УДК: 544.651.23+54.057+546.34 doi: 10.33609/2708-129X.87.09.2021.14-34

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ СИНТЕЗІ СКЛАДНИХ ЛІТІЙ-ПРОВІДНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

І. В. Лісовський[1]*, М. А. Барикін[2], С. О. Солопан[1], А. Г. Білоус[1]

[1]Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
[2]Київський національний університет технологій та дизайну вул. Немировича-Данченка, 2, Київ 01011, Україна
**e-mail: i-lisovskii@i.ua*

Досліджено фазові перетворення, які відбуваються під час синтезу складних літій-провідних оксидів, а саме $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ зі структурою NASICON, $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ зі структурою перовськіту та $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ зі структурою гранату методом твердофазних реакцій (ТФР) в атмосфері повітря. Визначено оптимальні умови для синтезу кожної з вищезазначених сполук, а саме: для одержання однофазного $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ необхідно проводити термооброблення суміші вихідних реагентів упродовж 1 год за температури 850 °C, для $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ – впродовж 4 годин за температури 1300 °C, а для $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ – упродовж 12 год за температури 850 °C.

Ключові слова: NASICON, гранат, перовськіт, фазові перетворення.

ВСТУП. Літій-іонні акумулятори (ЛІА) широко використовують у побутовій електроніці, мобільних телефонах, персональних комп'ютерах, а також у гібридних і електричних транспортних засобах [1]. Для перенесення іонів літію в ЛІА, як правило, використовують рідкі електроліти, які в основному складаються з апротонних органічних розчинників і літій-провідних солей [2]. Проте використання рідких електролітів у ЛІА призводить до цілої низки проблем, а саме: через наявність у своєму складі легкозаймистих органічних розчинників рідкі електроліти можуть займатися в процесі роботи акумулятора [3], взаємодія рідкого електроліту з електродними матеріалами в процесі циклювання призводить до втрати ємності і старіння катодного матеріалу [4], а громіздкий процес заповнення і змочування комірок електролітом під час виробництва призводить до великих економічних втрат [5, 6].

Альтернативою, яка може забезпечити безпечність і надійність літієвих акумуляторів, є розроблення твердотільних акумуляторів (ТТА) [1]. ТТА не тільки за своєю природою більш безпечні через відсутність легкозаймистих органічних компонентів, але й мають також потенціал для значного підвищення щільності енергії [2]. Замість

пористого сепаратора на основі поліпропілену, просоченого рідким електролітом, у ТТА використовують твердий електроліт, який діє як електричний ізолятор та іонний провідник водночас. Використання компактного твердого електроліту, який виконує функції фізичного бар'єру, що перешкоджає росту дендритів літію, також дозволяє використовувати металевий літій як матеріал анода [7].

На сьогодні твердотільні літієві акумулятори розробляють на основі полімерних електролітів [8], неорганічних оксидних [9, 10] і сульфідних [11] систем, а також на основі композитних твердих електролітів, які включають полімерну матрицю, наповнену неорганічними наночастинками [12, 13]. Кожний з цих типів електролітів має свої переваги і недоліки. Наприклад, «гелеві» полімерні електроліти, які включають органічні розчинники, мають літієву провідність за кімнатної температури близько 10^{-2}–10^{-3} См/см, тоді як «сухі» полімерні електроліти характеризуються низькою іонною провідністю (нижче 10^{-5}–10^{-8} См/см). Проте «гелеві» електроліти часто мають незадовільні механічні характеристики [14]. Сульфідні неорганічні електроліти характеризуються високою літієвою провідністю ~ 10^{-3} См/см [15], проте вони не стабільні під дією кисню та вологи [16]. Оксидні ж системи, хоч і характеризуються нижчою іонною провідністю, ніж сульфідні електроліти (10^{-4}–10^{-5} См/см), є стійкими до дії вологи та атмосферного повітря [17]. Тому як тверді електроліти для твердотільних акумуляторів бажано використовувати оксидні системи.

До оксидних літій-провідних матеріалів, які демонструють відносно високу літієву провідність за кімнатної температури та які можна використати як твердий електроліт у повністю твердотільних акумуляторах, літій-повітряних акумуляторах та інших електрохімічних пристроях, найбільш перспективними є матеріали зі структурами NASICON, перовськіту та гранату.

Серед відомих на сьогодні літій-іонних провідників зі структурою NASICON, матеріал із хімічною формулою $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ має найбільшу провідність по об'єму зерна за кімнатної температури ($\sigma \approx 3\times10^{-3}$ См/см) [9]. Крім цього, NASICON-подібні провідники, як правило, характеризуються високою стабільність до дії кисню і води, а також стабільні за високих електродних потенціалів [18].

Літій-провідні матеріали зі структурою перовськіту $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ вперше було синтезовано авторами робіт [19, 20, 21]. Найвищу літієва провідність у сімействі перовськітів було виявлено для матеріалу хімічного складу $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ із загальною літієвою провідністю ~ 7 × 10^{-5} См/см та провідністю по об'єму зерна ~10^{-3} См/см. Хоча титанати літію – лантану вважають стабільними за високих потенціалів, відомо, що вони відновлюються приблизно за 1,5 В відносно Li/Li^+, що робить їх непридатними для використання з літієвими та графітовими анодами [22, 23].

Загальновідомо, що Li-провідні матеріали зі структурою гранату можна поділити на чотири підтипи: $Li_3Ln_3^{3+}M_2^{6+}O_{12}$ (Ln^{3+} = Y, La, Nd; M^{6+} = Te, W), $Li_5La_3M_2^{5+}O_{12}$ (M^{5+} = Ta, Nb, Bi, Sb), $Li_6M`^{2+}La_2M_2^{5+}O_{12}$ ($M`^{2+}$ = Ba, Ca, Sr) та $Li_7La_3M_2^{4+}O_{12}$ (M_2^{4+} = Zr, Hf, Sn). Для матеріалів зі структурою гранату є характерним майже експоненціальне збільшення літієвої провідності зі збільшенням

вмісту Li на формульну одиницю речовини ($Li_3 < Li_5 < Li_6 < Li_7$) [24]. Хоча теоретичний вміст літію в матеріалах зі структурою гранату може досягати значення 7,5 іонів Li на формульну одиницю [25], однак із термодинамічних розрахунків відомо, що такі структури стабільні лише у тетрагональних модифікаціях, які, своєю чергою, характеризуються низькою іонною провідністю [26]. На відміну від тетрагональних модифікацій, кубічні модифікації характеризуються високою іонною провідністю. Для одержання стабільної кубічної модифікації необхідно, щоб вміст Li у матеріалі становив 6,5–6,6 іонів на формульну одиницю [27].

Літій-провідні оксиди зі структурою гранату $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO), які були відкриті авторами роботи [28] у 2007 р., розглядають як перспективні тверді електроліти, оскільки вони мають високу хімічну стійкість та широке вікно електрохімічної стабільності. Загальна літієва провідність LLZO становить ~ 2×10^{-4} См/см за кімнатної температури, що лише на 2 порядки поступається провідності рідких електролітів. Багато робіт присвячено легуванню LLZO з метою стабілізації його кристалічної ґратки у кубічній сингонії та підвищення іонної провідності [–]. У випадку заміщення Zr (IV) на Ta (V) чи Nb(V) спостерігаємо зниження температури спікання кінцевого продукту та підвищення іонної провідності [31, 32]. Легування елементами з більш валентними за Zr катіонами збільшує концентрацію вакансій Li-іонів у LLZO, що значно зменшує ступінь локального впорядкування Li в структурі і, як наслідок, збільшує провідність іонів Li. Матеріал із хімічною формулою $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ характеризується високою провідністю і стабільністю при розряд-зарядному циклюванні в електрохімічних системах із літієвим анодом [33].

За синтезу літій-провідних матеріалів зі структурами NASICON, перовськіту та гранату найбільш розповсюдженим методом є метод твердофазних реакцій (ТФР) [19, 34]. Перевагою методу ТФР, беззаперечно, є простота і відсутність необхідності введення допоміжних реагентів у процесі синтезу, що робить цей метод одним із найбільш продуктивних серед існуючих на сьогодні. Проте порівняно з іншими відомими методами синтезу (сумісним осадженням чи золь – гель-методом [35, 36]), метод ТФР вимагає високих температур синтезу, що, своєю чергою, призводить до утворення частинок великого розміру і не забезпечує досягнення високої хімічної однорідності. Варто зазначити, що високі температури синтезу та викликане цим випаровування оксиду літію є однією з основних проблем за синтезу Li-вмісних матеріалів.

Однак у літературі відсутні систематизовані дослідження умов, які необхідні для одержання зазначених вище оксидних літій-провідних матеріалів і фазових перетворень, які відбуваються в процесі їхнього синтезу методом ТФР. Для оптимізації технології багатотонажного промислового виробництва літій-провідних матеріалів важливо чітко розуміти, які фазові перетворення відбувають на всіх етапах синтезу кожного з матеріалів.

