

УДК 541.135.4

О СОВМЕСТИМОСТИ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА LiCoPO_4 С ЛИТИЙПРОВОДЯЩИМ ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

© 2020 г. Г. Б. Куншина^{1, *}, И. В. Бочарова¹, В. И. Иваненко¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”,
Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 10.12.2018 г.

После доработки 24.07.2019 г.

Принята к публикации 05.09.2019 г.

Впервые изучена устойчивость электродного материала LiCoPO_4 в контакте с литийпроводящим твердым электролитом со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) с широким окном электрохимической стабильности. Установлена оптимальная температура, при которой не происходит взаимодействия исходных компонентов композита и сохраняется их химическая и термическая стабильность. Совместным спеканием механической смеси синтезированных однофазных порошков LiCoPO_4 и LAGP субмикронных размеров при 750°C получен устойчивый двухфазный композит LiCoPO_4 /LAGP, проводимость которого выше на 3 порядка проводимости двойного фосфата лития-кобальта при комнатной температуре. Композиты на основе LiCoPO_4 и ионного проводника LAGP можно рассматривать в качестве перспективных катодных материалов для полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: литийпроводящий твердый электролит, фосфат лития-кобальта, ионная проводимость, композит, спекание

DOI: 10.31857/S0002337X20020086

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется исследованию нового класса катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) – ортофосфатов лития и переходных металлов общей формулы LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ или Ni) со структурой оливина [1]. Фосфат лития-кобальта LiCoPO_4 вызывает повышенный интерес из-за его большой теоретической емкости (167 мАч/г) и высокого окислительно-восстановительного потенциала (4.8 В относительно Li^+/Li). В этой связи LiCoPO_4 рассматривают в качестве перспективного 5-вольтового электродного материала для ЛИА большой мощности [2]. Существенным недостатком LiCoPO_4 является низкая электронная и, главным образом, ионная проводимость (на уровне 10^{-8} – 10^{-10} См/см), что приводит к неудовлетворительной циклируемости при высоких скоростях заряда–разряда [3, 4]. Модификацию катодных материалов осуществляют методом гетерогенного допирования [5] или путем получения двухфазных композиций с использованием высокопроводящих твердых электролитов для

повышения ионного переноса [6]. В этом качестве представляют интерес твердые электролиты со структурой NASICON, которые не разлагаются при высоком потенциале и могут применяться в твердотельных ячейках с LiCoPO_4 . Они обладают свойствами, необходимыми для изготовления полностью твердотельных аккумуляторов: высокой ионной проводимостью при комнатной температуре, термической и химической устойчивостью, стабильностью на воздухе [7, 8]. Использование твердых электролитов вместо органических легковоспламеняющихся жидких электролитов позволит повысить надежность, электрохимическую стабильность, циклируемость и плотность энергии полностью твердотельных перезаряжаемых ЛИА. Понимание эволюции интерфейса при совместном спекании твердых литийпроводящих электролитов и активных электродных материалов имеет решающее значение для разработки полностью твердотельных ЛИА [9].

Сложность при изготовлении полностью твердотельных ЛИА заключается в формировании стабильного ионпроводящего интерфейса между твер-

дым электролитом и электродным материалом. Температурная обработка в виде спекания, горячего прессования или плазменно-искрового спекания, которая используется для улучшения контакта на границе раздела, может вызвать нежелательные химические реакции между электродом и электролитом с образованием непроводящих фаз [10]. Таким образом, химическая стабильность, или химическая совместимость, твердого электролита с электродными материалами является чрезвычайно важной характеристикой.

Оксидные катодные материалы (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$) деградируют в контакте с твердым электролитом состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) со структурой NASICON, образуя электрохимически неактивные примесные фазы, блокирующие ионный перенос. Гораздо стабильнее в контакте с LATP фосфатные электродные материалы (LiFePO_4 , LiCoPO_4 , $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) [11, 12]. Для формирования улучшенного электрического контакта LiCoPO_4 с LATP авторы [13] применили процесс плазменно-искрового спекания (SPS). По результатам рентгенофазового анализа, LiCoPO_4 не разрушается в контакте с LATP в процессе SPS. Нами разработан способ получения композитного материала на основе LiCoPO_4 , модифицированного твердым электролитом LATP. Способ заключается в пропитке порошков LiCoPO_4 насыщенным раствором-прекурсором LATP с последующей сушкой и спеканием при 700°C с образованием двухфазного композита [14]. Ионная проводимость композита $\text{LiCoPO}_4/\text{LATP}$ значительно выше по сравнению с проводимостью исходного фосфата лития-кобальта.

