

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ ЛИТИЙПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$

© Г. Б. Куншина, О. Б. Щербина, В. И. Иваненко

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26а
E-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в Редакцию 5 марта 2019 г.

После доработки 25 мая 2019 г.

Принята к публикации 3 июля 2019 г.

Методами рентгенофазового анализа, импедансной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии изучено влияние режимов термообработки на транспортные свойства и микроструктуру литийпроводящей оксидной керамики состава $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$, полученной из порошков, синтезированных золь-гель методом. Установлена возможность стабилизации кубической структуры $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ в результате закалки после высокотемпературного спекания при 1150°C . Определены условия получения керамических образцов $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ с объемной ионной проводимостью $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C , что соответствует максимальным значениям для керамики на основе титаната лития-лантана.

Ключевые слова: титанат лития-лантана; ионная проводимость; литийпроводящая керамика; спекание; закалка

DOI: 10.1134/S0044461819100049

Твердые растворы на основе титаната лития-лантана $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ со структурой типа дефектного перовскита перспективны в качестве компонентов литиевых источников тока [1–3]. В литературе появились сообщения об использовании оксидной керамики $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ в качестве сепаратора литий-воздушных аккумуляторов [2]. На основе материала $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ авторы [4] изготовили литий-воздушный элемент пуговичной конструкции. Возможные области применения $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ постоянно расширяются [5]. Новым применением керамики $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ является применение ее в качестве pH-сенсора [6]. Твердые электролиты $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ могут предназначаться для компонентов литиевых аккумуляторов, которые функционируют при температуре ниже -10°C или выше 60°C , что является температурным пределом для большинства

жидких электролитов [7]. У твердых электролитов $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ по сравнению с жидкими электролитами много преимуществ: униполярная проводимость, высокая электрохимическая стабильность ($>8 \text{ В}$), незначительная электронная проводимость, стабильность в сухой и влажной атмосфере, устойчивость в широком интервале температур ($300\text{--}1900^\circ\text{C}$). Однако существуют две основные проблемы для твердых электролитов состава $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$: низкая зернограничная проводимость ($<10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), которая снижает соответственно общую ионную проводимость, и неустойчивость по отношению к металлическому литиевому аноду [8]. В последнее время появились исследования, в которых отмечается, что аморфный $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (в отличие от кристаллического, который превращается в электронный проводник при прямом контакте с металлическим литием)

остаётся ионным проводником и, следовательно, совместим с металлическим литием [9]. Это различие между аморфным и кристаллическим $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ может быть приписано различию в атомной конфигурации. Результаты электрохимических измерений показывают, что аморфный $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ стабилен с блокирующими электродами до 12 В, что открывает возможности для его использования с высоковольтными катодными материалами. Порошки аморфного $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ были приготовлены золь-гель методом с использованием алкоксидов титана и лития [10]. Алкоксиды металлов являются дорогостоящими и требуют осторожности при обработке на воздухе вследствие их высокой чувствительности к влаге и возможности гидролиза. Различные варианты золь-гель синтеза $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, которые гомогенизируют смеси на молекулярном уровне и снижают температуру синтеза, представлены в работах [11–13].

Для повышения ионной проводимости поликристаллических твердых электролитов требуется контроль над стехиометрией, отсутствие примесных непроводящих фаз и формирование микроструктуры с высокой кристаллическостью [14]. В работах [3, 15–17] изучали формирование микроструктуры при твердофазном, микроволновом, электроимпульсном плазменном спекании и горячем прессовании порошков $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. В результате микроструктурных различий $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, полученный методом горячего прессования, демонстрировал более высокую ионную проводимость, чем титанат лития-лантана, полученный методом классического твердофазного спекания [3]. Микроволновое спекание, напротив, приводило к формированию мелкозернистой керамики $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ с общей проводимостью почти на 2 порядка ниже, чем проводимость образцов при обычном спекании [15]. Снижение проводимости может быть связано с повышением зернограничного сопротивления вследствие увеличения площади поверхности раздела между зёрнами керамики. Традиционное спекание может приводить к более существенным потерям лития, чем микроволновое, потому что требует более высоких температур и длительности спекания. Метод плазменно-искрового спекания (SPS) позволил приготовить образцы с высокой плотностью при более низкой температуре и за более короткое время, чем традиционное спекание, избегая сегрегации побочных фаз. Авторы [16] изучали образцы керамики $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, полученные методом SPS, с различным размером зёрен (от 25 до 860 нм). Общая проводимость керамики $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ одинаковой плотности (не менее 94%) с размером зёрен выше 100 нм была на 2–4 порядка

выше, чем проводимость нанокристаллических образцов $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ [16].

