

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Сюй Сеюй

**Li-проводящий керамический электролит со структурой
NASICON для твердотельных аккумуляторов**

1.4.15 - Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2024

Диссертация подготовлена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах
Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Научные руководители

— **Гудилин Евгений Алексеевич**
доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
Капитанова Олеся Олеговна
кандидат химических наук

Официальные оппоненты

— **Альмяшева Оксана Владимировна**
доктор химических наук, доцент, профессор РАН,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.
Ульянова (Ленина)», заведующая кафедрой
физической химии
Сорокин Павел Борисович
доктор физико-математических наук, доцент,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС», заведующий лабораторией
цифрового материаловедения
Соколов Петр Сергеевич
кандидат химических наук, Курчатовской комплекс
химических исследований (ИРЕА) НИЦ
"Курчатовский институт", старший научный
сотрудник

Защита диссертации состоится «17» мая 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, строение 3, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), ххухихіеуі@gmail.com (Сюй Сеюй, соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2913>.

Автореферат разослан «15» апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

Е.А. Ерёмина

Общая характеристика работы

Актуальность. Нобелевская премия по химии 2019 года за создание литий - ионных аккумуляторов, несомненно, явилась признанием большой значимости электрохимической энергетики и химии твердого тела как важнейших направлений современного научно - технического прогресса. В связи с этим, научные исследования по разработке новых материалов для вторичных источников тока являются актуальными и практически значимыми. Одним из перспективных коммерчески доступных источников энергии являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) благодаря их высоким величинам удельной энергии (240-270 Вт·ч/кг) и мощности (200-500 Вт/кг), длительному сроку службы и стабильности при циклировании. В то же время, ряд критически важных промышленных, транспортных, медицинских, телекоммуникационных, информационных и инженерно - технических приложений требует достижения еще более высоких характеристик. Возможности их существенного улучшения, а также снижения стоимости ЛИА сегодня связывают с разработкой новых электродных материалов, а также использованием новых поколений материалов на основе твердых электролитов, позволяющими добиться существенного выигрыша в удельной энергии, мощности и безопасности устройств.

Фазы семейства $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) со структурой NASICON обладают высокой ионной проводимостью (до 10^{-3} См/см для монокристаллов) при комнатной температуре, низкой стоимостью ввиду отсутствия редких и рассеянных элементов в составе, химической стабильностью на воздухе, широким окном рабочих потенциалов (2,8-4,8 В отн. Li^+/Li), высокой механической прочностью (модуль упругости до 150 ГПа), отсутствием токсичности, высокой термостабильностью вплоть до $\sim 1300^\circ\text{C}$. Способы получения твердых электролитов на основе LATP основаны на методах химии твердого тела, кристаллизации стекол, «мягкой химии» и химической гомогенизации. Керамические образцы обладают более низкой проводимостью по ионам лития в сравнении с монокристаллами за счет негативного вклада границ зерен и наличия дефектов типа трещин и пор. Более того, некоторые типы дефектов в керамическом электролите являются источниками механических микронапряжений, что может приводить к формированию литиевых протрузий в процессе электрохимического циклирования аккумулятора и риску короткого замыкания из-за механического разрушения электролита [1].

Актуальность работы связана с разработкой новых поколений материалов для литий - ионных аккумуляторов с твердофазными электролитами, отличающихся повышенными эксплуатационными характеристиками и безопасностью. Целесообразность разработки таких материалов подтверждается указом Президента об учреждении Государственной программы Российской Федерации «Развитие энергетики» и соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации: Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика.

Целью работы является разработка эффективных подходов по получению керамических электролитов на основе фазы состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с заданными функциональными характеристиками для твердофазных вторичных источников тока.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Численное моделирование методом фазового поля, 2D и 3D визуализации процесса распространения дендритных структур металлического лития при заряде аккумулятора для оценки комплекса требуемых физико - химических и морфологических свойств твердого электролита.

2. Разработка новых методов синтеза порошкообразных предшественников для получения твердых электролитов состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с улучшенными характеристиками.
3. Анализ влияния предыстории получения предшественников, особенностей формования, температурно - временных режимов обработки на процессы спекания и микроструктуру твердофазных образцов электролитов состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$.
4. Разработка эффективных методик получения высокоплотных керамических материалов состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с контролируемыми геометрическими размерами, гранулометрическим составом, особенностями поровой структуры для использования в качестве твердых электролитов.
5. Проведение электрохимического тестирования и анализ корреляций состав - структура - свойства для выбора наиболее эффективных приемов создания твердых электролитов для вторичных источников тока; сборка и тестирование прототипов твердотельных литиевых аккумуляторов.

Объекты:

1. Порошкообразные предшественники для твердых электролитов состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, полученные твердофазным методом, методом закалки расплава, синтезом с использованием полимеризованных матриц.
2. Керамические материалы состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с заданными геометрическими размерами, контролируемым гранулометрическим составом, особенностями поровой структуры в зависимости от морфологии и фазового (кристаллический/аморфный) состава порошкообразных предшественников, подхода к их формованию и условий спекания.