Твердый электролит $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) по сравнению с изоструктурным LATP обладает широким окном электрохимической стабильности (до 6 В относительно Li^+/Li) и низкой температурой спекания керамики ($\sim 850^\circ\text{C}$) [15, 16]. В недавно опубликованной работе [16] изучена химическая и фазовая стабильность LAGP с 3 типами катодных материалов ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) в температурном интервале $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Как и следовало ожидать, оксидные катодные материалы неустойчивы в контакте с LAGP. Данных об устойчивости твердого электролита LAGP в контакте с фосфатными электродными материалами в литературе приводится немного [17–20] и нет сведений о композитах состава $\text{LiCoPO}_4/\text{LAGP}$. Авторами [17] изучено влияние состава композитных электродов $\text{LiFePO}_4/\text{LAGP}$ и $\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4/\text{LAGP}$ на электрохимические характеристики полностью твердотельных элементов $\text{LiFePO}_4/\text{LAGP}/\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4$. Здесь

частицы твердого электролита LAGP размещались в матрице активных материалов обоих электродов (LiFePO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), при этом оптимальное содержание электролита составляло 60% LAGP [18].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании устойчивости двойного фосфата лития-кобальта LiCoPO_4 в контакте с твердым электролитом LAGP, возможности получения модифицированных электродных материалов на основе LiCoPO_4 с высокой ионной проводимостью для использования в полностью твердотельных ЛИА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Однофазные порошки LAGP (не содержащие непроводящих примесей GeP_2O_7 и GeO_2) получали из жидкофазного прекурсора [21, 22]. В качестве водорастворимого германийсодержащего компонента готовили германошавелевую кислоту $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ растворением GeO_2 гексагональной модификации (ОСТ 48-21-72) в концентрированном растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. О существовании комплексного иона $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, в котором германий октаэдрически окружен тремя оксалатными группами, сообщают авторы [23]. К полученному устойчивому раствору германошавелевой кислоты $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ добавляли в соответствии со стехиометрией водные растворы $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Далее раствор (плотностью 1.15 г/см^3 , содержащий $38\text{--}40 \text{ г/л}$ в пересчете на LAGP) нагревали в муфельной печи МИМП-3П с программным управлением со скоростью 10°C/мин . В ходе выпаривания сиропообразный раствор разлагался при температуре 300°C с образованием вспененной массы, что обусловлено разложением нитратов и оксалатов. В ИК-спектре прекурсора LAGP после выпаривания при $280\text{--}300^\circ\text{C}$ отсутствовали полосы поглощения при 1736 и 1401 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям оксалат-иона, что может свидетельствовать о разложении оксалатного комплекса германия с образованием оксида германия в реакционно-активном состоянии. Последующее твердофазное взаимодействие протекало с образованием целевого продукта LAGP при температуре 650°C в одну стадию без промежуточных соединений. Таким образом, способ подготовки исходной шихты с переводом всех исходных компонентов в раствор и формированием объединенного истинного раствора существенно влияет на механизм последующего твердофазного взаимодействия. Преимущество синтеза германофосфата лития-алюминия заключается в том, что после разложения оксалатного комплекса GeO_2 образуется в активном аморфном состоянии.

Таблица 1. Химический состав $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

Образец	Содержание, мас. %			
	Li	Al	Ge	P
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (теор.)	2.49	3.23	26.07	22.24
1	2.70	2.85	24.70	22.40
2	2.80	2.90	25.50	21.90
3	2.70	2.60	25.50	22.40
4	2.75	2.90	25.10	21.70

Однофазные порошки LiCoPO_4 стехиометрического состава были получены золь–гель-методом из водных растворов [24]. В гидратированном прекурсором состава $\text{CoHPO}_4 \cdot aq$ протоны гидрофосфат-иона обладают повышенной подвижностью и способны к замещению на ионы лития с образованием $\text{LiCoPO}_4 \cdot aq$. При термической обработке гидратированного фосфата кобальта лития происходят дегидратация и образование аморфного порошка при температуре 200–300°C, далее при температуре 505–535°C завершается кристаллизация LiCoPO_4 .