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния режимов термообработки на микроструктуру и транспортные свойства оксидной литийпроводящей керамики $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, полученной из порошков, синтезированных золь-гель методом.

Экспериментальная часть

Фазовый состав и кристаллическую структуру порошков $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ определяли методом РФА с использованием дифрактометров ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) и XRD-6000 Shimadzu в интервале углов $10\text{--}60^\circ 2\theta$. При расшифровке рентгенограмм использовали международную базу данных ICDD. Морфологию кристаллитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420. Плотность керамических образцов $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ определяли методом гидростатического взвешивания. Микроструктуру керамики $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ анализировали по сканам SEM с помощью программы Scan Master, предназначенной для математической обработки таких изображений и проведения на них измерений.

Проводимость по иону Li^+ изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса. Сущность метода импедансной спектроскопии состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на исследуемую систему и изучении вызванного им сигнала-отклика на выходе [18]. Спектры электрохимического импеданса регистрировали в диапазоне $10\text{--}2 \cdot 10^6$ Гц импедансметром Z-2000 с амплитудой переменного сигнала до 100 мВ, использовали двухэлектродную ячейку зажимной конструкции. Предварительные исследования показали, что использование меньших амплитуд приводит к появлению шумов и плохой воспроизводимости получаемых спектров электрохимического импеданса. Образцы готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток ($h = 1\text{--}2$ мм, $d = 10\text{--}12$ мм), на торцы которых наносили графитовые электроды после спекания при температуре $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$. Результаты измерений через интерфейс выводились непосредственно на компьютер. Для изучения температурной зависимости проводимости $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ на образцы наносили платиновые электроды методом магнетронного напыления, измерения проводили в режиме ступенчатого нагрева прибором Solartron 1260 в диапазоне частот $0,1\text{--}10^7$ Гц в интервале $20\text{--}200^\circ\text{C}$.

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле

той спеканию в интервале 1100–1300°C в широком интервале частот ($10\text{--}2 \cdot 10^6$ Гц). Спектры импеданса типичны для поликристаллических твердых электролитов: можно выделить объемную и зернограничную составляющие проводимости на высоких и средних частотах соответственно и область электродной поляризации на низких частотах [24]. На годографах в низкочастотной области присутствует линейный участок с наклоном около 45° к действительной оси Z . Импеданс такого вида характерен для материалов, обладающих ионной проводимостью, которая затруднена диффузионными процессами. Общее сопротивление образца представляет собой сумму объемного сопротивления зерен R_{bulk} и сопротивления границ зерен R_{gb} [25]. Правая (низкочастотная отсечка) соответствует сумме объемного и зернограничного сопротивлений электролита R_{total} .

На рис. 1, б показан годограф электрохимического импеданса таблетки $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (кривая II) после спекания при 1200°C в интервале частот $2 \cdot 10^4\text{--}2 \cdot 10^6$ Гц. На вставке приведен высокочастотный ($10^5\text{--}2 \cdot 10^6$ Гц) участок спектра импеданса, на котором четко видна полуокружность малого радиуса, соответствующая сопротивлению зерен керамики. Далее начинается полуокружность большего радиуса, соответствующая сопротивлению границ зерен, свидетельствующая о том, что сопротивление границ зерен является основным вкладом в общее сопротивление образца. В полном спектре импеданса (рис. 1, а), полученном в широком диапазоне частот ($10\text{--}2 \cdot 10^6$ Гц), невозможно различить изгиб во фрагменте спектра импеданса на вставке. Величину объемной проводимости $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ рассчитывали экстраполяцией высокочастотной части годографа импеданса (рис. 1, б) на ось активных сопротивлений. Значение удельной объемной проводимости $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ составило $8 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹ при комнатной температуре.