Тому метою цієї роботи було дослідження фазових перетворень, які відбуваються за синтезу матеріалів $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ зі структурою NASICON, $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ зі структурою перовськіту та $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ зі структурою гранату

методом твердофазних реакцій в атмосфері повітря та встановити оптимальні умови синтезу кожного матеріалу методом ТФР.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні реагенти для синтезу літій-провідних матеріалів, а саме $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ зі структурою NASICON, $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ зі структурою перовськіту та $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ зі структурою гранату, методом твердофазних реакцій використовували гідроксид літію $LiOH \cdot H_2O$ (х.ч.), оксид алюмінію Al_2O_3 (х.ч.), оксид титану TiO_2 (х.ч.), дигідроортофосфат амонію $NH_4H_2PO_4$ (х.ч.), оксид лантану La_2O_3 (ЛаО–Л, ОСТ 48–192–81), оксид ніобію Nb_2O_5 (ос.ч.) та оксид цирконію ZrO_2 (ос.ч.). Для видалення вологи і адсорбованих газоподібних речовин оксид La_2O_3 попередньо прожарювали впродовж 4 годин за температури 900 °С. Згідно результатів РФА вихідний порошок La_2O_3 містив гідроксид $La(OH)_3$ і монооксикарбонат лантану $La_2O(CO_3)_2$. Температуру прожарювання визначали згідно результатів термографічного аналізу. На кривих ДТА La_2O_3 спостерігаємо ендоефекти, які супроводжуються втратою маси (20%) (ДТГ, ТГ), що зумовлено дегідратацією гідроксиду $La(OH)_3$ і монооксикарбонату лантану $La_2O(CO_3)_2$ (350–390 °С) та частковою (450–510 °С) і повною (750–800 °С) декарбонізацією $La_2O(CO_3)_2$ [37]. Прожарювання інших вихідних реагентів ($LiOH{\cdot}H_2O$, Al_2O_3, TiO_2, Nb_2O_5, ZrO_2) здійснювали за 400 °С упродовж 2 год. Після прожарювання вихідні реагенти охолоджували в ексикаторі з P_2O_5. Враховуючи високу гігроскопічність вихідних реагентів, особливо La_2O_3, наважки при приготуванні стехіометричних сумішей вихідних реагентів (шихти) робили безпосередньо після охолодження вихідних реагентів. Гомогенізуючий помел суміші вихідних реагентів здійснювали в цирконієвому барабані з цирконієвими шарами діаметром 0,5 см у планетарному млині «PM100» фірми «Retsch» у середовищі ізопропілового спирту впродовж 4–6 год за швидкості обертання 300 об/хв. Попередньо висушену за 80 °С шихту просіювали через капронове сито (0.150 мм). Одержану шихту прожарювали впродовж 1 години в інтервалі температур від 100 до 1400 °С із кроком у 100°, подрібнювали у фарфоровій ступці та проводили аналіз фазового складу методом ретгенофазового аналізу (РФА). Після встановлення інтервалу температур, в якому фазовий склад матеріалу найбільше відповідає однофазному кінцевому продукту з найменшим вмістом проміжних фаз, вихідну шихту прожарювали в цьому інтервалі температур упродовж різного часу (від 1 до 12 годин) із метою встановлення оптимальних умов одержання кожного з вищезазначених оксидних літій-провідних матеріалів.

Обладнання. Термічні ефекти, що супроводжують фазові перетворення при термообробленні прекурсорів, які відповідають формулам $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP), $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ (LLTO) та $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ (LLZO), вивчали методами термічного аналізу (термогравіметричного (ТГ), диференціально-термогравіметричного (ДТГ) та диференціально-термічного аналізу (ДТА)) з використанням дериватографа «Q–1500D» фірми «MOM» (Угорщина). Досліджувані зразки (0,2 г) насипали в корундовий тигель, як еталон для порівняння використовували Al_2O_3. Швидкість нагріву – 5 °/хв. Точність підрахунку кривої ТГ ± 0,2 %. Точність виміру наважки на терезах ± 0,5–1 %.

Фазовий склад зразків встановлювали рентгенофазовим аналізом (РФА) на дифрактометрі «ДРОН–4–07» (CuKα-випромінення) в інтервалі 2θ = 10–90° із кроком зйомки 0,05° та експозицією 5с. Для розшифрування фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних даних (ICDD) та комп'ютерну програму Match, розроблену Dr. K. Brandenburg & Dr. H. Putz GbR (Germany).

Дослідження стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$. Згідно результатів ТГ та ДТГ аналізів шихти LATP (рис.1), від початку термооброблення до температури в 150 °С спостерігаємо лінійне зменшення маси зразка на 0,4%, що пов'язано з десорбцією H_2O та CO_2, сорбованих на поверхні частинок компонентів суміші. В інтервалі температур від 150 до 550 °С спостерігаємо стрімке зменшення маси зразка на 23,1 % з очевидними максимумами в інтервалах температур 150–185, 185–200 та 365–400 °С. В інтервалі температур 550–750 °С втрата маси зразка становить ~ 1%, що, вочевидь, пов'язано з остаточним видаленням залишкових NH_3 та CO_2 з реакційної суміші. Загальна втрата маси зразка впродовж термооброблення становить 24,5%.

На кривій ДТА наявні два екзо- та один ендоефект. Від початку термооброблення до 185 °С у суміші вихідних реагентів LATP спостерігаємо екзоефект, який є характерним для твердофазних реакцій з виділенням газоподібних речовин. В інтервалі температур 185–200 °С спостерігаємо ендоефект, який у поєднанні зі стрімкою втратою маси на кривій ТГ свідчить про часткове розкладання $NH_4H_2PO_4$ з виділенням NH_3 та H_2O. Екзоефект в інтервалі температур 365–400 °С у поєднанні з даними кривої ДТГ свідчить, що в цьому інтервалі відбуваються твердофазні реакції з виділенням газоподібних речовин.

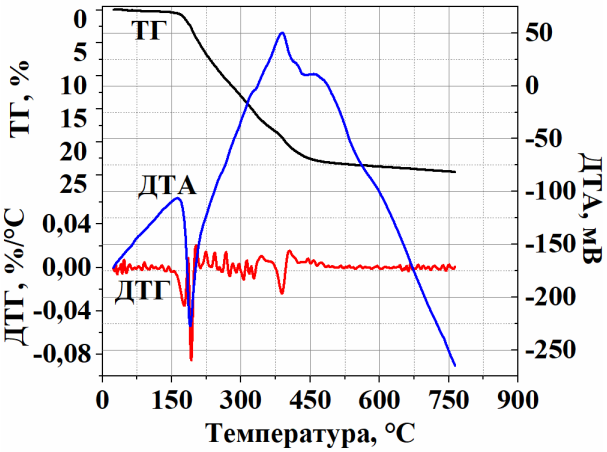

Рис. 1. Криві термогравіметричного, диференціально-термічного та диференціально-термогравіметричного аналізів стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, зняті за швидкості нагріву 5 °/хв

На рис. 2 представлено результати РФА шихти LATP після термооброблення за різних температур. Проаналізувавши результати термічного аналізу та зіставивши їх із результатами РФА, було встановлено хімічні перетворення, які відбуваються у шихті LATP у процесі термооброблення. В інтервалі температур 100–200 °С відбувається часткова взаємодія LiOH із $NN_4H_2PO_4$, внаслідок якої утворюється Li_3PO_4 та виділяються вода та аміак у вигляді газів. В інтервалі температур 300–400 °С протікають дві хімічні реакції. По-перше, $NH_4H_2PO_4$ взаємодіє з Al_2O_3 з утворенням $NH_4AlP_2O_7$, $Al_2O_3 \cdot 0.95\ P_2O_5$, аміаку та води. По-друге,

частина TiO_2 реагує з $NH_4H_2PO_4$ з утворенням TiP_2O_7, аміаку та води. В інтервалі температур 400–500 °C протікають три хімічні реакції, а саме: 1) TiP_2O_7 взаємодіє із залишками LiOH з утворенням $LiTi_2(PO_4)_3$ та Li_3PO_4; 2) Li_3PO_4 розкладається з утворенням $Li_4P_2O_7$ та Li_2O; 3) внаслідок взаємодії $NH_4AlP_2O_7$ з TiO_2 утворюються $AlPO_4$, TiP_2O_7, а також аміак із водою у газоподібному стані. В температурному інтервалі 400–600 °C відбувається взаємодія $Li_4P_2O_7$ з TiO_2, що призводить до утворення $LiTi_2(PO_4)_3$ та Li_3PO_4. В інтервалі температур 500–700 °C відбувається розкладання $Al_2O_3 \cdot 0.95\ P_2O_5$ на $AlPO_4$ та Al_2O_3. За температури близько 600 °C Al_2O_3 вступає у взаємодію з Li_2O, внаслідок чого утворюється $LiAlO_2$. В температурному інтервалі 600–700 °C відбувається реакція часткового заміщення між $LiTi_2(PO_4)_3$ та $LiAlO_2$, внаслідок якої утворюється $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ та TiO_2. В температурному інтервалі 700–800 °C по черзі протікають дві хімічні реакції, а саме: 1) TiP_2O_7 взаємодіє з Li_3PO_4 з утворенням $LiTi_2(PO_4)_3$ та $Li_4P_2O_7$; 2) $Li_4P_2O_7$, що утворився внаслідок попередньої реакції, взаємодіє із залишками TiO_2, внаслідок чого утворюється $LiTi_2(PO_4)_3$ та Li_3PO_4. На завершальних стадіях синтезу, а саме в інтервалі температур 700–850 °C, $LiTi_2(PO_4)_3$ вступає у взаємодію з $AlPO_4$ та Li_3PO_4 з утворенням літій-алюміній-титан- фосфату. Відповідні хімічні реакції та інтервали температур, в яких вони протікають, наведено у таблиці 1.