Химический состав LAGP и композитов анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu, Япония). Пробы для анализа готовили разложением в смеси кислот (HNO_3 , HF , H_2SO_4). Близкие значения химического состава для LAGP из разных партий свидетельствуют о том, что процедура синтеза дает воспроизводимые результаты (табл. 1).

Фазовый состав порошков LAGP и модифицированных электродных материалов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-6000 Shimadzu ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Съемку проводили в диапазоне углов 2θ 10°–80° со скоростью вращения гониометра 2 град/мин. При расшифровке рентгенограмм использовали базу данных ICDD PDF-2.

Проводимость твердого электролита LAGP и композитов $\text{LiCoPO}_4/\text{LAGP}$ изучали методом импедансной спектроскопии. Импеданс $Z(\omega)$ определяют как общее сопротивление ячейки протеканию переменного тока на заданной частоте и представляют в виде комплексного числа, что графически изображается на векторной плоскости в координатах Z' , Z'' в виде годографа или спектра импеданса [25]. Дисперсию комплексного импеданса образцов исследовали в диапазоне частот переменного тока 10^2 – 2×10^6 Гц с амплитудой переменного сигнала 50 мВ. Измерения проводили по двухэлектродной схеме импеданс-

метром Z-2000 (Elins, Россия) в ячейке зажимной конструкции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма синтезированного порошка LAGP после спекания при температуре 650°C представлена на рис. 1. Идентификацию Al-замещенных образцов выполняли в соответствии с рефлексами $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICDD 80-1924), т.к. частичное замещение в структуре $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ катионов Ge^{4+} на Al^{3+} с близкими ионными радиусами приводит к образованию твердых растворов $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ в интервале $0.1 < x < 0.6$ и не изменяет фазового состава получаемых материалов [22]. Синтез LAGP из жидкофазного прекурсора обеспечивал получение однофазного продукта, не содержащего примесных фаз.

На рис. 2 представлена рентгенограмма синтезированного золь–гель-методом однофазного порошка LiCoPO_4 (ICDD 89-6192) после термообработки при температуре 800°C.

Композитные образцы получали в виде механической смеси порошков LiCoPO_4 и твердого электролита LAGP разного состава (25, 50 и 60%

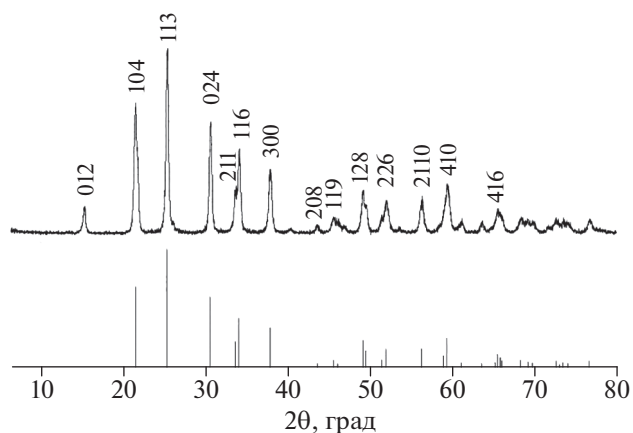


Рис. 1. Рентгенограмма однофазного LAGP после синтеза при 650°C.