Сопоставление значений ионной проводимости с результатами измерения плотности таблеток показывает, что изменение проводящих свойств симбатно характеру изменения плотности. При повышении температуры спекания керамики с 1100 до 1200°C увеличилась плотность с 91 до 95% и значительно снизилось сопротивление границ зерен $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (табл. 2). При повышении температуры спекания керамики с 1200 до 1300°C плотность таблеток не изменялась. Увеличение ионной проводимости и снижение сопротивления границ зерен в указанном интервале происходит, по-видимому, в результате непрерывного роста зерен и улучшения микроструктуры керамики.

Микроструктуру керамики $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. С помощью программы ScanMaster, предназначенной для математической обработки СЭМ-изображений, были оценены размеры зерен и пор керамики. Ранее в работе [23] отмечалось, что для керамических образцов $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$, спеченных при 1000°C, характерно образование зерен размером ~1–2 мкм. Авторы работы [3] также обращали внимание на формирование такой мелкозернистой микроструктуры при различных способах спекания порошков $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ при температуре ~1000°C.

Изучение микроструктуры керамик показало, что размер зерен при повышении температуры спекания в интервале 1100–1300°C увеличивался и уже при температуре 1100°C достигал 10 мкм, что свидетельствует о значительном росте зерен в процессе спекания. В керамике $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (плотностью 95%) после спекания при 1200°C в течение 2 ч наблюдается структура, в которой исчезают границы между зернами, формируется достаточно однородная микроструктура с порами сложной формы, что свидетельствует о незавершенном процессе образования закрытых пор (рис. 2, а). В связи с этим при

Таблица 2

Характеристики $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ в зависимости от условий спекания таблеток

Температура измерения $T_{\text{изм}}$, °C	Температура спекания $T_{\text{спек}}$, °C	Время спекания $\tau_{\text{спек}}$, ч	Плотность таблеток ρ , г·см ⁻³	Сопротивление объемное R_{bulk} , Ом	Проводимость объемная σ_{bulk} , См·см ⁻¹	Сопротивление общее R_{total} , Ом	Проводимость общая σ_{total} , См·см ⁻¹
20	1100	2	4.4 (91%)	300	$7 \cdot 10^{-4}$	300000	$7 \cdot 10^{-7}$
20	1200	+3.5	4.6 (95%)	250	$8 \cdot 10^{-4}$	50000	$4 \cdot 10^{-6}$
20	1300	+2	4.6 (95%)	150	$1.3 \cdot 10^{-3}$	35000	$7 \cdot 10^{-6}$
190	1200	2	4.6 (95%)	10	$1.8 \cdot 10^{-2}$	45	$4.3 \cdot 10^{-3}$