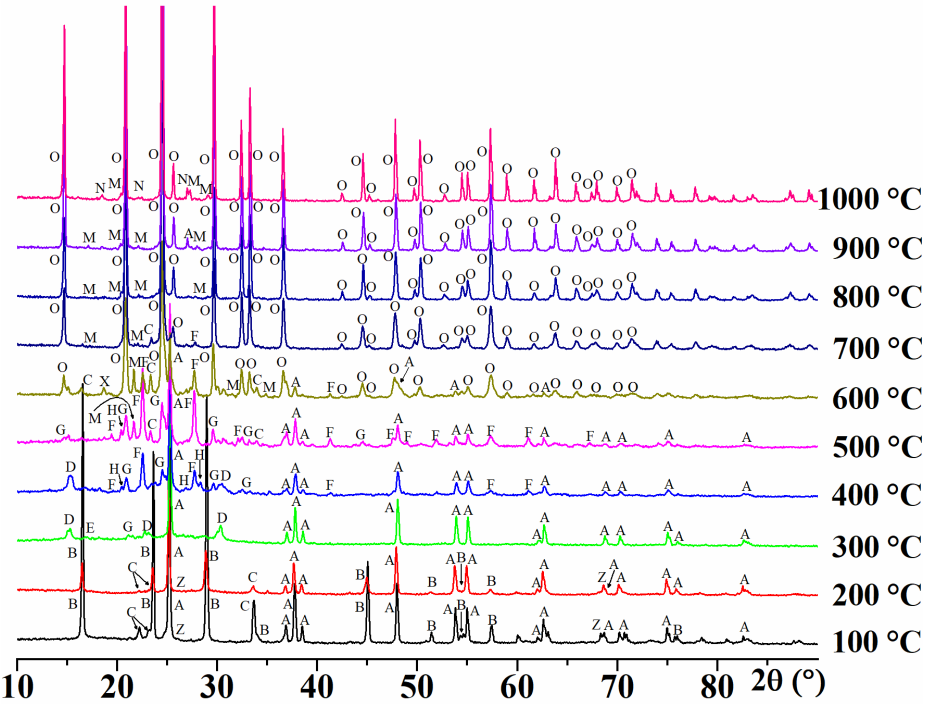

Рис. 2. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ після термооброблення за різних температур (умовні позначення: A – TiO_2; B – $NH_4H_2PO_4$; C – Li_3PO_4; D – $NH_4AlP_2O_7$; E – $Al_2O_3 \cdot 0{,}95P_2O_5$; F – TiP_2O_7; G – $LiTi_2(PO_4)_3$; H – $Li_4P_2O_7$; Z – Al_2O_3; O – $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$; M – $AlPO_4$; N – $Ti_2O(PO_4)_2$; X – $LiAlO_2$)

Аналіз результатів РФА шихти LATP показав, що для одержання однофазного матеріалу необхідно проводити термооброблення суміші вихідних реагентів в інтервалі температур 800–900 °С, оскільки за температури 700 °С спостерігаємо велику кількість компонентів, які ще не вступають у взаємодію, тоді як на рентгенограмі продукту, одержаного після термооброблення за температури 900 °С наявні піки TiO_2 та $AlPO_4$, поява яких викликана нестачею літію через його сублімацію. З метою встановлення оптимальних умов для отримання однофазного продукту було проведено термооброблення шихти за температури 850 °С упродовж 1, 2, 4, 8 та 12 годин. Результати РФА продуктів, одержаних після термооброблення, представлено на рис. 3. Варто зазначити, що рентгенограми матеріалів, одержаних після термооброблення впродовж 1 та 2 годин, є майже ідентичні між собою, тоді як на рентгенограмах матеріалів, одержаних після термооброблення протягом 4, 8 та 12 годин, спостерігаємо піки, що відповідають TiO_2 та $AlPO_4$. Їхня поява, вочевидь, пов'язана з нестачею літію внаслідок його сублімації. Отже, з одержаних даних можна зробити висновок, що для одержання однофазного $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ зі структурою NASICON методом твердофазних реакцій оптимальною є термооброблення впродовж 1 години за температури 850 °С.

Таблиця 1.

Хімічні реакції, які відбуваються у суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ за певних температур

Температура,°С	Хімічні реакції
100–200	$3\ LiOH + NH_4H_2PO_4 \rightarrow Li_3PO_4 + NH_3\uparrow + 3\ H_2O\uparrow$
300–400	1) $Al_2O_3 + 5.9\ NH_4H_2PO_4 \rightarrow 2\ NH_4AlP_2O_7 + Al_2O_3 \cdot 0.95\ P_2O_5 + 3.9\ NH_3\uparrow + 6.85\ H_2O\uparrow$ 2) $TiO_2 + 2\ NH_4H_2PO_4 \rightarrow TiP_2O_7 + 2\ NH_3\uparrow + 3\ H_2O\uparrow$
400–500	1) $2\ TiP_2O_7 + 4\ LiOH \rightarrow LiTi_2(PO_4)_3 + Li_3PO_4 + 2\ H_2O\uparrow$ 2) $2\ Li_3PO_4 \rightarrow Li_4P_2O_7 + Li_2O$ 3) $2\ NH_4AlP_2O_7 + TiO_2 \rightarrow 2\ AlPO_4 + TiP_2O_7 + 2\ NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$
400–600	$4\ Li_4P_2O_7 + 2\ TiO_2 \rightarrow LiTi_2(PO_4)_3 + 5\ Li_3PO_4$
500–700	$Al_2O_3 \cdot 0.95\ P_2O_5 \rightarrow 1.9\ AlPO_4 + 0.05\ Al_2O_3$
~ 600	$Li_2O + Al_2O_3 \rightarrow 2\ LiAlO_2$
600–700	$LiTi_2(PO_4)_3 + 0.3\ LiAlO_2 \rightarrow Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3 + 0.3\ TiO_2$
700–800	1) $2\ TiP_2O_7 + 3\ Li_3PO_4 \rightarrow LiTi_2(PO_4)_3 + 2\ Li_4P_2O_7$ 2) $4\ Li_4P_2O_7 + 2\ TiO_2 \rightarrow LiTi_2(PO_4)_3 + 5\ Li_3PO_4$
700–850	1) $1.7\ LiTi_2(PO_4)_3 + 0.6\ AlPO_4 \rightarrow 2\ Li_{1.3-3x}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO4)_{3-x}$ 2) $Li_{1.3-3x}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO4)_{3-x} + x\ Li_3PO_4 \rightarrow Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO4)_3$

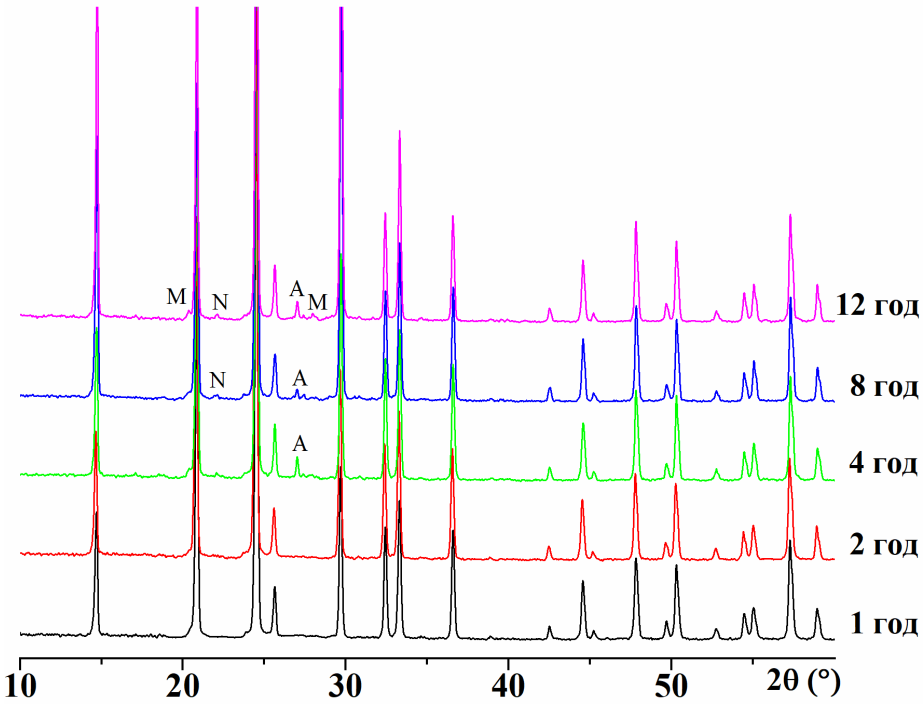

Рис. 3. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ після термооброблення за температури 850 °C упродовж різного часу. Умовні позначення: A – TiO_2; M – $AlPO_4$; N – $Ti_2O(PO_4)_2$)

Дослідження стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$. Згідно результатів ТГ та ДТГ аналізів шихти, яка відповідає складу $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ (рис. 4), від початку термооброблення до 50°C спостерігаємо збільшення маси зразка на 0,35 %, що пов'язано з адсорбцією La_2O_3 парів H_2O та його перетворенням на $La(OH)_3$. В інтервалі від 50 до 80 °C спостерігаємо зменшення маси зразка на ~ 0,2 % відносно початкової маси і до 290°C маса зразка лінійно зменшується ще на 0,3%. В інтервалі температур 290–365 °C спостерігаємо стрімке зменшення маси зразка на 4,5% відносно початкової маси шихти. Надалі на кривій ТГ наявні дві області поступового зменшення маси зразка, а саме: на 2,9% та на 2% в інтервалах температур 365–570 та 570–850°C відповідно. На момент завершення термооброблення маса зразка становила 90,1% від початкової маси шихти.