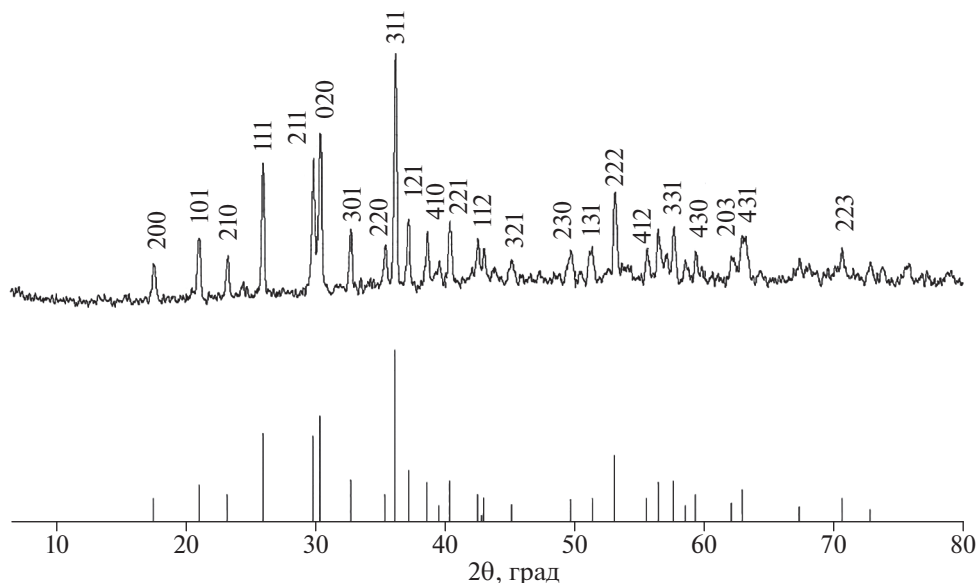


Рис. 2. Рентгенограмма однофазного LiCoPO_4 после синтеза при 800°C .

LAGP). К навеске порошка LiCoPO_4 добавляли рассчитанную навеску LAGP, тщательно измельчали в агатовой ступке до получения однородной смеси, прессовали таблетку усилием 100 МПа и помещали ее в муфельную печь МИМП-3П. Деформация таблеток после спекания не наблюдалась.

На рис. 3 представлены дифрактограммы механической смеси $\text{LiCoPO}_4 + \text{LAGP}$ до и после термической обработки в интервале $750\text{--}800^\circ\text{C}$. По данным РФА, после нагревания при 750°C с изотермической выдержкой в течение 2 ч смеси $\text{LiCoPO}_4 + \text{LAGP}$ (в соотношении 1 : 1) в виде прессованной таблетки на воздухе на рентгенограмме 2 (рис. 3) не было обнаружено никаких дополнительных пиков, помимо рефлексов исходных LiCoPO_4 и LAGP. Эти результаты указывают на то, что оба соединения сохраняют кристаллическую структуру и фазовый состав без изменений после температурной обработки при 750°C . Дальнейшее повышение температуры спекания композита до 800°C с изотермической выдержкой в течение 2 ч показало, что начинается взаимодействие между компонентами с образованием новых фаз (тесный контакт в прессованной таблетке композита способствует взаимодействию компонентов). На рентгенограмме 3 смеси после спекания при 800°C (рис. 3) происходит изменение соотношения между интенсивностями дифракционных пиков по сравнению с рентгенограммой 2. В результате на рентгенограмме 3 кроме LAGP четко идентифицируются новые фазы: пирофосфат кобальта $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ICDD 84-2126) и GeO_2 (ICDD 85-1515). При $2\theta = 29.8^\circ$ появляется

рефлекс с максимальной интенсивностью, который соответствует $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Значительно возрастает интенсивность рефлекса при $2\theta = 26.2^\circ$, который соответствует GeO_2 . При этом практически исчезает пик в интервале $2\theta = 36.2^\circ$, относящийся к LiCoPO_4 , что свидетельствует о разложении соединения. Таким образом, установлено, что при нагревании на воздухе выше 750°C химическая и термическая стабильность исходных компонентов смеси не сохраняется, происходит их взаимодействие с образованием непроводящих фаз.

Измерения проводимости LAGP и композитов были выполнены в экранированной ячейке зажимной конструкции на таблетках диаметром 10–12 и толщиной 1–2 мм, на торцы которых после спекания графитовые электроды в виде тонкого слоя наносили грифелем карандаша. Теоретическая плотность композитов была рассчитана как линейная комбинация 2 фаз по формуле:

$$\rho_{\text{комп}} = \rho_1 N_1 + \rho_2 N_2, \quad (1)$$

где ρ_1 и ρ_2 – теоретические плотности фаз, составляющих композит, N_1 и N_2 – массовые доли фаз.