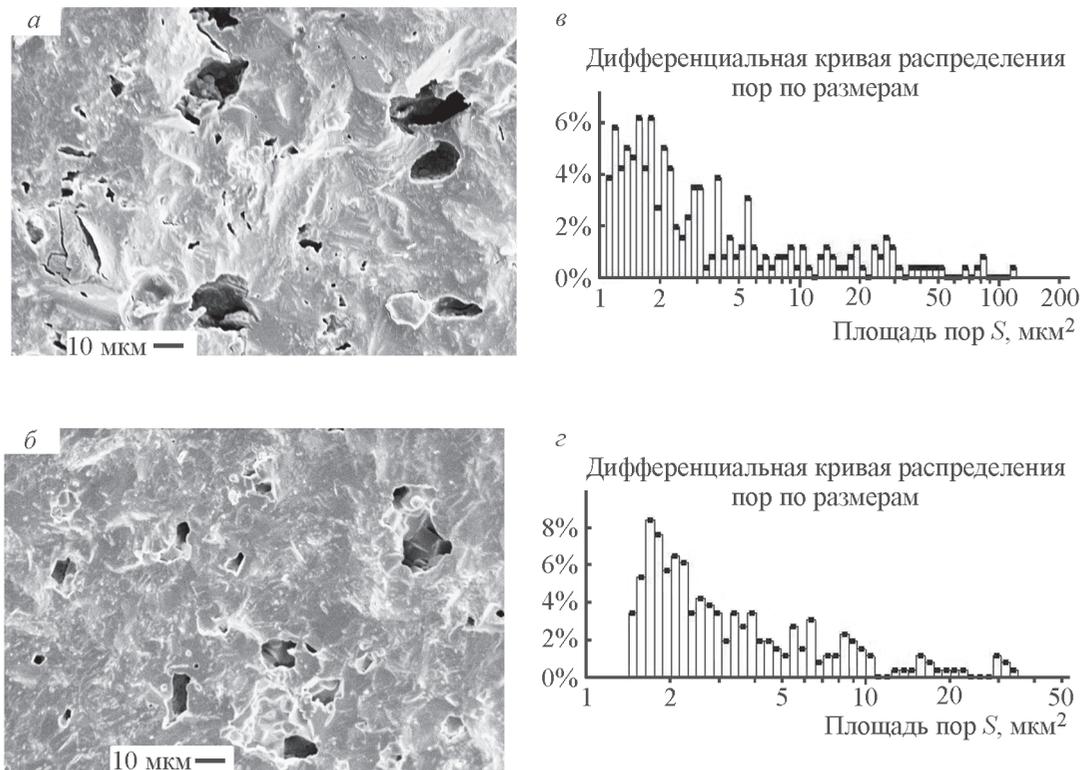


Рис. 2. Электронные микрофотографии поперечного скола таблеток $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ после спекания при 1200 (а) и 1300°C (б) и соответствующие дифференциальные кривые распределения пор (в, г).

анализе микроструктуры керамики $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ с помощью программы ScanMaster в качестве критерия оценки был выбран не размер зерен, а площадь пор и получены дифференциальные кривые распределения пор по площади (рис. 2, в, г). Из рис. 2, в видно, что хотя наибольшее количество пор имеет площадь менее 3 μm^2 , основной вклад в пористость керамики вносят поры площадью более 10 μm^2 .

При дальнейшем повышении температуры спекания до 1300°C пористость керамики еще более снижается, форма пор упрощается и уменьшается их количество, а также происходит перераспределение пор по размерам, что убедительно демонстрирует рис. 2, г. В керамике $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$, полученной после спекания при 1300°C, исчезают крупные поры площадью свыше 40 μm^2 , а также мелкие поры до 1.5 μm^2 за счет коалесценции. Этот факт дает право предположить, что дальнейшее повышение температуры при прочих равных условиях не обеспечит существенного снижения пористости керамики $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ за счет «внутреннего» спекания.

Таким образом, в результате высокотемпературного спекания показано формирование керамики $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ с однородной микроструктурой, состоящей из протяженных участков со слабовыражен-

ными зернами и границами зерен и немногочисленными порами, что находит отражение в улучшении ионной проводимости керамики.

Ранее была изучена температурная зависимость ионной проводимости $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ в интервале 20–200°C [23]. В указанном интервале график зависимости ионной проводимости в координатах Аррениуса является прямолинейным, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов. Рассчитанная по графику энергия активации E_a ионной проводимости $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ составила 0.42 эВ, что согласуется с известными данными [11, 26, 27].

Диаграммы импеданса образца в исследованном температурном интервале качественно подобны, видно, что с ростом температуры импеданс образца значительно уменьшается (рис. 3). Анализ диаграмм импеданса в рамках теории электрических цепей показал, что экспериментальные зависимости $Z^* = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$ аппроксимируются эквивалентной схемой, изображенной на вставке рис. 3. Эквивалентная схема включает последовательное соединение объемного сопротивления образца (R_{bulk}) и межзеренного сопротивления (R_{gb}), зашунтированного элементом постоянного сдвига фаз (CPE_1), а также емкость двойного слоя на гра-