На кривій ДТА наявні три ендо- та чотири екзоефекти. Зіставивши одержані дані з результатами ТГ, було зроблено припущення щодо природи кожного з ефектів. Перший ендоефект спостерігаємо в інтервалі від початку термооброблення і до 160 °C, що у поєднанні з даними ТГ свідчить про десорбцію H_2O, сорбованої поверхнею компонентів шихти. Екзоефект в інтервалі температур 160–330°C характерний для твердофазних реакцій з виділенням газоподібних речовин, тоді як ендоефект, який

спостерігаємо в інтервалі температур 330–360 °C – для процесів десорбції та розкладання, що, ймовірно, пов'язано з частковою дегідратацією $La(OH)_3$ до LaOOH. Екзоефект в інтервалі температур 410–545 °C, так само як і два наступні екзоефекти в інтервалах температур 585–645 та 645–665, характерний для твердофазних реакцій з виділенням газоподібних речовин. Ендоефект, який спостерігаємо в інтервалі температур 545–585 °C, має аналогічний характер з ендоефектом, який спостерігаємо за температури 330–360 °C і пов'язаний з частковою декарбонізацією $La_2O_2CO_3$.

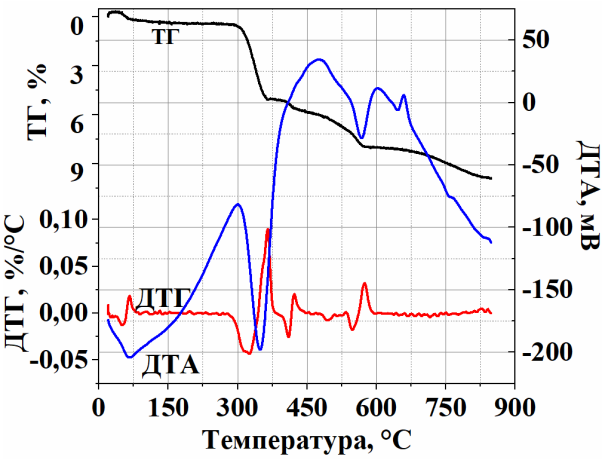

Рис. 4. Криві термогравіметричного, диференціально-термічного та диференціально-термогравіметричного аналізів стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$, зняті за швидкості нагріву 5 °/хв.

На рис. 5 представлено результати РФА шихти LLTO після термооброблення за різних температур. Проаналізувавши результати термічного аналізу та зіставивши їх із результатами РФА, було встановлено хімічні перетворення, які відбуваються у шихті LLTO впродовж термооброблення. Варто зазначити, що згідно рентгенограми шихти після темрооброблення за температури 100 °C, майже весь La_2O_3 через своєю високу гігроскопічність перейшов у $La(OH)_3$, внаслідок чого на рентгенограмах спостерігаємо дуже малу інтенсивність піків, які відповідають оксиду лантану La_2O_3.

Крім цього, на рентгенограмах продукту, одержаного після термооброблення за 800 °C, наявні піки, які характерні для $La(OH)_3$. Це пов'язано з тим, що, по-перше, після термооброблення продукт охолоджували в атмосфері повітря, а по-друге, зйомку РФА також проводили в атмосфері повітря. Внаслідок цього частина La_2O_3, яка ще не вступила у взаємодію з іншими компонентами шихти, знову перейшла у форму $La(OH)_3$ через свою високу гігроскопічність. Враховуючи вищезазначене, у рівняннях реакцій, які протікають за температур вище 800 °C, надалі використовують La_2O_3.

В інтервалі температур 100–200 °C відбувається взаємодія LiOH із вуглекислим газом повітря, внаслідок якої утворюється Li_2CO_3 та виділяється вода у вигляді газу. В температурному інтервалі 200–300 °C $La(OH)_3$ частково взаємодіє з вуглекислим газом повітря з утворенням $La_2O_2CO_3$ та води, яка виводиться з реакційної суміші у вигляді пари, а за температури 300–400 °C відбувається часткова дегідратація $La(OH)_3$, який не вступив у реакцію на попередньому етапі, внаслідок чого утворюється LaOOH та вода у вигляді пари. В температурному інтервалі 400–800 °C протікають три хімічні реакції, а саме: 1) відбувається часткова декарбонізація $La_2O_2CO_3$, внаслідок чого утворюється $La_2O_{2.3}(CO_3)_{0.85}$ та вуглекислий газ; 2) LaOOH взаємодіє з TiO_2 з утворенням

$La_2Ti_3O_9$ та води; 3) внаслідок взаємодії Li_2CO_3 з TiO_2 утворюється $Li_4Ti_5O_{12}$ та виділяється вуглекислий газ. В інтервалі температур 800–900 °C $La_2Ti_3O_9$ розкладається на $La_2Ti_2O_7$ та TiO_2. В інтервалі температур 900–1000 °C $La(OH)_3$ взаємодіє з TiO_2 з утворенням $La_2Ti_2O_7$ та води. В температурному інтервалі 1000–1400 °C відбувається взаємодія $Li_4Ti_5O_{12}$ із $La_2Ti_2O_7$, внаслідок якої утворюються $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ та TiO_2. На завершальному етапі синтезу, а саме в температурному інтервалі 1100–1400 °C, $Li_2La_2Ti_3O_{10}$ розкладається на $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$, $LiLaO_2$ та Li_2O. Водночас $LiLaO_2$, що утворився внаслідок попередньої реакції, реагує з TiO_2 з утворенням $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ та Li_2O. Відповідні хімічні реакції та інтервали температур, в яких вони відбуваються, наведено у таблиці 2.

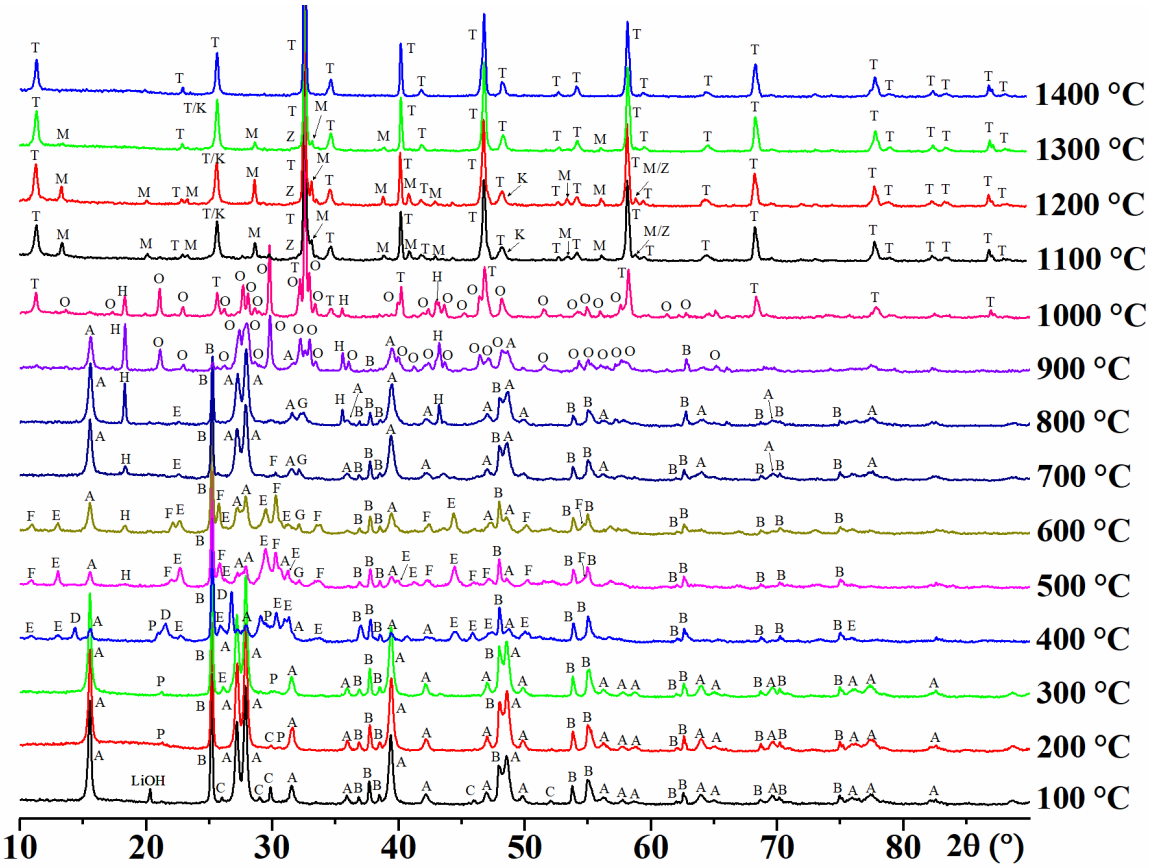

Рис. 5. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ після термооброблення за різних температур (умовні позначення: A – $La(OH)_3$; B – TiO_2; C – La_2O_3; D – LaOOH; E – $La_2O_2CO_3$;F – $La_2O_{2.3}(CO_3)_{0.85}$; G – $LaTiO_3$; P – Li_2CO_3; H – $Li_2Ti_2O_4$; O – $La_2Ti_2O_7$; T – $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$; M – $Li_2La_2Ti_3O_{10}$)

Аналіз результатів РФА шихти LLTO показав, що для одержання однофазного матеріалу необхідно проводити термооброблення суміші вихідних реагентів за температури вище 1300–1400 °С, оскільки за температури 1200 °С спостерігаємо велику кількість компонентів, які ще не вступають у взаємодію. Однак термооброблення за температури 1400 °С призведе до великих втрат літію внаслідок його сублімації. З метою встановлення оптимальних умов для отримання однофазного продукту було проведено термооброблення суміші вихідних реагентів за температури 1300 °С упродовж 1, 2, 4, 8 та 12 годин. Результати РФА продуктів, одержаних після термооброблення, представлено на рис. 6. Варто зазначити, що на рентгенограмах матеріалів, одержаних після термооброблення шихти впродовж 1 та 2 годин, все ще наявні піки проміжних фаз, тоді як на рентгенограмах матеріалів, одержаних після термооброблення шихти протягом 4, 8 та 12 годин, спостерігаємо виключно піки, що відповідають кристалічній структурі перовськіту $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$. Отже, з одержаних даних можна зробити висновок, що для одержання однофазного $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ зі структурою перовськіту методом твердофазних реакцій оптимальною є термооброблення впродовж 4 годин за температури 1300 °С.

