO_3$ and $LaCoO_3$ from *T*=13 K to *T*=1000K / S. Stolen, F. Gronvold, H. Brinks, T. Atake, H. Mori // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1998. – V. 30. – P. 365–377.

[47] Solov'ev S. N. Standard enthalpy of formation of La_2CoO_4(cr) / S. N. Solov'ev, K. A. Minasyan, A. A. Korunov // Russian journal of physical chemistry. – 2006. – V. 80. – P. 663–664.

[48] Wang M. $LiMO_2$ (M= Mn, Fe, and Co): Energetics, polymorphism and phase transformation / M. Wang, A. Navrotsky // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – V. 178. – P. 1230–1240.

[49] King E. G. Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.16 K of aluminates and ferrites of lithium and sodium / E. G. King // Journal of the American Chemical Society. – 1955. – V. 77. – P. 3189-3190.

[50] Rakshit S. K. Thermodynamic studies on lithium ferrites / S. K. Rakshit, S. C.Parida, Y. P. Naik, Z. S. Chaudhary, V. Venugopal // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – P. 1186–1194.

[51] Parida S. C. Thermodynamic studies on $LaFeO_3$ (s) / S. C. Parida, Z. Singh, S. Dash, R. Prasad, V. Venugopal // Journal of alloys and compounds. – 1998. – V. 280. – P. 94–98.

[52] Povoden-Karadeniz E. Thermodynamic assessment of the La-Fe-O system / E. Povoden-Karadeniz, A.N. Grundy, M. Chen, T. Ivas, L.J. Gauckler //Journal of phase equilibria and diffusion. – 2009. – V. 30. – P. 351–366.

[53] Iyer R. G. Energetics of $LiFePO_4$ and polymorphs of its delithiated form, $FePO_4$ / R.G. Iyer, C. Delacourt, C. Masquelier, J.M. Tarascon, A. Navrotsky //Electrochemical and solid-state letters. – 2005. – V. 9. – P. A46– A48.

[54] Loos S. Heat capacity (Cp) and entropy of olivine-type $LiFePO_4$ in the temperature range (2 to 773) K / S. Loos, D. Gruner, M. Abdel-Hafiez, J. Seidel, R. Huttl // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2015. – V. 85. – P. 77–85.

[55] Shi Q. Low temperature heat capacity study of $FePO_4$ and $Fe_3(P_2O_7)_2$ / Q. Shi, L. Zhang, M. E. Schlesinger, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2013. – V. 62. – P. 35–42.

[56] La Iglesia A. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units /A. La Iglesia // Estudios Geológicos. – 2009. – V. 65. – P. 109–119.

[57] Khaled H. G. B. Standard enthalpy of formation of lithium diphosphate / H. G. B. Khaled, I. Khattech, M. Jemal // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2013. – V. 63. – P. 11–16.

[58] Hatada N. Vapour pressure measurements on lanthanum polyphosphate and ultraphosphate by the transpiration method / N. Hatada, K. Toyoura, Y. Nose, T. Uda // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2013. – V. 61. – P. 147–153.

[59] Warhus U. Thermodynamics of NASICON ($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$) / U. Warhus, J. Maier, A. Rabenau // Journal of Solid State Chemistry. – 1988. – V. 72. – P. 113–125.

[60] Pet'kov V. I. Thermodynamic properties of compounds with kosnarite-type structure / V. I. Pet'kov, E. A. Asabina // Indian Journal of Advances in Chemical Science. – 2013. – V. 52A. – P. 350–356.

[61] Cupid D. M. Enthalpy of formation and heat capacity of Li_2MnO_3, / D.M. Cupid, D. Li, C. Gebert, A. Reif, H. Flandpfer, H.J. Seifert // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2016. – V. 124. – P. 1072–1082.

[62] Idemoto Y. Thermodynamic investigation and cathode performance of Li-Mn-O spinel system as cathode active material for lithium secondary battery / Y. Idemoto, T. Ozasa, N. Koura // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2001. – V. 109 – P. 771–776.

[63] Jacob K. T. Refinement of thermodynamic data for $LaMnO_3$ / K. T. Jacob, M. Attaluri // Journal of Materials Chemistry. – 2003. – V. 13. – P. 934–942.

[64] Sjestad A. O. Enthalpy of formation of $Ln_2O_2CO_3$ II (Ln = La, Nd, Eu) and thermodynamics of decomposition equilibria / A. O. Sjestad, H. Fjellveg, K. B. Helean, A. Navrotsky // Thermochimica acta. – 2012. – V. 550. – P. 76-82.

[65] Il'ina E. A. The standard enthalpy of formation of superionic solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / E. A. Il'ina, A. A Raskovalov, A. P. Safronov // Thermochimica Acta. – 2017. – V. 657. – P. 26–30.

[66] Il’ina E. A. Thermodynamic properties of solid electrolyte $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ / E. A. Il’ina, A. A. Raskovalov, O. G. Reznitskikh // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2019. – V. 128. – P. 68–73.

[67] Kato Y. Thermochemical properties of $Li_6Zr_2O_7$ (s) by a mass-spectrometric Knudsen effusion method / Y. Kato, M. Asano, T. Harada, Y. Mizutani // Journal of nuclear materials. – 1993. – V. 207. – P. 130–135.

[68] Zocchi M. A single-crystal X-ray diffraction study of lithium zirconate, $Li_6Zr_2O_7$, a solid-state ionic conductor / M. Zocchi, I. N. Sora, L. E. Depero, R. S. Roth // Journal of Solid State Chemistry. – 1993. – V. 104. – P. 391–396.

[69] Abrahams I. $Li_6Zr_2O_7$, a new anion vacancy ccp based structure, determined by ab initio powder diffraction methods / I. Abrahams, P. Lightfoot, P. G. Bruce // Journal of Solid State Chemistry. – 1993. – V. 104. – P. 397–403.

[70] Ishioka R. Enthalpy measurement of lithium meta-titanate by drop calorimetry and its derived heat capacity / R. Ishioka, K. Mukai, T. Terai, A. Suzuki // Fusion Engineering and Design. – 2013. – V. 88. – P. 2388–2391.

[71] Hoshino T. Non-stoichiometry and its effect on thermal properties of Li_2TiO_3 / T. Hoshino, M. Dokiya, T. Terai, Y. Takahashi, M. Yamawaki // Fusion engineering and design. – 2002. – V. 61. – P. 353–360.

[72] Kleykamp H. Enthalpies and heat capacities of Li_2SiO_3 and Li_2ZrO_3 between 298 and 1400 K by drop calorimetry / H. Kleykamp // Thermochimica Acta. – 1994. – V. 237. – P. 1–12.

[73] Gotcu-Freis P. New experimental heat capacity and enthalpy of formation of lithium cobalt oxide / P. Gotcu-Freis, D.M. Cupid, M. Rohde, H.J. Seifert // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2015. – V. 84. – P. 118–127.

[74] Gotcu P. Thermophysical properties of $LiCoO_2$–$LiMn_2O_4$ blended electrode materials for Li-ion batteries / P. Gotcu, H. J. Seifert // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V. 18. – P. 10550–10562.