В табл. 2 представлены значения проводимости LAGP и композитов разного состава, которые рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{h}{SR}, \quad (2)$$

где h – высота таблетки, S – площадь контакта, R – сопротивление таблетки, определенное по годографу импеданса.

На рис. 4 показаны годографы импеданса (комплексного сопротивления переменному току) LAGP, измеренные в интервале 25–92°C. Зависимость $Z'' = f(Z')$ для LAGP при комнатной температуре представляет собой две последовательные полуокружности на высоких и средних частотах, которые приписывают сопротивлению зерен ($R_{об}$) и зернограничному сопротивлению ($R_{гр. зер}$) соответственно, и прямую линию в низкочастотной области спектра. Спектр импеданса может быть смоделирован эквивалентной схемой, состоящей из двух последовательно соединенных (R , CPE) контуров, один из которых связан с объемом зерен ($R_{об}$, CPE_{об}), а другой – с границей зерен ($R_{гр. зер}$, CPE_{гр. зер}). Суммарный диаметр указанных полуокружностей соответствует общему сопротивлению образца. При повышении температуры измерения годографы смещаются к началу координат, при этом суммарный диаметр двух полуокружностей значительно уменьшается, что свидетельствует о повышении проводимости образца. Так, с ростом температуры от 25 до 92°C удельная ионная проводимость увеличивается с 1.5×10^{-4} до 2×10^{-3} См/см.

На рис. 5 показаны годографы импеданса исходного LiCoPO_4 (1) и композитов $\text{LiCoPO}_4/\text{LAGP}$ разного состава (2–4), полученных спеканием в одинаковых условиях (при 750°C в течение 2 ч). В соответствии со спектром электрохимического импеданса композиты $\text{LiCoPO}_4/\text{LATP}$ характеризуются повышенной ионной проводимостью в сравнении с исходным LiCoPO_4 . По мере увеличения содержания LAGP в композитах общая проводимость повышается на 2–3 порядка и составляет для композита оптимального состава (60% LAGP) 2.6×10^{-5} См/см (табл. 2).

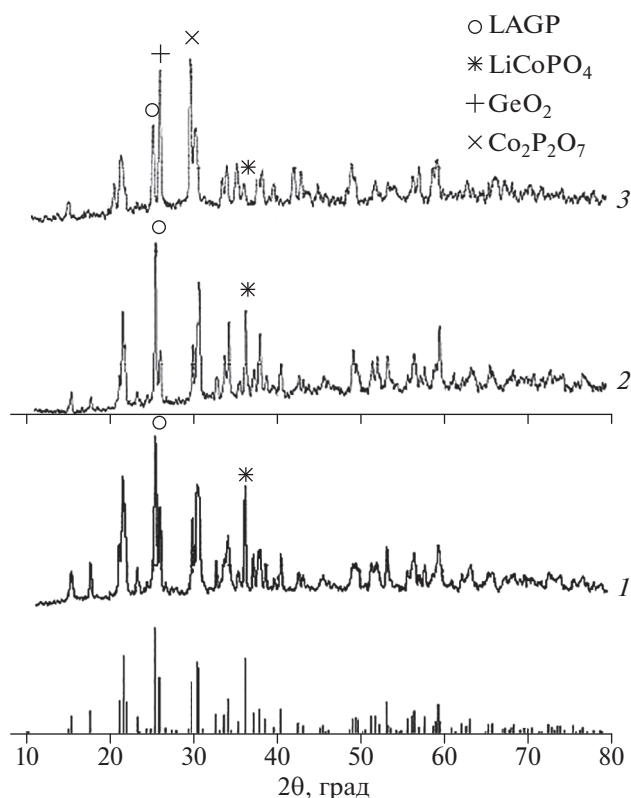


Рис. 3. Дифрактограммы механической смеси $\text{LiCoPO}_4 + \text{LAGP}$ (1 : 1) до (1) и после нагревания на воздухе при 750 (2), 800°C (3) в течение 2 ч (символами обозначены рефлексы с максимальной (100%) интенсивностью).