Таблиця 2.

Хімічні реакції, що відбуваються у суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ за певних температур

Температура,°С	Хімічні реакції
100–200	$2\ LiOH + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3 + H_2O\uparrow$
200–300	$2\ La(OH)_3 + CO_2 \rightarrow La_2O_2CO_3 + 3\ H_2O\uparrow$
300–400	$La(OH)_3 \rightarrow LaOOH + H_2O\uparrow$
400–800	1) $La_2O_2CO_3 \rightarrow La_2O_{2.3}(CO_3)_{0.85} + 0.075\ CO_2\uparrow$ 2) $2\ LaOOH + 3\ TiO_2 \rightarrow La_2Ti_3O_9 + H_2O\uparrow$ 3) $2\ Li_2CO_3 + 5\ TiO_2 \rightarrow Li_4Ti_5O_{12} + 2\ CO_2\uparrow$
800–900	$La_2Ti_3O_9 \rightarrow La_2Ti_2O_7 + TiO_2$
900–1000	$La_2O_3 + 2\ TiO_2 \rightarrow La_2Ti_2O_7$
1000–1400	$Li_4Ti_5O_{12} + 2\ La_2Ti_2O_7 \rightarrow 2\ Li_2La_2Ti_3O_{10} + 3\ TiO_2$
1100–1400	$Li_2La_2Ti_3O_{10} \rightarrow 3\ Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3 + 0.32\ LiLaO_2 + 0.36\ Li_2O\uparrow$ $0.56\ LiLaO_2 + TiO_2 \rightarrow Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3 + 0.22\ Li_2O\uparrow$

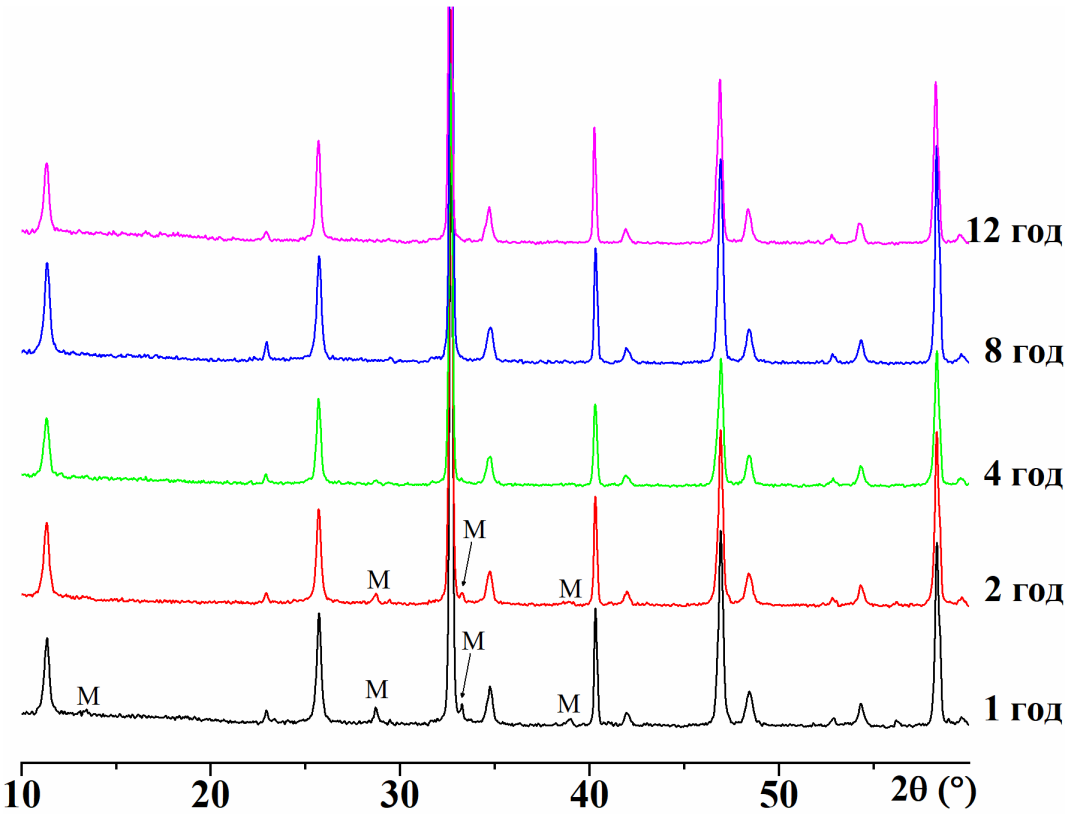

Рис. 6. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ після термооброблення за температури 1300°С упродовж різного часу (умовні позначення: М – $Li_2La_2Ti_3O_{10}$)

Дослідження стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$. Згідно результатів ТГ та ДТГ аналізів шихти, яка відповідає складу $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ (рис.7). Загальний характер зміни маси зразка LLZO подібний до LLTO, що може бути пов'язано з наявністю La_2O_3 як одного з компонентів шихти цих матеріалів. Так само, як і у випадку з LLTO, від початку термооброблення до температури в 50 °С спостерігаємо збільшення маси зразка на 0,12 %, що пов'язано з переходом La_2O_3 у $La(OH)_3$. В інтервалі від 50 до 85 °С спостерігаємо зменшення маси зразка на ~ 1,6 % відносно початкової маси і до 280 °С маса зразка лінійно зменшується ще на 0,4%. В інтервалі температур 290–365 °С спостерігаємо стрімке зменшення маси зразка на 4,7% відносно початкової маси. Надалі на кривій ТГ наявна область поступового зменшення маси зразка в інтервалі температур 365–430 на 0,5%. В інтервалі температур 430–850 маса зразка зменшується майже лінійно і на завершення термооброблення становить 83,87% від початкової маси шихти.

На кривій ДТА наявні чотири ендо- та чотири екзоефекти. Ендоефекти спостері-

гаємо в інтервалах температур 40–110, 320–360, 415–445, 490–510 °С, а екзоефекти – 235–320, 380–415, 450–490 та 520–720 °С. Зіставивши одержані дані з результатами ТГ, можна вробити висновок, що I єндоефект пов'язаний з десорбцією H_2O, сорбованої поверхнею компонентів шихти; II – з частковою дегідратацією $La(OH)_3$ до LaOOH; III та IV – з розкладанням компонентів реакційної суміші та десорбцією газоподібних речовин. Природа усіх екзоефектів, які спостерігаємо на кривій ДТА, ідентична. Вони свідчать про протікання твердофазних реакцій з виділенням газоподібних речовин.

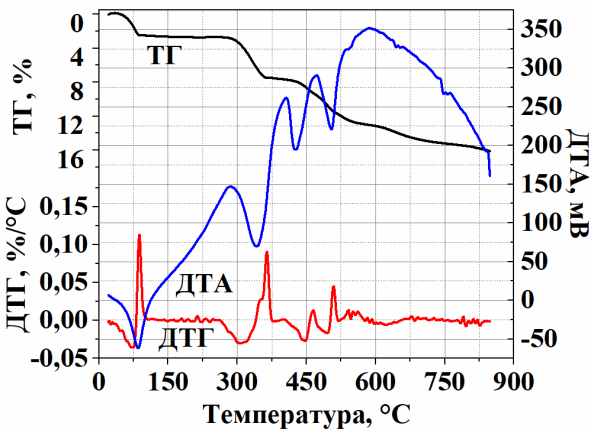

Рис. 7. Криві термогравіметричного, диференціально-термічного та диференціально-термогравіметричного аналізів стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$, зняті за швидкості нагріву 5 °/хв