Научная новизна работы:

1. Впервые с использованием метода фазового поля визуализированы начальные стадии и процессы в динамике формирования литиевых протрузий в твердом электролите в зависимости от размера зерен, их механических свойств и морфологии пор, что позволило спрогнозировать оптимальные свойства керамики для уменьшения негативных последствий роста дендритных структур металлического лития.
2. Проведена оптимизация синтеза с использованием полимеризованных матриц, что позволило получить частицы фазы $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON с контролируемым средним размером зерен в диапазоне 25-600 нм.
3. Впервые установлены оптимальные условия спекания $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, позволяющие минимизировать вклад аномального роста зерен и достичь эффективного уплотнения в процессе термической обработки и достичь относительной плотности $96,3 \pm 0,2\%$ и модуля упругости 125 ± 5 ГПа.
4. Впервые предложен подход к улучшению комплекса функциональных свойств керамики на основе фазового состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ за счет использования порошкообразных предшественников с бимодальным распределением частиц по размеру, а также аморфных (стеклообразных) компонентов.
5. Установлена взаимосвязь между рядом параметров получения керамики и электрохимическими характеристиками образцов, в частности, достигнуты значения ионной проводимости до $(8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см, показано, что повышение относительной плотности керамики и ее ионной проводимости приводят к понижению значений перенапряжения в процессе электрохимического осаждения лития, что позволяет получать прототипы литий – ионных вторичных источников тока с улучшенными характеристиками.

Практическая значимость. Результаты выполнения работы имеют большое практическое значение для разработки и внедрения оригинальных подходов по получению высокоэффективных литий-проводящих электролитов для вторичных источников тока. В частности, продемонстрировано, что переход к бимодальному распределению в ансамбле ~ 600 нм субмикронных частиц $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ с фракцией 10 масс.% наночастиц (~ 60 нм) позволяет получить керамический твердый электролит с улучшенными значениями относительной плотности $96 \pm 1\%$, ионной проводимости $(5,9 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см и модулем упругости 119 ± 9 ГПа. Предложен метод получения керамического твердого электролита, использующий многокомпонентные предшественники на основе кристаллической и стеклообразной фаз состава $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. Используемый подход позволяет избежать процесса аномального роста зерен в процессе спекания и как следствие, улучшить функциональные свойства твердого электролита, в том числе, повысить ионную проводимость до $(7,8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см, относительную плотность до $95,1 \pm 0,3\%$ и модуль упругости до 120 ± 8 ГПа. В ходе исследования было установлено оптимальное массовое соотношение кристаллической и стеклообразной фаз как 95:5. На основании данных дилатометрии был разработан двухступенчатый режим спекания (570°C , 6ч; 900°C , 6ч) композитов на основе $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, который позволяет достичь максимальных значений проводимости $(8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см, относительной плотности $96,3 \pm 0,2\%$ и модуля упругости 125 ± 5 ГПа. Разработаны подходы к формованию синтезированных порошков в виде мембраны толщиной вплоть до 60 мкм, что позволило собрать действующие прототипы твердотельных источников тока с высокими эксплуатационными характеристиками.

Разработанные подходы к производству таких керамических материалов имеют широкое назначение для использования в электротранспорте, авиакосмической отрасли и т.п. В связи с этим результаты работы могут быть востребованы в российских компаниях «ГАЗ», «Роскосмос», «Норникель», «Росатом», а также в зарубежных профильных компаниях.

Защищаемые положения:

1. Результаты численного моделирования методом фазового поля, 2D и 3D визуализации процесса распространения дендритных структур металлического лития и оптимальные физико - химические и морфологические свойства твердого электролита для уменьшения негативных последствий роста протрузий лития.
2. Результаты и приемы практического использования новых методов синтеза порошкообразных предшественников для получения твердых электролитов состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с улучшенными характеристиками.
3. Предложения по выбору эффективных предысторий получения предшественников, режимов формования, температурно - временных режимов обработки для получения твердофазных образцов электролитов состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с оптимизированной микроструктурой и высокими значениями ионной проводимости.
4. Оригинальные методики получения высокоплотных керамических материалов состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с контролируемыми геометрическими размерами образца, гранулометрическим составом, заданными параметрами поровой структуры для использования в качестве твердых электролитов.
5. Корреляции состав - структура - свойства для большой выборки образцов, что позволило предложить эффективные приемы создания твердых электролитов для вторичных источников тока.

6. Результаты тестирования электрохимических свойств твердых электролитов и прототипов твердотельных литиевых аккумуляторов на их основе.

Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечена за счет применения комплексного подхода с использованием взаимодополняющих физико-химических методов, воспроизводимостью полученных результатов, а также их согласованием с литературными данными. Для определения фазового состава и кристаллической структуры был использован рентгенофазовый анализ (РФА), морфологии - растровая электронная микроскопия (РЭМ), механических свойств - наноиндентирование и транспортных характеристик - спектроскопия импеданса синтезированных материалов.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 научных публикациях квартиля Q1, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 01.04.15 - Химия твердого тела.

Апробация работы была представлена на следующих российских и международных конференциях: XVIII конференция Европейского керамического сообщества (Лион, Франция, 2023), XXXIII Менделеевский конкурс студентов-химиков (Иваново, Россия, 2023), 65-я Всероссийская научная конференция МФТИ в честь 115-летия Л.Д. Ландау (Москва, Россия, 2023), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, Россия, 2023).