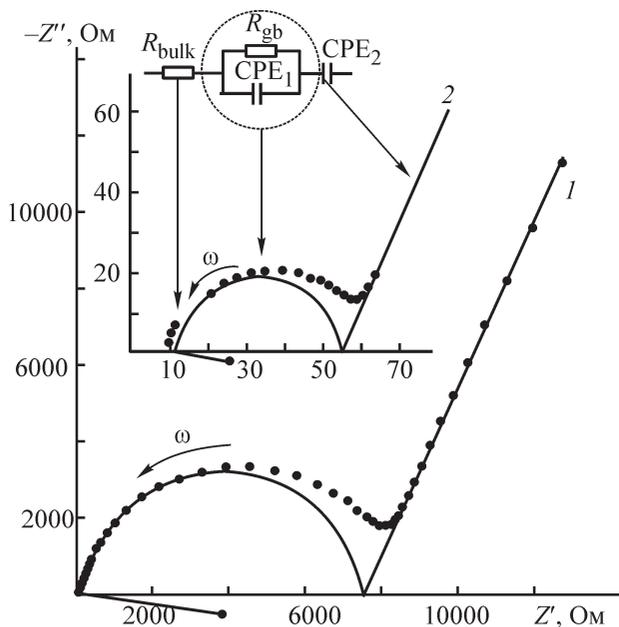


Рис. 3. Годографы импеданса $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ при 40 (1) и 190°C (2) и соответствующая эквивалентная схема электрохимической ячейки Pt/ $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ /Pt.

нице электрод|электролит (CPE_2). В соответствии с предложенной схемой экстраполяция годографа импеданса на ось абсцисс позволила получить значение объемного сопротивления электролита (R_{bulk}). Аналогичную эквивалентную электрическую схему для поликристаллического $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ приводят авторы [15, 17, 20]. Элементы постоянной фазы (CPE) вместо простой емкости (C) использовали с учетом факта, что центр полуокружности не расположен на действительной оси. При температуре измерения 190°C объемная ионная проводимость $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ достигала $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а общая ионная проводимость составила $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что создает предпосылки для практического использования титаната лития-лантана в среднетемпературных источниках тока.

Далее провели изучение влияния способа термической обработки (заковки) на структуру синтезированных образцов. В нашем распоряжении имелась муфельная печь МИМП-3П с максимальной рабочей температурой 1150°C, которую, по техническим характеристикам, можно было открывать в процессе работы. Таблетки спекали в муфельной печи со скоростью нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ с изотермической выдержкой при 1150°C в течение 4 ч. Затем одну часть таблеток сразу извлекали из муфеля и закаливали на воздухе, а другую часть постепенно охлаждали вместе с печью до комнатной температуры.

На рис. 4 представлены дифрактограммы образцов $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ после спекания при 1150°C с

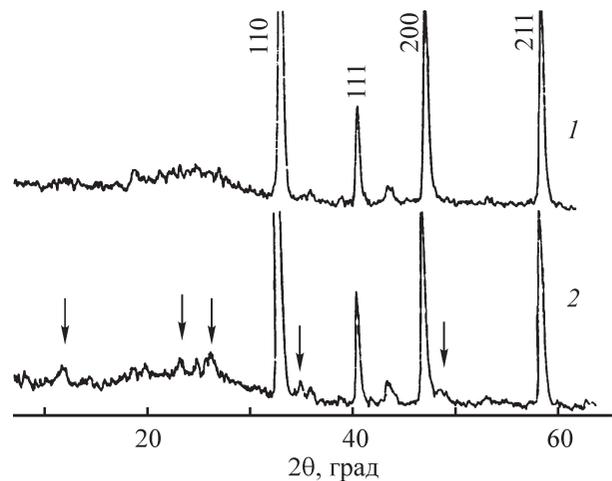


Рис. 4. Дифрактограммы $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ после спекания при 1150°C и последующей закалки на воздухе (1) и после медленного остывания с печью (2).

последующей закалкой на воздухе или медленным остыванием вместе с печью. При медленном охлаждении дифрактограммы образцов (2) были идентичны эталону $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (ICDD № 87-0935), имеющему тетрагональную сингонию с параметрами элементарной ячейки: $a = 3.874 \text{ \AA}$, $c = 7.745 \text{ \AA}$. На них присутствовали дополнительные пики в сравнении с $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (ICDD № 46-0465) кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 3.871 \text{ \AA}$. Дополнительные пики относятся к сверхструктуре и индексируются как тетрагональная ячейка (пр. гр. $P4/mmm$) с чередующимся расположением слоев, богатых La и бедных La, вдоль c -оси. В этих структурах миграция Li^+ предпочтительна внутри бедных лантаном слоев из-за формирования перколяции у А-позиций структуры перовскита ABO_3 (где А — Li, La и В — Ti) для Li^+ -ионного переноса, в то время как богатые лантаном слои имеют тенденцию блокировать Li^+ -ионную проводимость [28]. Пики сверхструктуры полностью исчезали, если образцы подвергались закалке на воздухе. Таким образом, в результате закалки образцы сохраняли структурную фазу, которая формируется во время высокотемпературного спекания. Все пики РФА для образцов после закалки индексируются как кубическая ячейка перовскита (пр. гр. $Pm3m$) с разупорядоченным расположением катионов Li^+ , La^{3+} и вакансий. Кубические образцы LLT, как известно [26–29], отличаются более высокой проводимостью в сравнении с образцами с тетрагональной структурой.