На рис. 8 представлено результати РФА шихти LLZO після термооброблення за різних температур. Проаналізувавши результати термічного аналізу та зіставивши їх із результатами РФА, було встановлено хімічні перетворення, які відбуваються у шихті LLTO впродовж термооброблення. В інтервалі температур 100–200 °С відбувається взаємодія LiOH із вуглекислим газом повітря, внаслідок чого утворюється Li_2CO_3 та вода. В інтервалі температур 200–400 °С відбуваються дві хімічні реакції: 1) часткова карбонізація $La(OH)_3$, що призводить до утворення $LaCO_3OH$ та води; 2) взаємодія $La(OH)_3$ та частини Li_2CO_3, внаслідок чого утворюється $LiLaO_2$ та виділяються вода та вуглекислий газ. Крім того, в інтервалі температур 300–400 °С, Li_2CO_3, який не вступив у взаємодію з $La(OH)_3$ на попередньому етапі, розкладається на Li_2O вуглекислий газ. В інтервалі температур 400–600 °С відбуваються п'ять хімічних процесів: 1) $LaCO_3OH$ взаємодіє з Li_2O, внаслідок чого утворюється $LiLaO_2$, а також виділяється вода у вигляді пари та вуглекислий газ; 2) внаслідок взаємодії ZrO_2 з Li_2O утворюється Li_2ZrO_3; 3) $LiLaO_2$ вступає у взаємодію з Li_2ZrO_3, що призводить до утворення $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. У температурному інтервалі 600–800 °С також спостерігаємо 3 реакції: 1) взаємодія $La(OH)_3$ та Li_2O, які ще не вступили у реакцію, призводить до утворення $LiLaO_2$ та води, 2) Nb_2O_5 взаємодіє з Li_2O з утворенням $LiNbO_3$; 3) внаслідок взаємодії $LiNbO_3$ з $LiLaO_2$ утворюється $Li_5La_3Nb_2O_{12}$. У температурному інтервалі 800–900 °С спостерігаємо лише одну хімічну реакцію, а саме реакцію сполучення між $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ та $Li_5La_3Nb_2O_{12}$, внаслідок якої утворюється $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$. Відповідні хімічні реакції та інтервали температур, в яких вони відбуваються, наведено у таблиці 3.

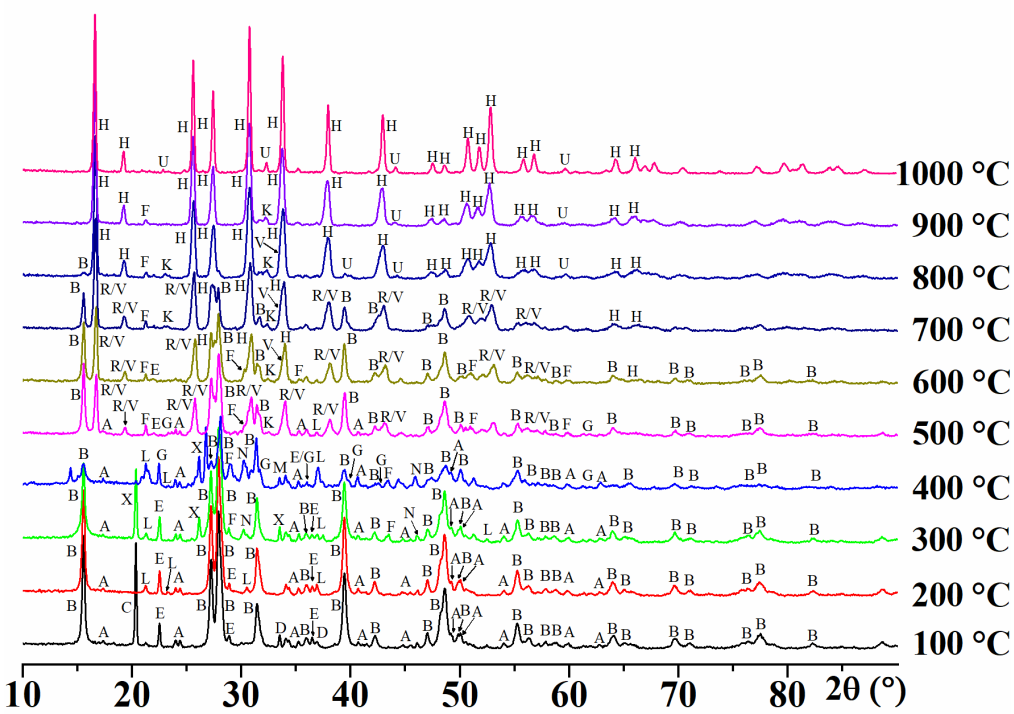

Рис. 8. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ після термооброблення за різних температур (умовні позначення: A – ZrO_2; B – $La(OH)_3$; C – LiOH; D – LiOH · H_2O; E – Nb_2O_5; F – $LiLaO_2$; H – $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$; M – Li_2O; L – Li_2CO_3; N – La_2O_3; X – $LaCO_3OH$; G – Li_2ZrO_3; K – $LiNbO_3$; V – $Li_5La_3Nb_2O_{12}$; R – $Li_7La_3Zr_2O_{12}$; U – не ідентифікована фаза)

Таблиця 3.

Хімічні реакції, які відбуваються у суміші вихідних реагентів, що відповідає складу $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ за певних температур

Температура, °C	Хімічні реакції
100–200	$2\ LiOH + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3 + H_2O\uparrow$
200–400	1) $La(OH)_3 + CO_2 \rightarrow LaCO_3OH + H_2O\uparrow$ 2) $La(OH)_3 + Li_2CO_3 \rightarrow LiLaO_2 + 3\ H_2O\uparrow + CO_2\uparrow$
300–400	$Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2\uparrow$
400–600	1) $2\ LaCO_3OH + Li_2O \rightarrow 2\ LiLaO_2 + H_2O\uparrow + 2\ CO_2\uparrow$ 2) $ZrO_2 + Li_2O \rightarrow Li_2ZrO_3$ 3) $3\ LiLaO_2 + 2\ Li_2ZrO_3 \rightarrow Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Продовження таблиці 3.

Температура, °C	Хімічні реакції
600–800	1) $2\ La(OH)_3 + Li_2O \rightarrow 2\ LiLaO_2 + 3\ H_2O$ 2) $Nb_2O_5 + Li_2O \rightarrow 2\ LiNbO_3$ 3) $2\ LiNbO_3 + 3\ LiLaO_2 \rightarrow Li_5La_3Nb_2O_{12}$
800–900	$Li_7La_3Zr_2O_{12} + Li_5La_3Nb_2O_{12} \rightarrow 2\ Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$

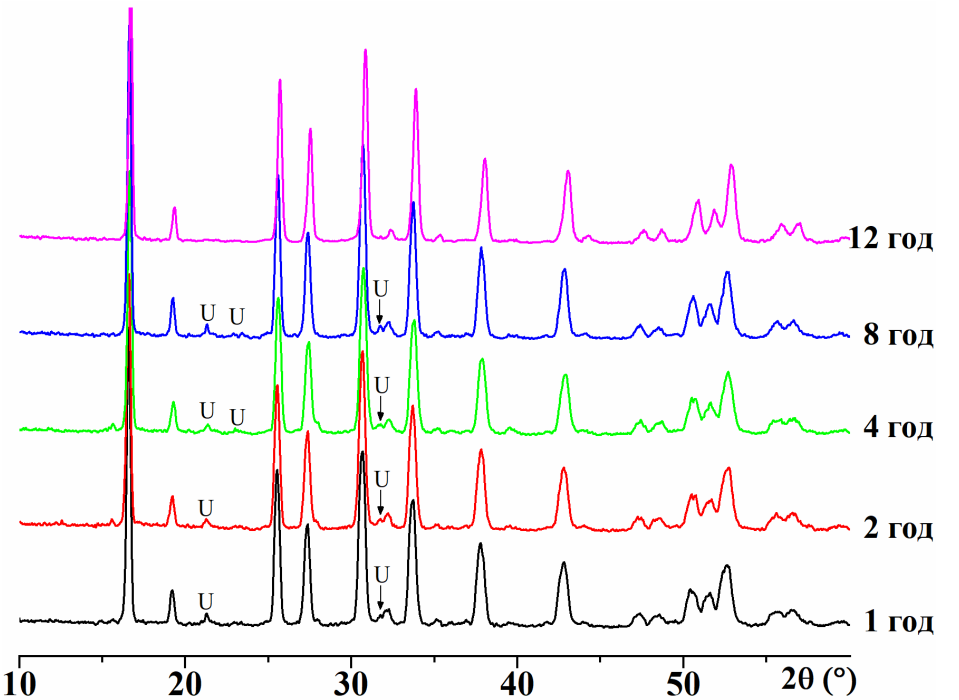

Рис. 9. Дифрактограми стехіометричної суміші вихідних реагентів, яка відповідає складу $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ після термооброблення за температури 850°C впродовж різного часу (умовні позначення: U – неідентифікована фаза)

Аналіз результатів РФА шихти LLZO показав, що для одержання однофазного матеріалу необхідно проводити термооброблення суміші вихідних реагентів в інтервалі температур 800–900 °C, оскільки за температури 700 °C спостерігаємо велику кількість компонентів, які ще не вступають у взаємодію, зокрема $La(OH)_3$. Тоді як на рентгенограмі продукту, одержаного після термооброблення за температури 900 °C, наявні піки фаз, які не вдалося ідентифікувати, але було зроблено припущення, що їхню появу викликано нестачею літію через його сублімацію. З метою встановлення оптимальних умов для отримання однофазного продукту було проведено

термооброблення шихти за температури 850 °С впродовж 1, 2, 4, 8 та 12 годин. Результати РФА продуктів, одержаних після термооброблення, представлено на рис. 9. З рисунку видно, що утворення однофазного продукту відбувається після термооброблення впродовж 12 годин за температури 850 °С, тоді як у випадку менш тривалого термооброблення на рентгенограмах наявні піки інших проміжних фаз. Отже, з одержаних даних можна зробити висновок, що для одержання однофазного $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ зі структурою гранату методом твердофазних реакцій оптимальним є термооброблення впродовж 12 годин за температури 850 °С.