Личный вклад автора. В основу работы положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в период с 2019 по 2023 гг. на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова. В результате автор детально проанализировал литературные источники, синтезировал образцы и охарактеризовал их различными физико-химическими методами для установления морфологии, фазового состава, относительной плотности, ионной проводимости, модуля упругости и электрохимических характеристик. Также была разработана математическая модель деградации твердотельного электролита, реализацию которой автор проводил с помощью программного обеспечения Matlab и Comsol Multiphysics. Далее полученные результаты были детально проанализированы и интерпретированы автором. Часть инструментальных исследований была выполнена в сотрудничестве с с.н.с. Евдокимовым П.В. (ТГА-ДСК, дилатометрия, РЭМ в МГУ), к.х.н. Лю Я. (РЭМ в МФТИ), инженером 1-ой кат. Филипповой Т.В. (РФА в МГУ) и аспирантом Ван Х. (механические характеристики в Сианьском университете Цзяотун в Китае).

Объем и структура работы: Кандидатская диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Работа представлена на 234 страницах, содержит 148 рисунка, 24 таблиц и 210 ссылок на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, 7 глав раздела обсуждения результатов, выводов, списка литературы, 6 приложений.

Введение: Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи работы, указаны объекты исследований, научная новизна и практическая значимость работы, даны положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, объем и структура работы.

Обзор литературы: Обзор литературы состоит из трех основных частей. В начале описана история развития литий - ионных аккумуляторов (ЛИА), их преимущества, недостатки и основные современные направления исследований в этой предметной области. Вторая часть

литературного обзора посвящена основным типам твердых электролитов. В заключительной главе детально рассматриваются различные подходы к синтезу керамических материалов как основы твердотельных электролитов со структурой NASICON, пути их оптимизации для подавления роста литиевых протрузий в аккумуляторе. В завершении обзора литературы содержится заключение из обзора литературы, позволившее аргументировано сформулировать основные задачи исследования.

Экспериментальная часть

Синтез порошков твердотельного электролита состава $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$

Метод твердофазной реакции: порошковые прекурсоры Li_2CO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 и $NH_4H_2PO_4$ в соответствии со стехиометрией LATP подвергали термической обработке в Pt тигле при температурах в диапазоне 700-1200°C в течение 10 ч.

Далее итоговый продукт измельчали с помощью шаровой мельницы для достижения среднего размера частиц ~ 600 нм.

Метод кристаллизации стекла: порошковые прекурсоры Li_2CO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 и $NH_4H_2PO_4$ в соответствии со стехиометрией LATP отжигали в Pt тигле при 700°C в течение 4 ч для проведения реакции разложения и удаления летучих продуктов. Далее полученный продукт гомогенизировали и термически обрабатывали при 1450°C в течение 2 ч с последующей закалкой расплава для получения стекла состава $13Li_2O-3Al_2O_3-34TiO_2-30P_2O_5$. Затем продукт подвергали повторному нагреванию при 500°C в течение 2 ч для снятия механических напряжений. После этого прокаливали в Pt тигле при 800°C в течение 4 ч для получения порошка LATP. Итоговым этапом являлось измельчение продукта для достижения среднего размера частиц около 600 нм.

Метод с использованием полимеризованных матриц: $Ti(OC_4H_9)_4$ растворяли в 8М HNO_3 , после чего добавляли пергидроль (30%) в мольном соотношении 1:1 для получения пероксокомплексов Ti^{4+} . На данном этапе концентрацию Ti^{4+} варьировали в диапазоне 0,04-0,4М. Далее полученный раствор смешивали с остальными прекурсорами, $LiNO_3$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $NH_4H_2PO_4$ в соответствии со стехиометрией LATP. После чего в полученной смеси растворяли акриламид (AAm) и N,N'-метиленабисакриламид (бис-AAm) с масс. соотношением 4:1, соответственно, для проведения реакции сополимеризации. Полученную композитную полимерную матрицу высушивали при 60°C, после чего термически обрабатывали в корундовом тигле в диапазоне температур 600-800°C в течение 5 ч. Итоговым этапом была деагломерация продукта с использованием шаровой мельницы.

Изготовление керамического твердотельного электролита состава $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$

Формование порошков проводили методом одноосного прессования с использованием стальной пресс-формы с диаметром 9 мм. Для этого навески LATP массой 0,2 г прессовали при давлении 150 МПа. Далее полученные таблетки LATP на основе субмикронных частиц спекали на подложке из Al_2O_3 в диапазоне температур 700-1200°C со скоростью нагрева 2°C/мин в течение 0,5-10 ч.

Сформованные образцы с бимодальным распределением частиц по размеру с различным содержанием по массе нано- и субмикронных фракций (0%/100%, 5%/95%, 10%/90%, 15%/85%, 20%/80%, 100%/0%), спекали при температуре 900°C в течение 6 ч.