Таким образом, композиты на основе LiCoPO_4 и ионного проводника LAGP можно рассматривать в качестве перспективных катодных материалов для полностью твердотельных ЛИА. Окончательное заключение о принципиальной возможности исполь-

Таблица 2. Характеристики композитов $\text{LiCoPO}_4/\text{LAGP}$ при 20°C

Состав	Условия спекания		Плотность, г/см ³		h , см	S , см ²	R , Ом	σ , См/см
	t , °C	τ , ч	$\rho_{расч}$	$\rho_{измер}$				
25% LAGP	750	2	3.67	2.73 (74%)	0.172	0.998	350000	4.8×10^{-7}
50% LAGP	700	2	3.59	2.35 (65%)	0.160	1.123	40000	3.5×10^{-6}
50% LAGP	750	2	3.59	2.92 (81%)	0.151	0.955	10000	1.6×10^{-5}
60% LAGP	750	2	3.55	2.7 (76%)	0.155	0.994	6100	2.6×10^{-5}
60% LAGP	750	10	3.55	2.86 (81%)	0.160	0.936	6000	2.8×10^{-5}
LAGP	900	6	3.41	3.03 (89%)	0.161	0.826	1300	1.5×10^{-4}
LiCoPO_4	800	1	3.76	2.64 (70%)	0.215	1.075	—	$10^{-8} - 10^{-10}$ *

* Значения проводимости LiCoPO_4 приведены из литературных источников [2–4], поскольку из-за очень высокого сопротивления при комнатной температуре дисперсию комплексного импеданса LiCoPO_4 трудно определить [26].

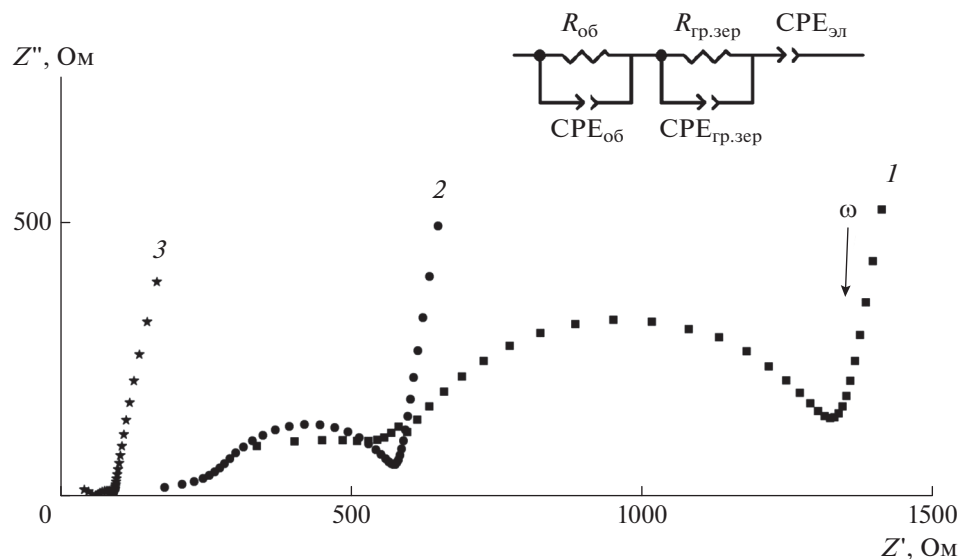


Рис. 4. Годографы импеданса LAGP при различной температуре: 1 – 25, 2 – 42, 3 – 92°C; на вставке – эквивалентная электрическая схема.