На рис. 5 представлены годографы импеданса образцов $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$, полученных в результате спекания таблеток при 1150°C в течение 4 ч и после-

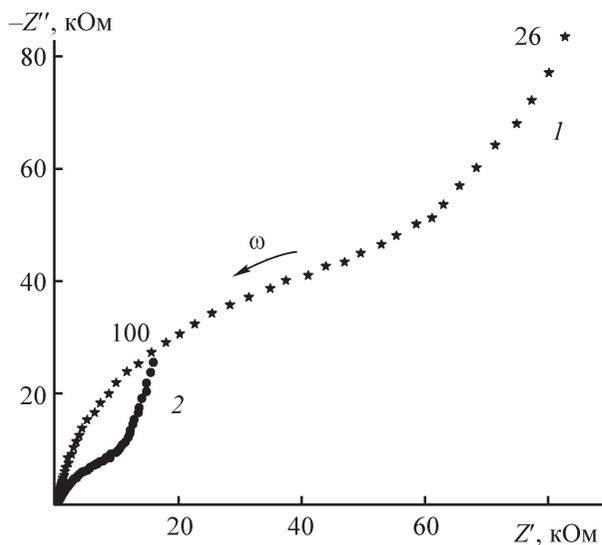


Рис. 5. Годографы импеданса $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ после медленного охлаждения с печью (1) и после закалки на воздухе (2).

дующего медленного охлаждения с печью и после закалки на воздухе. Исследования показали, что в результате закалки при одинаковой плотности таблеток (92–94%) значительно снижается сопротивление образцов $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$. Видно, что закалка привела к уменьшению полуокружности годографа, т. е. общая проводимость в закаленных образцах заметно увеличилась по сравнению с проводимостью образцов без закалки ($5 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) и составила $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Это значение находится в соответствии со значениями σ для $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ одинакового состава и плотности [28]. Объемная ионная проводимость составляла $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, установлена возможность стабилизации кубической структуры $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ в результате закалки после высокотемпературного спекания при 1150°C .

Синтезированный твердый электролит $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ тестировали относительно его сохранности на воздухе в обычных условиях. Значения проводимости свидетельствуют об отсутствии изменений транспортных свойств $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ при хранении на воздухе в течение 3 лет. Устойчивость при хранении — характерная особенность $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$, что является существенным преимуществом по сравнению с представителями нового семейства литий-проводящих твердых электролитов со структурой граната [30, 31].

Выводы

1. Установлено влияние микроструктуры на снижение зернограничного сопротивления $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$

в результате роста зерен кристаллитов и уменьшения размеров пор при высокотемпературном спекании. Полученные результаты находятся в соответствии с механизмом Li -ионной проводимости в поликристаллических твердых электролитах, согласно которому быстрая диффузия ионов Li^+ внутри зерен ограничивается переносом ионов лития через границы зерен [32].

2. Значительный рост общей ионной проводимости $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ с повышением температуры делает перспективным титанат лития-лантана в качестве материала для среднетемпературных источников тока.

3. Установлена возможность стабилизации кубической структуры $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ с высокой ионной проводимостью в результате закалки после высокотемпературного спекания при 1150°C .

4. Показана стабильность и отсутствие изменений транспортных характеристик $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ при хранении в течение 3 лет в обычных условиях.