Таблетки на основе кристаллической и стеклообразной фаз с различным массовым соотношением (0%/100%, 1%/99%, 3%/97%, 5%/95%, 10%/90%, 15%/85%, 20%/80%, 100%/0%) спекали с использованием одно- и двухступенчатого режима для подбора оптимального

композитного состава и условий его спекания. В первом случае таблетки спекали при температуре 900°C в течение 6 ч. При двухступенчатом - образцы нагревали до 560-590°C в течение 6 ч с дальнейшим нагревом при 900°C в течение 6 ч.

Получение керамических мембран твердофазного электролита LATP методом пленочного литья

Для получения керамической мембраны использовали мономеры с фотополимеризацией (2-ГЭМА, ТМПТА), которые смешивали с порошком LATP в объемном соотношении 1:1. Толщину мембраны варьировали в диапазоне от 100 до 1000 мкм. Далее полученную полимерную пленку с керамическими частицами термически обрабатывали на подложке из Al₂O₃ при 550°C в течение 15 ч для удаления органической компоненты. После чего продукт нагревали до 850°C в течение 6 ч для спекания.

Основные методы анализа

Для исследования представленных выше процессов как синтеза, так и спекания был задействован ряд инструментальных методов анализа:

Определение оптимальных условий синтеза и спекания моно- и бимодальных систем проводили методами термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГА-ДСК) с использованием Netzsch STA 409 PC Luxx (Германия) в интервале температур от 30°C до 1000°C и скоростью нагрева 10°C/мин с и дилатометрии (ДИЛ) с использованием DIL 402 Expedit Classic (Германия) со скоростью нагрева 3°C/мин;

Исследование фазового состава, кристаллической структуры и микроструктуры проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА, Rigaku Dmax-2500, Япония) с CuK α излучением ($\lambda=1.54178\text{\AA}$), в диапазоне углов $2\theta=10-60^\circ$ со скоростью съемки 2°/мин, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА, FEI Verios 460, США), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия, Enspectr R532, США) с длиной волны лазера 532 нм, мощности лазера в 4мВт и диаметре лазерного пучка 5 мкм и растровой электронной микроскопии (РЭМ, ZEISS GeminiSEM 500, Германия) с низким и высоким разрешением с использованием детектора SE2, ускоряющем напряжении 5-10 кВ. Расчет среднего размера зерна проводили планиметрическим методом. Для определения среднего размера зерен использовали не менее 3 изображений РЭМ и не менее 200 зерен на одном изображении.

Механические свойства полученных материалов исследовали с помощью наноиндентирования (НаноСкан-4D, Россия; MX-0580, Китай) при усилии 50 мН. Изучение транспорта ионов в полученных твердотельных электролитах и стабильности циклирования соответствующих аккумуляторов проводили при помощи потенциостата Metrohm Autolab (M204, Швейцария) в диапазоне частот от 10⁶ до 0.1 Гц и системы тестирования ячеек Neware (BTS 4000, Китай) в диапазоне напряжений от 3 до 4,2В и плотности тока 0,1 мА/см².

Численное моделирование проводили в программах Comsol Multiphysics (6.0 версия, Швеция), Abaqus CAE (2022 версия, Франция), Python (3.0 версия, Нидерланды & США) и Matlab (R2020a версия, США). Расчеты проводили с использованием пакета MUMPS и процессора Intel i9-13900K. Относительная погрешность для итерационного решателя составила 0,001

Результаты и обсуждение

В главе «Численное моделирование методом фазового поля как метод для установления требуемых физико - химических и морфологических свойств твердого электролита»

В главе рассмотрены результаты численного моделирования и установлено, что деградация твердотельного электролита (ТЭ) в реальной электрохимической ячейке в результате роста литиевых протрузий является сложно прогнозируемым процессом в связи с влиянием комплекса факторов, таких как распределение электрических и концентрационных полей, а также напряжений и деформаций, возникающих в ТЭ. Поэтому в данной работе применили численное моделирование для визуализации начальной стадии и процессов в динамике формирования литиевых протрузий в ТЭ в зависимости от морфологии пор, размера зерен и их механических свойств для выявления оптимальных свойств керамики.

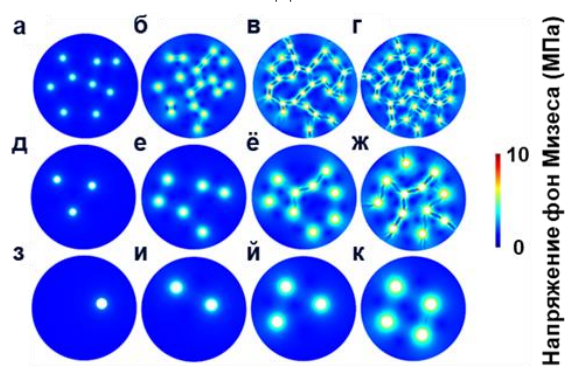


Рис. 1. Распределение напряжений по фон Мизесу в ТЭ с различным количеством литиевых протрузий разного размера по данным моделирования: (а) 9, (б) 18, (в) 27 и (г) 36 протрузий малого размера; (д) 3, (е) 6, (ё) 9 и (ж) 12 протрузий среднего размера; (з) 1, (и) 2, (й) 3 и (к) 4 крупных Li протрузий. Суммарный объем всех протрузий для случаев (а, д, з), (б, е, и), (в, ё, й), (г, ж, к) фиксирован.