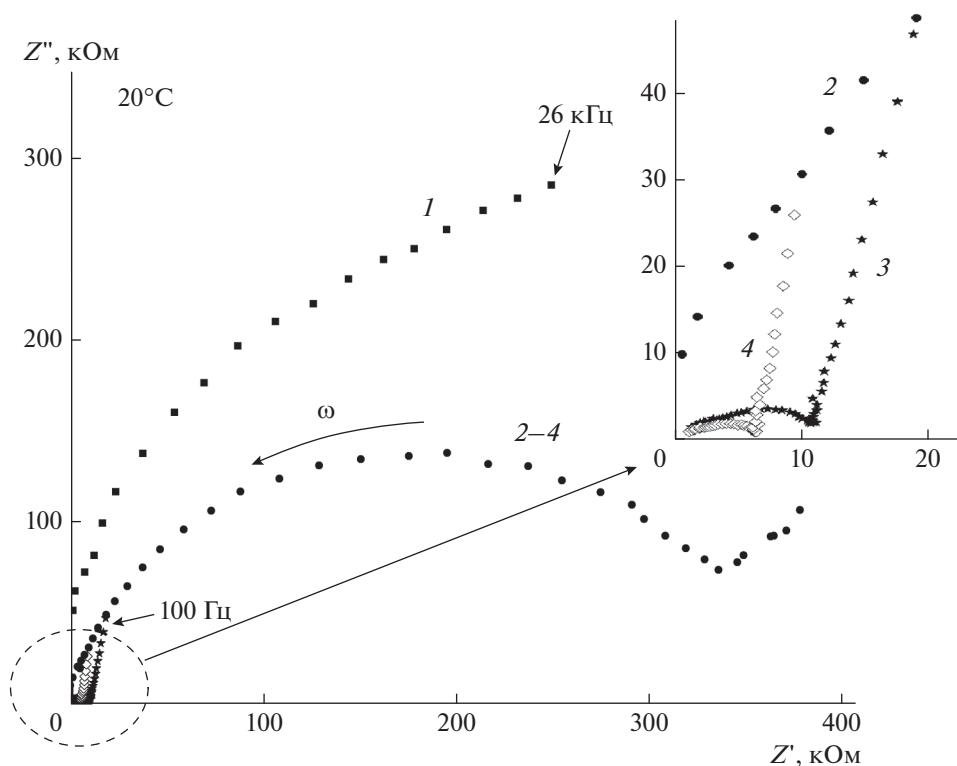


Рис. 5. Годографы импеданса исходного LiCoPO_4 (1) и композитов $\text{LiCoPO}_4/\text{LATP}$ после спекания при 750°C с различным содержанием LAGP (2 – 25%, 3 – 50%, 4 – 60%); на вставке – зависимость комплексного сопротивления композитов $\text{LiCoPO}_4/\text{LAGP}$ в высокочастотном диапазоне.

зования композитов $\text{LiCoPO}_4/\text{LAGP}$ в ЛИА можно сделать после проведения циклирования материалов на испытательных стендах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исучена устойчивость катодного материала LiCoPO_4 при нагревании в контакте с твердым

электролитом LAGP с высокой проводимостью по иону Li^+ . Установлена оптимальная температура (750°C), при которой не происходит взаимодействия исходных компонентов и сохраняется их химическая и термическая стабильность.