Благодарности

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН № 55 «Арктика — научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Куншина Галина Борисовна, к.т.н., ст. науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6530-7607>

Щербина Ольга Борисовна, к.т.н., ст. науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9591-0274>

Иваненко Владимир Иванович, д.т.н., зав. лабораторией ИХТРЭМС КНЦ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9085-9120>

Список литературы

[1] Sun Y., Guan P., Liu Y., Xu H., Li S., Chu D. Recent Progress in Lithium Lanthanum Titanate Electrolyte

- towards All Solid-State Lithium Ion Secondary Battery // *Crit. Rev. Solid State*. 2019. V. 44. N 4. P. 265–282. <https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1485551>
- [2] Inaguma Y., Nakashima M. A rechargeable lithium-air battery using a lithium ion-conducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator // *J. Power Sources*. 2013. V. 228. P. 250–255. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.098>
- [3] Wolfenstine J., Allen J. L., Read J., Sakamoto J., Gonzalez-Doncel G. Hot-pressed $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. P. 4124–4128. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.109>
- [4] Белоус А. Г., Колбасов Г. Я., Болдырев Е. И., Коваленко Л. Л. Литий-воздушный элемент с керамическим электролитом — титанатом лантана-лития // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 12. С. 1303–1308. <https://doi.org/10.7868/S0424857015120026> [Belous A. G., Kolbasov G. Y., Boldyrev E. I., Kovalenko L. L. Lithium-air cell with lanthanum-lithium titanate ceramic electrolyte // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. N 12. P. 1162–1167. <https://doi.org/10.1134/S1023193515120022>].
- [5] Lu D.-L., Dai G.-Z., Yao Y.-B., Tao T., Liang B., Lu S.-G. Influence of Calcining Temperature on the Property of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ Solid-state Ionic Capacitor // *J. Inorg. Mater.* 2018. V. 33. N 10. P. 1077–1082. <https://doi.org/10.15541/jim20180049>
- [6] Bohnke O. The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.022>.
- [7] Zhang Q., Schmidt N., Lan J., Kim W., Cao G. A facile method for the synthesis of the $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid state electrolyte // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 5593–5596. <https://doi.org/10.1039/c4cc00335g>
- [8] Cao C. Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries // *Frontiers Energy Research*. 2014. V. 2. A.25. P. 1–10. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00025>
- [9] Zheng Z., Fang H., Liu Z., Wang Y. A Fundamental Stability Study for Amorphous LiLaTiO_3 Solid Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. N 1. P. A244–A248. <https://doi.org/10.1149/2.0011503jes>.
- [10] Zheng Z., Fang H., Yang F., Liu Z., Wang Y. Amorphous LiLaTiO_3 as Solid Electrolyte Material // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161. N 4. P. A473–A479. <https://doi.org/10.1149/2.006404jes>
- [11] Li J., Wen Z., Xu X., Zhang J. Synthesis and characterization of Li ion conducting $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ by a polymerizable complex method // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. P. 1591–1595. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.06.008>
- [12] Кобьянская С. Д., Гавриленко О. Н., Белоус А. Г. Синтез наноразмерных частиц $(\text{Li}, \text{La})\{\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}\}\text{O}_3$ золь-гель методом // *ЖНХ*. 2013. Т. 58. № 6. С. 725–732. DOI: 10.7868/S0044457X13060135 [Kobylyanskaya S. D., Gavrilenko O. N., Belous A. G. Synthesis of nanosized $(\text{Li}, \text{La})\{\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}\}\text{O}_3$ particles using the sol-gel method // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. N 6. P. 637–643. <https://doi.org/10.1134/S0036023613060132>].
- [13] Pham Q. N., Bohnke O., Crosnier-Lopez M.-P., Bohnke O. Synthesis and Characterization of Nanostructured Fast Ionic Conductor $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 4385–4392. <https://doi.org/10.1021/cm060605f>
- [14] Кушнина Г. Б., Бочарова И. В., Иваненко В. И. Влияние режимов термообработки на ионпроводящие свойства титанофосфата лития-алюминия // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. № 3. С. 312–317 [Kunshina G. B., Bocharova I. V., Ivanenko V. I. Effect of Thermal Treatment Modes on Ion-Conducting Properties of Lithium-Aluminum Titanophosphate // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 3. P. 374–379. <https://doi.org/10.1134/S1070427217030089>].
- [15] Geng H. X., Mei A., Dong C., Lin Y. H., Nan C. W. Investigation of structure and electrical properties of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics via microwave sintering // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 481. P. 555–558. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.038>
- [16] Wu J.-F., Guo X. Size effect in nanocrystalline lithium-ion conducting perovskite: $\text{Li}_{0.30}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ // *Solid State Ionics*. 2017. V. 310. P. 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.08.003>.
- [17] Mei A., Jiang Q.-H., Lin Y.-H., Nan C.-W. Lithium lanthanum titanium oxide solid-state electrolyte by spark plasma sintering // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 486. P. 871–875. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.091>.
- [18] Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // *Вестник ДВО РАН*. 2006. № 5. С. 6–16.
- [19] Kawai H., Kuwano J. Lithium Ion Conductivity of A-Site Deficient Perovskite Solid Solution $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V. 141. N 7. P. L78–79. <https://doi.org/10.1149/1.2055043>
- [20] Geng H., Lan J., Mei A., Lin Y., Nan C. W. Effect of sintering temperature on microstructure and transport properties of $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ with different lithium contents // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. P. 3406–3414. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.031>
- [21] Линева Б. А., Кобьянская С. Д., Коваленко Л. Л., Вьюнов О. И., Белоус А. Г. Влияние примесей на электрофизические свойства дефектного перовскита $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 3. С. 315–321. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17030071> [Lineva B. A., Kobylyanskaya S. D., Kovalenko L. L., Vyunov O. I., Belous A. G. Effect of impurities on the electrical properties of the defect perovskite $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ // *Inorg. Mater.*