На первом этапе для оценки влияния пористости ТЭ был рассмотрен монокристалл со структурой NASICON без учета вклада границ зерен для упрощения процедуры моделирования. Размер и количество пор в ТЭ, в которых в первую очередь образуются литиевые протрузии, варьировали при фиксированном суммарном объеме в одной серии, геометрия пор была принята цилиндрической. Исследуемой величиной было выбрано напряжение фон Мизеса [2-3], показывающее способность материала поддаваться деформации или разрушаться при значении, выше критического. В результате расчетов интегральная величина напряжений фон Мизеса снижается с ростом размера литиевых протрузий при фиксированном объеме пористости ТЭ, в то время как повышение их количества при постоянном суммарном объеме приводит к увеличению этой величины (рис. 1). Таким образом, установлено, что при общей фиксированной пористости наличие большого количества пор меньшего диаметра ускоряет процесс разрушения электролита в ходе роста литиевых протрузий.

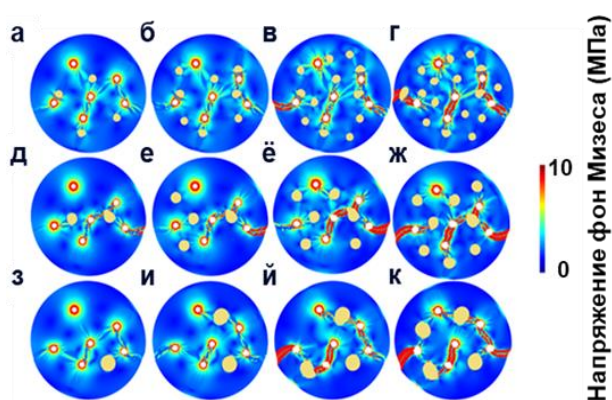


Рис. 2. Влияние наличия пор в микроструктуре твердотельного электролита с шестью литиевыми протрузиями на распределение напряжения фон Мизеса по данным моделирования: (а) 4, (б) 8, (в) 12 и (г) 16 пор наименьшего размера; (д) 2, (е) 4, (ё) 6 и (ж) 8 пор среднего размера; (з) 1, (и) 2, (й) 3 и (к) 4 наибольшего размера. Поры и протрузии обозначены светло-коричневыми и белыми областями, соответственно. Суммарный объем пустот для серий с их разным количеством фиксировали.

В реальном керамическом ТЭ всегда есть некоторое количество закрытых пор,

образующихся в процессе спекания керамики. Согласно рис. 2 области с высокими значениями механических напряжений возникают в результате сжатия материала ТЭ в процессе роста литиевых протрузий и концентрируются вблизи протрузии. При этом прослеживается тенденция радиального расположения данных областей. Стоит отметить, что между двумя центрами высокого механического напряжения, образованными близлежащими литиевыми протрузиями, формируются менее напряженные области, что объясняется релаксацией напряжений, возникающих в ТЭ при локальном сдвиге. Также результаты моделирования демонстрируют отсутствие существенного влияния закрытых пор на латеральную геометрию коалесценции зон высокого напряжения в процессе распространения лития. При одинаковом времени вычисления, распределение напряжений фон Мизеса незначительно меняется при увеличении размера дефектов. Однако, градиент напряжений фон Мизеса по площади ТЭ, а также интегральная величина напряжений растет с ростом количества пор. При этом концентрация пор в микроструктуре ТЭ играет большую роль в динамике разрушения ТЭ в процессе роста протрузий в сравнении с влиянием их латерального размера.

На следующем этапе моделирования был рассмотрен процесс разрушения поликристаллического ТЭ, что приблизило используемую модель к прогнозированию свойств реального электролита [4]. Для разбиения плоскости на зерна использовали диаграмму Вороного. Средний размер зерна варьировали в диапазоне от 50 до 600 нм. В центре электролита располагали пору восьмиугольной геометрии с размером около 1 мкм, заполненную литием. В рамках данного эксперимента прогнозировали процесс разрушения ТЭ в зависимости от размера зерен в керамике (рис. 3). Степень разрушения электролита коррелирует с деформациями в ТЭ, возникающих в результате образования литиевой протрузии и представлена на Рис. 3 от 0 до 1. При малых воздействиях искажения в ТЭ обратимы, и разрушение соответствует 0. Повреждения в результате зарождения микротрещин, соответствует разрушению от 0 до 0,8. Распространение микротрещин соответствует разрушению $>0,8$. Под полным разрушением ТЭ, при достижении которого вычисления останавливали, считали образование трещины от литиевого полигона в центре ТЭ до края рассматриваемого образца.