ВИСНОВКИ. У роботі вперше було проведено детальні дослідження фазових перетворень, які протікають під час синтезу різних літій-провідних матеріалів методом твердофазних реакцій в атмосфері повітря, а саме $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ зі структурою NASICON, $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ зі структурою перовськіту та $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ зі структурою гранату. Було встановлено оптимальні умови синтезу кожної з вищезазначених сполук. Для одержання однофазного $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ необхідно проводити термооброблення шихти впродовж 1 год за температури 850 °С, для $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ – впродовж 4 годин за 1300 °С, а для $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ – впродовж 12 год за температури 850 °С.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Функціональні матеріали нового покоління». Державний реєстраційний номер роботи – 0120U100301.

FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS IN THE SYNTHESIS OF COMPLEX LITHIUM-CONDUCTING OXIDE MATERIALS

I.V. Lisovskyi[1]*, M. A. Barykin[2], S.O. Solopan[1], A.G. Belous[1]

[1] V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine
[2] Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD), 2 Nemyrovycha-Danchenka Street, Kyiv 01011, Ukraine
** e-mail: i-lisovskii@i.ua*

Lithium-ion batteries (LIB`s) are widely used in consumer electronics, mobile phones, personal computers, as well as in hybrid and electric vehicles. Liquid electrolytes, which mainly consist of aprotic organic solvents and lithium-conductive salts, are used for the transfer of lithium ions in LIB`s. However, the application of liquid electrolytes in LIB`s leads to a number of problems, the most significant of which are the risk of battery ignition during operation due to the presence of flammable organic solvents and loss of capacity due to the interaction of liquid electrolyte with electrode materials during cycling. An alternative that can ensure the safety and reliability of lithium batteries is the development of completely solid state batteries (SSB`s). SSB`s are not only inherently safer due to the absence of flammable organic components, but also have the potential to increase significantly the energy density. Instead of a porous separator based on polypropylene saturated with a liquid electrolyte, the SSB`s use a solid electrolyte that acts as an electrical insulator and an ionic conduc-

tor at the same time. The use of a compact solid electrolyte, which acts as a physical barrier that prevents the growth of lithium dendrites, also allows using lithium metal as the anode material.

It is desirable to use oxide systems as the solid electrolytes for SSB`s, as they are resistant to moisture and atmospheric air. Among the lithium-conducting oxide materials, which exhibit relatively high lithium conductivity at a room temperature and can be used as a solid electrolyte in the completely solid-state batteries, lithium-air batteries and other electrochemical devices, the most promising materials are ones with NASICON, perovskite and garnet-type structures.

The phase transformations that occur during the synthesis of complex lithium-conductive oxides, namely $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ with the NASICON-type structure, $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ with the perovskite-type structure and $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ with the garnet-type structure by the solid-state reactions method in an air were investigated. The optimal conditions for the synthesis of each of the above-mentioned compounds were determined.

Keywords: NASICON, garnet, perovskite, phase transformations.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wakayama H., Kawai Y. The effect of the $LiCoO_2/Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ratio on the structure and electrochemical properties of nanocomposite cathodes for all-solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017. **5** (35). pp. 18816–18822.
2. Schnell J., Günther T., Knoche T., Vieider C., Köhler L., Just A., Keller M., Passerini S., Reinhart G. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries–paving the way to large-scale production. *J. Power Sources*., 2018. **382**. pp. 160–175.
3. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements. *J. Electrochem. Soc.,* 2015. **162** (2) . P. A3084.
4. Hendricks C., Williard N., Mathew S., Pecht M. A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015. **297**. pp. 113–120.
5. Knoche T., Zinth V., Schulz M., Schnell J., Gilles R., Reinhart G. In situ visualization of the electrolyte solvent filling process by neutron radiography. *J. Power Sources*, 2016. **331**. pp. 267–276.
6. Wood III D. L., Li J., Daniel C. Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries. *J. Power Sources*., 2015. **275**. pp. 234–242.
7. Varzi A., Raccichini R., Passerini S., Scrosati B. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2016. **4** (44). pp. 17251–17259.
8. Liang S., Yan W., Wu X., Zhang Y., Zhu Y., Wang H., Wu Y. Gel polymer electrolytes for lithium ion batteries: Fabrication, characterization and performance. *Solid State Ionics*, 2018. **318**. pp. 2–18.
9. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. *J. Electrochem. Soc.,* 1990. **137** (4). P. 1023.
10. Thangadurai V., Narayanan S., Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chem. Soc. Rev.,* 2014. **43** (13). pp. 4714–4727.

11. Seino Y., Ota T., Takada K., Hayashi A., Tatsumisago M. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.,* 2014. **7** (2). pp. 627–631.
12. Fu K. K., Gong Y., Dai J., Gong A., Han X., Yao Y., Wang C., Wang Y., Chen Y., Yan C. Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.,* 2016. **113** (26). pp. 7094–7099.
13. Wang X., Zhang Y., Zhang X., Liu T., Lin Y.-H., Li L., Shen Y., Nan C.-W. Lithium-salt-rich PEO/$Li_{0.3}La_{0.557}TiO_3$ interpenetrating composite electrolyte with three-dimensional ceramic nano-backbone for all-solid-state lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018. **10** (29). pp. 24791–24798.
14. Ngai K. S., Ramesh S., Ramesh K., Juan J. C. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications. *Ionics (Kiel),* 2016. **22** (8). pp. 1259–1279.
15. Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M. O., Lu L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2018. **389**. pp. 198–213.
16. Kerman K., Luntz A., Viswanathan V., Chiang Y.-M., Chen Z. practical challenges hindering the development of solid state Li ion batteries. *J. Electrochem. Soc.,* 2017. **164** (7). P. A1731.
17. Hameer S., Niekerk J. L. van. A review of large-scale electrical energy storage. *Int. J. energy Res.,* 2015. **39** (9). pp. 1179–1195.
18. Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Front. Energy Res.,* 2014. **2**. P. 25.
19. Belous A. G., Gavrilova L. G., Polyanetskaya S. V, Makarova Z. Y., Chalyj V. P. Stabilization of lanthanum titanate perovskite structure. *Ukr. Khimicheskij Zhurnal*, 1984. **50** (5). pp. 460–461.
20. Belous A. G., Butko V. I., Novitskaya G. N., Poplavko Y. M., Ushatkin E. F. Dielectric spectra of $La_{2/3-x}M_{3x}TiO_3$ perovskites. *Fiz. Tverd. Tela*, 1985. **27** (7). pp. 2013–2016.
21. Belous A. G., Butko V. I., Novitskaya G. N., Polyanetskaya S. V, Poplavko Y. M., Khomenko B. S. CONDUCTIVITY OF $La_{2/3-x}M_{3x-}TiO_3$ PEROVSKITES. *Ukr. Fiz. Zhurnal*, 1986. **31** (4). pp. 576–580.
22. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J. L. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. *Solid State Ionics*, 1996. **91** (1–2). pp. 21–31.
23. Wenzel S., Leichtweiss T., Krüger D., Sann J., Janek J. Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*, 2015. **278**. pp. 98–105.
24. Zeier W. G. Structural limitations for optimizing garnet-type solid electrolytes: a perspective. *Dalt. Trans.* 2014. **43** (43). pp. 16133–16138.
25. Xie H., Alonso J. A., Li Y., Fernández-Díaz M. T., Goodenough J. B. Lithium distribution in aluminum-free cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Chem. Mater.,* 2011. **23** (16). pp. 3587–3589.
26. Logéat A., Köhler T., Eisele U., Stiaszny B., Harzer A., Tovar M., Senyshyn A., Ehrenberg H., Kozinsky B. From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets $Li_{7-x}La_3Ta_xZr_{2-x}O_{12}$ (x= 0–2). *Solid State Ionics*, 2012. **206**. pp. 33–38.
27. Thompson T., Wolfenstine J., Allen J. L., Johannes M., Huq A., David I. N., Sakamoto J. Tetragonal vs. cubic phase stability in Al–free Ta doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO). *J. Mater. Chem. A*, 2014. **2** (33). pp. 13431–13436.
28. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Angew. Chemie Int. Ed.,* 2007. **46** (41). pp. 7778–7781.
29. Dhivya L., Murugan R. Effect of simultane-

ous substitution of Y and Ta on the stabilization of cubic phase, microstructure, and Li+ conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ lithium garnet. *ACS Appl. Mater. Interfaces,* 2014. **6** (20). pp. 17606–17615.