2017. V. 53. N 3. P. 326–332. <https://doi.org/10.1134/S0020168517030074>].
- [22] Кунишина Г. Б., Бочарова И. В., Локишин Э. П. Синтез и ионная проводимость литийпроводящей оксидной керамики $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 422–427. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15040065> [Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. Synthesis and Ionic Conductivity of Lithium-Ion-Conducting $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Oxide Ceramics // Inorg. Mater. 2015. V. 51. N 4. P. 369–374. <https://doi.org/10.1134/S0020168515040068>].
- [23] Кунишина Г. Б., Ефремов В. В., Локишин Э. П. Синтез и изучение ионной проводимости $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 630–635. <https://doi.org/10.7868/S0424857015060134> [Kunshina G. B., Efremov V. V., Lokshin E. P. Synthesis and Study of Ion Conductivity of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. N 6. P. 551–555. <https://doi.org/10.1134/S1023193515060130>].
- [24] Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб: Изд-во С.-Петербург. гос. ун-та, 2000. С. 132.
- [25] Kotobuki M., Koishi M. Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 4645–4649. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.206>
- [26] Фортальнова Е. А., Гавриленко О. Н., Белоус А. Г., Политова Е. Д. Литийпроводящие оксиды: синтез, структура, электропроводящие свойства // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII. № 5. С. 43–51.
- [27] Hu X., Cheng X., Qin S., Yan G., Malzbender J., Qiang W., Huang B. Mechanical and electrochemical properties of cubic and tetragonal $\text{Li}_x\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ perovskite oxide electrolytes // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 1902–1908. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.129>.
- [28] Trong L. D., Thao T. T., Dinh N. N. Characterization of the Li-ionic conductivity of $\text{La}_{(2/3-x)}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ceramics used for all-solid-state batteries // Solid State Ionics. 2015. V. 278. P. 228–232. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.05.027>.
- [29] Choi H. J., Kim S. Y., Gong M. K., Vignesh H., Aravindan V., Lee Y. G., Lee Y.-S. Tailored perovskite $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ via an adipic acid-assisted solution process: A promising solid electrolyte for lithium batteries // J. Alloys Compd. 2017. V. 729. P. 338–343. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.160>
- [30] Ren Y., Chen K., Chen R., Liu T., Zhang Y., Nan C.-W. Oxide Electrolytes for Lithium Batteries // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. P. 3603–3623. <https://doi.org/10.1111/jace.13844>
- [31] Xia W., Xu B., Duan H., Tang X., Guo Y., Kang H., Li H., Liu H. Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: The effect of humidity and CO_2 // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. N 7. P. 2832–2839. <https://doi.org/10.1111/jace.14865>
- [32] Zhang B., Tan R., Yang L., Zheng J., Zhang K., Mo S., Lin Z., Pan F. Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes // Energy Storage Mater. 2018. V. 10. P. 139–159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2017.08.015>