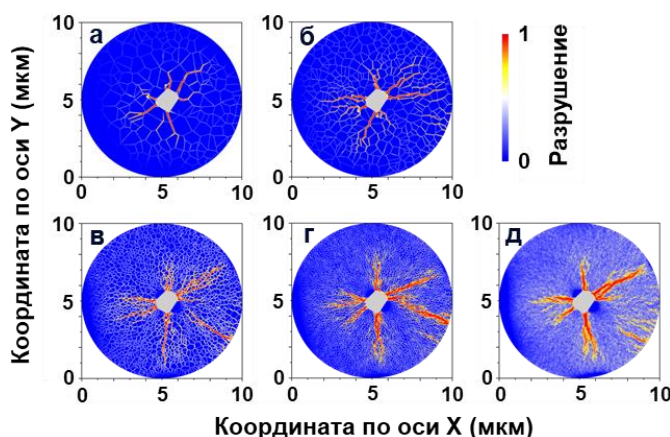


Рис. 3. Степень разрушения внутри твердотельного электролита с различным размером зерен по данным моделирования: (а) 600 нм, (б) 400 нм, (в) 200 нм, (г) 100 нм и (д) 50 нм (серым обозначена область литиевой протрузии).

Как видно из рис. 3, процессы образования дефектов в электролите во время роста начинаются в вершинах полигона литиевой протрузии и распространяются как через границы зерен, так и внутри зерен, приводя к формированию трещин в ТЭ. Так высоко дефектные области для керамики с размером зерен 400-600 нм формируются в центре ТЭ, в то время как

эти области существенно распространяются по всей площади электролита при переходе к более мелким зернам. При этом возникновение дефектов в ТЭ в процессе роста литиевых образований возрастает с уменьшением латерального размера зерна. При этом время полного разрушения нелинейно зависит от размера зерен в исследуемом диапазоне и составляет для керамики с размером зерна 600 нм - 1,1 сек., 400 нм - 1,32 сек., 200 нм - 1,41 сек., 100 нм - 1,36 сек., 50 нм - 1,16 сек., соответственно. Полученные результаты демонстрируют, что укрупнение зерна способно замедлить растрескивание твердотельного электролита в процессе формирования литиевых протрузий, в то время как существенное уменьшение, напротив, ускоряет деградацию.

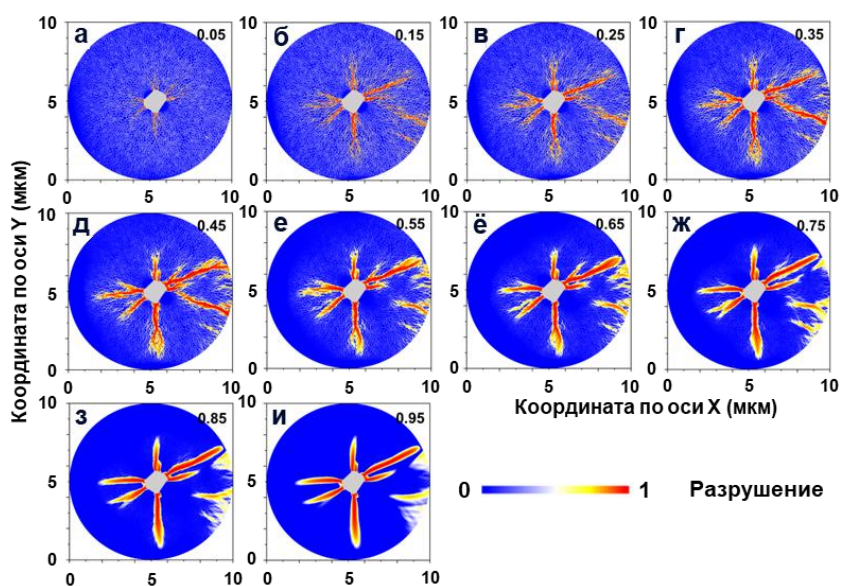


Рис. 4. Распространение трещин внутри твердотельного электролита с размером зерен 100 нм от краев литиевой протрузии при различной прочности границ зерен по данным моделирования: (а) $\lambda=0,05$; (б) $\lambda=0,15$; (в) $\lambda=0,25$; (г) $\lambda=0,35$; (д) $\lambda=0,45$; (е) $\lambda=0,55$; (ё) $\lambda=0,65$; (ж) $\lambda=0,75$; (з) $\lambda=0,85$; (и) $\lambda=0,95$ (λ - отношение модуля упругости границы зерна к зерну).

Далее было проведено моделирование процессов разрушения ТЭ в зависимости от механической прочности границ зерен по отношению к прочности зерна. В качестве характеристики механической прочности использовали модуль упругости и рассматривали отношение модуля упругости границы зерна к модулю упругости зерна (λ). Прочность границ зерен определяет характер распространения трещин. Так, при $\lambda < 0,3$ происходит зернограничное разрушение, происходящее равномерно по всему сечению материала. В то время как при $0,3 < \lambda < 0,8$ наблюдается уменьшение высоко дефектных областей и как следствие, уменьшение бокового ветвления распространения трещин. При $\lambda > 0,8$ ввиду достаточно прочных границ зерен наблюдается прямолинейное распространение трещин от вершин протрузии вдоль материала электролита без наличия обширного растрескивания по большинству границ зерен.