30. Allen J. L., Wolfenstine J., Rangasamy E., Sakamoto J. Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *J. Power Sources*, 2012. **206**. pp. 315–319.
31. Thangadurai V., Weppner W. $Li_6ALa_2Nb_2O_{12}$ (A= Ca, Sr, Ba): A New Class of Fast Lithium Ion Conductors with Garnet-Like Structure. *J. Am. Ceram. Soc.,* 2005. **88** (2). pp. 411–418.
32. Li Y., Han J.-T., Wang C.-A., Xie H., Goodenough J. B. Optimizing Li+ conductivity in a garnet framework. *J. Mater. Chem.,* 2012. **22** (30). pp. 15357–15361.
33. Kim Y., Yoo A., Schmidt R., Sharafi A., Lee H., Wolfenstine J., Sakamoto J. Electrochemical stability of $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}M_{0.5}O_{12}$ (M= Nb or Ta) against metallic lithium. *Front. Energy Res.,* 2016. **4**. P. 20.
34. Kobayashi Y., Seki S., Tabuchi M., Miyashiro H., Mita Y., Iwahori T. High-performance genuine lithium polymer battery obtained by fine-ceramic-electrolyte coating of $LiCoO_2$. *J. Electrochem. Soc.,* 2005. **152** (10). P. A1985.
35. Wang C., Hou Y., Ge H., Zhu M., Wang H., Yan H. Sol–gel synthesis and characterization of lead-free LNKN nanocrystalline powder. *J. Cryst. Growth*, 2008. **310** (22). pp. 4635–4639.
36. Arakawa S., Nitta H., Hayashi S. Synthesis of lanthanum lithium tantalate powders and thin films by the sol–gel method. *J. Cryst. Growth*, 2001. **231** (1–2). pp. 290–294.
37. Fertout R. I., Ghelamallah M., Kacimi S. Effect of strontium on structure and superficial area of La_2O_3. *Adv. Mater. Phys. Chem.,* 2012. **2** (1). P. 31.

REFERENCES

1. Wakayama H., Kawai Y. The effect of the $LiCoO_2/Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ratio on the structure and electrochemical properties of nanocomposite cathodes for all-solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5** (35): 18816–18822. https://doi.org/10.1039/C7TA05527G
2. Schnell J., Günther T., Knoche T., Vieider C., Köhler L., Just A., Keller M., Passerini S., Reinhart G. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries–paving the way to large-scale production. *J. Power Sources*. 2018. **382**: 160–175. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.062
3. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements. *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162** (2): A3084. https://doi.org/10.1149/2.0121502jes
4. Hendricks C., Williard N., Mathew S., Pecht M. A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2015. **297**: 113–120. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.100
5. Knoche T., Zinth V., Schulz M., Schnell J., Gilles R., Reinhart G. In situ visualization of the electrolyte solvent filling process by neutron radiography. *J. Power Sources*. 2016. **331**: 267–276. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.037
6. Wood III D. L., Li J., Daniel C. Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries. *J. Power Sources*. 2015. **275**: 234–242. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.019
7. Varzi A., Raccichini R., Passerini S., Scrosati B. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2016.

4 (44): 17251–17259.
https://doi.org/10.1039/C6TA07384K

8. Liang S., Yan W., Wu X., Zhang Y., Zhu Y., Wang H., Wu Y. Gel polymer electrolytes for lithium ion batteries: Fabrication, characterization and performance. *Solid State Ionics*. 2018. **318**: 2–18.
https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.023
9. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. *J. Electrochem. Soc.* 1990. **137** (4): 1023.
https://doi.org/10.1149/1.2086597
10. Thangadurai V., Narayanan S., Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chem. Soc. Rev.* 2014. **43** (13): 4714–4727.
https://doi.org/10.1039/C4CS00020J
11. Seino Y., Ota T., Takada K., Hayashi A., Tatsumisago M. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* 2014. **7** (2): 627–631. https://doi.org/10.1039/C3EE41655K
12. Fu K. K., Gong Y., Dai J., Gong A., Han X., Yao Y., Wang C., Wang Y., Chen Y., Yan C. Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2016. **113** (26): 7094–7099.
https://doi.org/10.1073/pnas.1600422113
13. Wang X., Zhang Y., Zhang X., Liu T., Lin Y.-H., Li L., Shen Y., Nan C.-W. Lithium-salt-rich PEO/Li0. 3La0. 557TiO3 interpenetrating composite electrolyte with three-dimensional ceramic nano-backbone for all-solid-state lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10** (29): 24791–24798.
https://doi.org/10.1021/acsami.8b06658
14. Ngai K. S., Ramesh S., Ramesh K., Juan J. C. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications. *Ionics (Kiel)*. 2016. **22** (8): 1259–1279.
https://doi.org/10.1007/s11581-016-1756-4
15. Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M. O., Lu L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2018. **389**: 198–213.
https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022
16. Kerman K., Luntz A., Viswanathan V., Chiang Y.-M., Chen Z. practical challenges hindering the development of solid state Li ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164** (7): A1731.
https://doi.org/10.1149/2.1571707jes
17. Hameer S., Niekerk J. L. van. A review of large-scale electrical energy storage. *Int. J. energy Res.* 2015. **39** (9): 1179–1195.
https://doi.org/10.1002/er.3294
18. Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Front. Energy Res.* 2014. **2**: 25.
https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00025
19. Belous A. G., Gavrilova L. G., Polyanetskaya S. V, Makarova Z. Y., Chalyj V. P. Stabilization of lanthanum titanate perovskite structure. *Ukr. Khimicheskij Zhurnal*. 1984. **50** (5): 460–461 *(In Russian)*.
https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00025
20. Belous A. G., Butko V. I., Novitskaya G. N., Poplavko Y. M., Ushatkin E. F. Dielectric spectra of $La_{2/3-x}M_{3x}TiO_3$ perovskites. *Fiz. Tverd. Tela*. 1985. **27** (7): 2013–2016 *(In Russian)*.
21. Belous A. G., Butko V. I., Novitskaya G. N., Polyanetskaya S. V, Poplavko Y. M., Khomenko B. S. CONDUCTIVITY OF $La_{2/3-x}M_{3x}TiO_3$ PEROVSKITES. *Ukr. Fiz. Zhurnal*. 1986. **31** (4): 576–580 *(In Russian)*.
22. Bohnke O., Bohnke C., Fourquet J. L. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. *Solid State Ionics*. 1996. **91** (1–2): 21–31.
https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00434-1
23. Wenzel S., Leichtweiss T., Krüger D., Sann J., Janek J. Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron

spectroscopy. *Solid State Ionics*. 2015. **278**: 98–105.
https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.06.001

24. Zeier W. G. Structural limitations for optimizing garnet-type solid electrolytes: a perspective. *Dalt. Trans.* 2014. **43** (43): 16133–16138.
https://doi.org/10.1039/C4DT02162B
25. Xie H., Alonso J. A., Li Y., Fernández-Díaz M. T., Goodenough J. B. Lithium distribution in aluminum-free cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Chem. Mater.* 2011. **23** (16): 3587–3589.
https://doi.org/10.1021/cm201671k
26. Logéat A., Köhler T., Eisele U., Stiaszny B., Harzer A., Tovar M., Senyshyn A., Ehrenberg H., Kozinsky B. From order to disorder: The structure of lithium-conducting garnets $Li_{7-x}La_3Ta_xZr_{2-x}O_{12}$ (x= 0–2). *Solid State Ionics*. 2012. **206**: 33–38.
https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.10.023
27. Thompson T., Wolfenstine J., Allen J. L., Johannes M., Huq A., David I. N., Sakamoto J. Tetragonal vs. cubic phase stability in Al–free Ta doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO). *J. Mater. Chem. A*. 2014. **2** (33): 13431–13436.
https://doi.org/10.1039/C4TA02099E
28. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2007. **46** (41): 7778–7781.
https://doi.org/10.1002/anie.200701144
29. Dhivya L., Murugan R. 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. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. **6** (20): 17606–17615.
https://doi.org/10.1021/am503731h
30. Allen J. L., Wolfenstine J., Rangasamy E., Sakamoto J. Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *J. Power Sources*. 2012. **206**: 315–319.
https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.131
31. Thangadurai V., Weppner W. $Li_6ALa_2Nb_2O_{12}$ (A= Ca, Sr, Ba): A New Class of Fast Lithium Ion Conductors with Garnet-Like Structure. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. **88** (2): 411–418.
https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00060.x
32. Li Y., Han J.-T., Wang C.-A., Xie H., Goodenough J. B. Optimizing Li+ conductivity in a garnet framework. *J. Mater. Chem.* 2012. **22** (30): 15357–15361.
https://doi.org/10.1039/C2JM31413D
33. Kim Y., Yoo A., Schmidt R., Sharafi A., Lee H., Wolfenstine J., Sakamoto J. Electrochemical stability of $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}M_{0.5}O_{12}$ (M= Nb or Ta) against metallic lithium. *Front. Energy Res.* 2016. **4**: 20.
https://doi.org/10.3389/fenrg.2016.00020
34. Kobayashi Y., Seki S., Tabuchi M., Miyashiro H., Mita Y., Iwahori T. High-performance genuine lithium polymer battery obtained by fine-ceramic-electrolyte coating of $LiCoO_2$. *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152** (10): A1985.
https://doi.org/10.1149/1.2007207
35. Wang C., Hou Y., Ge H., Zhu M., Wang H., Yan H. Sol–gel synthesis and characterization of lead-free LNKN nanocrystalline powder. *J. Cryst. Growth*. 2008. **310** (22): 4635–4639.
https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.08.042
36. Arakawa S., Nitta H., Hayashi S. Synthesis of lanthanum lithium tantalate powders and thin films by the sol–gel method. *J. Cryst. Growth*. 2001. **231** (1–2): 290–294.
https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01434-8
37. Fertout R. I., Ghelamallah M., Kacimi S. Effect of strontium on structure and superficial area of La_2O_3. *Adv. Mater. Phys. Chem.* 2012. **2** (1): 31.
http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2012. 21005

Стаття надійшла 13.09.2021.