Показано, что совместным спеканием механической смеси исходных порошков при температуре 750°C можно получать композитные электродные материалы, ионная проводимость которых (при содержании ионного проводника LAGP 60%) повышается до 2.6×10^{-5} См/см.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН № 22 “Перспективные физико-химические технологии специального назначения”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Высоковольтные материалы положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (Обзор) // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 6. С. 563–588.
2. Prabu M., Selvasekarapandian S., Kulkarni A.R. et al. Ionic Transport Properties of LiCoPO_4 Cathode Material // Solid State Sci. 2011. V. 13. P. 1714–1718.
3. Harada R., Aso K., Hayashi A., Tatsumisago M. Preparation of Composites with LiCoPO_4 Electrode and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Electrolyte for Bulk-type All-solid-state Lithium Batteries // Electrochemistry. 2015. V. 83. № 10. P. 898–901.
4. Allen J.L., Thompson T., Sakamoto J. et al. Transport Properties of LiCoPO_4 and Fe-substituted LiCoPO_4 // J. Power Sources. 2014. V. 254. P. 204–208.
5. Svitanko A., Scopets V., Novikova S., Yaroslavtsev A. The Effect of Composite Formation with Oxides on the Ion Conductivity of NASICON-Type $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and Olivine-Type LiFePO_4 // Solid State Ionics. 2015. V. 271. P. 42–47.
6. Svitanko A.I., Novikova S.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. An Improvement in the Ionic Conductivity and Electrochemical Characteristics of LiFePO_4 by Heterogeneous Doping with NASICON-Type Phosphate // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. P. 207–208.
7. Ren Y., Chen K., Chen R. et al. Oxide Electrolytes for Lithium Batteries // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. P. 3603–3623.
8. Jian Z., Hu Y.-S., Ji X., Chen W. NASICON-Structured Materials for Energy Storage // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 20. P. 1601925.
9. Deiner L.J., Howell T.G., Koenig G.M., Rottmayer M.A. Interfacial Reaction During Co-Sintering of Lithium Manganese Nickel Oxide and Lithium Aluminum Germanium Phosphate // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2019. V. 16. P. 1659–1667.
10. Nagata K., Nanno T. All Solid Battery with Phosphate Compounds Made through Sintering Process // J. Power Sources. 2007. V. 174. P. 832–837.
11. Gellert M., Dashjav E., Grüner D. et al. Compatibility Study of Oxide and Olivine Cathode Materials with Lithium Aluminum Titanium Phosphate // Ionics. 2018. V. 24. № 4. P. 1001–1006. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2276-6>
12. Yu S., Mertens A., Tempel H., Schierholz R., Kungl H., Eichel R.-A. Monolithic All-Phosphate Solid-State Lithium-Ion Battery with Improved Interfacial Compatibility // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 22264–22277.
13. Okumura T., Takeuchi T., Kobayashi H. Application of LiCoPO_4 Positive Electrode Material in All-Solid-State Lithium-Ion Battery // Electrochemistry. 2014. V. 82. № 10. P. 906–908.
14. Кушнина Г.Б., Иваненко В.И., Громов О.Г., Локшин Э.П. Получение электродного материала, модифицированного литийпроводящим твердым электролитом // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1415–1419.
15. Feng J.K., Lu L., Lai M.O. Lithium Storage Capability of Lithium Ion Conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ // J. Alloys Compd. 2010. V. 501. P. 255–258.
16. Liu Y., Chen J., Gao J. Preparation and Chemical Compatibility of Lithium Aluminum Germanium Phosphate Solid Electrolyte // Solid State Ionics. 2018. V. 318. P. 27–34.
17. Delaizir G., Viallet V., Aboulaich A. et al. The Stone Age Revisited: Building a Monolithic Inorganic Lithium-Ion Battery // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 2140–2147.
18. Aboulaich A., Bouchet R., Delaizir G. et al. A New Approach to Develop Safe All-Inorganic Monolithic Li-Ion Batteries // Adv. Energy Mater. 2011. V. 1. P. 179–183.
19. Kubanska A., Castro L., Tortet L. et al. Effect of Composite Electrode Thickness on the Electrochemical Performances of All-Solid-State Li-ion Batteries // J. Electroceram. 2017. V. 38. № 2–4. P. 189–196.
20. Robinson J.P., Kichambare P.D., Deiner J.L. et al. High Temperature Electrode-Electrolyte Interface Formation between $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 3. P. 1087–1094.
21. Кушнина Г.Б., Боcharова И.В., Локишин Э.П. Синтез и исследование проводимости твердого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 320–326.
22. Kunshina G.B., Bocharova I.V., Ivanenko V.I. Preparation of the $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolyte with High Ionic Conductivity // Inorg. Mater. 2017. V. 8. № 2. P. 238–244.
23. Тананаев И.В., Авдеевская К.А. Исследование взаимодействия в системе $\text{GeO}_2\text{—H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C // ЖНХ. 1958. Т. 3. № 9. С. 2172–2177.
24. Иваненко В.И., Аксенова С.В., Локишин Э.П. и др. Синтез монофазных наноразмерных порошков двойных фосфатов переходных металлов // Тр. Кольского науч. центра РАН. 2015. № 31. С. 354–358.
25. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 6–16.
26. Rissouli K., Benkhouja K., Ramos-Barrado J.R., Julien C. Electrical Conductivity in Lithium Orthophosphates // Mater. Sci. Eng. B. 2003. V. 98. № 3. P. 185–189.