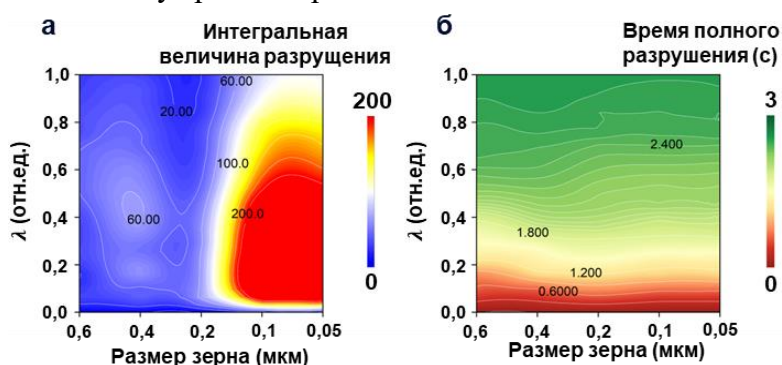


Рис. 5. Двумерные параметрические карты, демонстрирующие влияние размера зерна и отношения модуля упругости границы к модулю упругости самого зерна (λ) на процесс разрушения твердотельного электролита по данным моделирования: (а) интегральная величина разрушения и (б) время полного разрушения.

Для выявления роли микроструктуры керамики и ее механических свойств на процессы разрушения ТЭ были построены двумерные параметрические карты, демонстрирующие важность влияния как размера зерна, так и отношения модуля упругости его границы к модулю упругости зерна (λ) на процесс разрушения ТЭ. В результате итоговое разрушение, которое связано с потерей контакта между зернами и образованием трещин в ТЭ, с размером зерен в диапазоне от 200 до 600 нм практически не меняется, в то время как при уменьшении размера зерен (менее 200 нм) происходит резкое возрастание степени деградации, что можно объяснить более равномерным распределением трещин по площади электролита. При этом вклад модуля упругости границ зерен не вносит существенного влияния в эту величину. Однако, высокие величины зернограницной механической прочности подавляют массовое распространение трещин в ТЭ и как следствие, продлевают время его полного разрушения, в то время как фактор размера зерен вносит менее существенный вклад. Так, на основании проведенного моделирования можно полагать, что при $\lambda \geq 0,8$ и размере зерен ≥ 200 нм прочность границ оказывается достаточной для эффективного использования материала со структурой NASICON в высокоэффективных твердотельных ЛИА.

В главе «Характеризация порошковых предшественников состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, синтезированных различными методами» представлен химический и фазовый состав, кристаллическая структура и морфология порошков LATP.

Для определения оптимальных параметров твердофазного синтеза порошковых предшественников LATP, с помощью РФА было обнаружено (Рис. 6а) преимущественное присутствие фазы со структурой NASICON вне зависимости от варьруемых параметров.

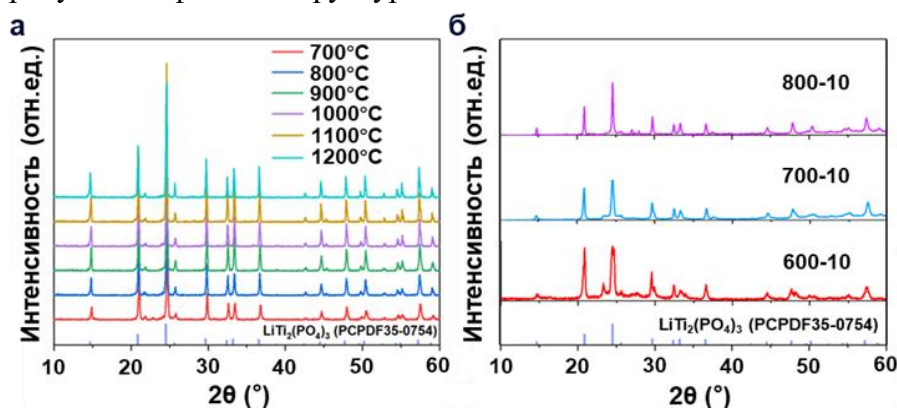


Рис. 6. Результаты РФА для порошков LATP, полученных (а) методом твердофазного взаимодействия и (б) методом с использованием полимеризованных матриц.

Положения дифракционных максимумов полученных образцов смещаются в область больших углов в сравнении с фазой $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP, PDF#35-0754), что коррелирует с уменьшением объема кристаллической решетки. Это явление связано с частичным замещением Ti^{4+} (ионный радиус 0,605 Å при к.ч.=6) ионами Al^{3+} с меньшим ионным радиусом (ионный радиус 0,535 Å при к.ч.=6). Средний размер порошков варьировали от микронного до субмикронного размера (рис. 7) с использованием помола в шаровой мельнице. Наименьшее содержание примесной фазы AlPO_4 фаз в образце наблюдали при использовании температуры синтеза 800°C, поэтому ее использовали как оптимальную на дальнейших этапах работы.

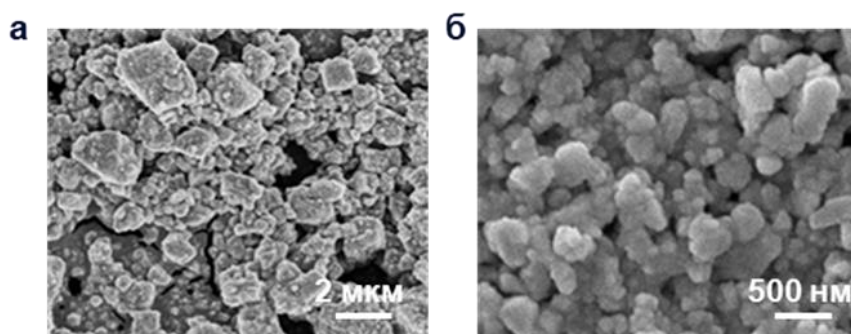


Рис. 7. Влияние параметров помола на размер частиц: (а) $D_{50}=600$ нм и (б) $D_{50}=250$ нм.

Порошки LATP, полученные методом с использованием полимеризованных матриц, также представляют собой преимущественно фазу со структурой NASICON (Рис. 6б). При этом условия синтеза (температура термической обработки и концентрация прекурсоров в полимерной матрице) существенно влияют на содержание и фазовый состав примесных фаз. Так, основной примесью, характерной для порошков, полученных при 600-700°C, является Li_2TiO_3 с содержанием ~ 20 масс.%. При более высокой температуре обработки Li_2TiO_3 переходит в LiTiPO_5 , также являющийся характерной примесью для LATP, но содержание не превышает 10 масс.%. Для образцов, полученных при 800°C, характерно наличие AlPO_4 и TiO_2 (не более 5%), которые образуются в процессе испарения Li_2O и указывают на деградацию кристаллической структуры LATP при избыточной термической обработке.

Морфологию порошковых предшественников LATP, полученных методом с использованием полимеризованных матриц, исследовали методом РЭМ (рис. 8а). Установлено, что прекурсоры частиц LATP, полученные при 600°C, обладают средним латеральным размером на уровне десятков нанометров. Дополнительное разбавление раствора неорганических реагентов в органической матрице с дальнейшей термической обработкой при 600°C позволяет снизить диаметр вплоть до 25 нм. Также стоит отметить, что получаемые частицы склонны к образованию агрегатов с размером ~ 100 нм в результате их высокой поверхностной энергии. Повышение температуры синтеза до 700°C способствует укрупнению частиц LATP, что особенно характерно для образцов, полученных при более высоком содержании прекурсоров LATP. Так, при $C(\text{Ti}^{4+}) = 0,4$ М и температуре термической обработки 700°C средний размер порошковых прекурсоров возрастает в $\sim 2,5$ раза в сравнении с теми же условиями при 600°C (от 50 до 120 нм). С другой стороны, для образцов, полученных при достаточно низкой концентрации прекурсоров $C(\text{Ti}^{4+}) \sim 0,04$ М в полимерной матрице, повышение температуры приводит к образованию пористой структуры в результате более высокой термической активности нанодисперсии, что способствует активации процессов спекания и образованию перешейков между частицами. Дальнейшее повышение температуры синтеза до 800°C приводит к возрастанию размера полученных частиц вплоть до 600 нм. При этом их микроструктура близка к морфологии зерен в керамике, что указывает на активное спекание частиц в процессе их синтеза.

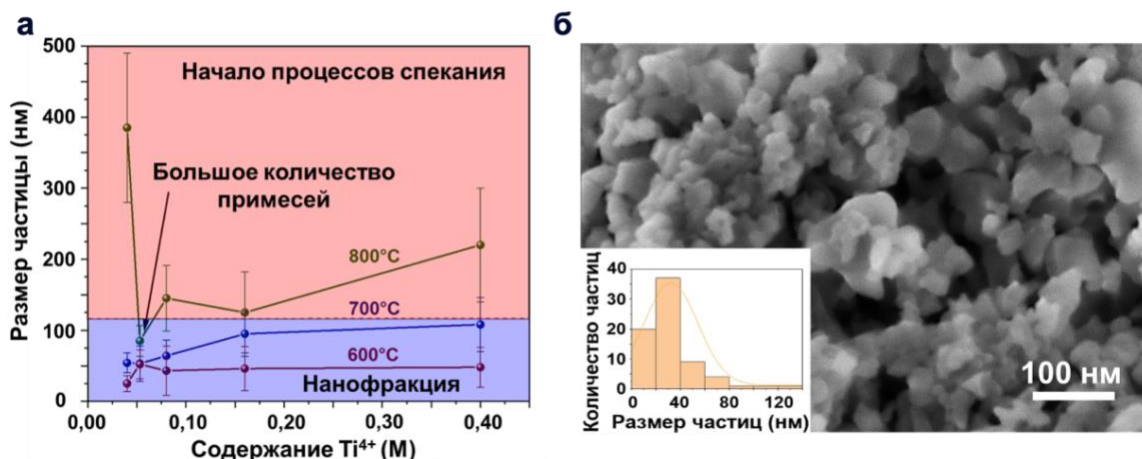


Рис. 8. Влияние температуры синтеза и содержания неорганических прекурсоров в матрице полимера на размер получаемых керамических предшественников: (а) графическое представление результатов анализа данных РЭМ, (б) типичное изображения РЭМ нанопорошков LATP.

Стоит отметить, что в литературе не представлен метод синтеза наночастиц LATP с размером менее 60 нм. Например, метод Печини, основанный на золь-гель технологии, и его различные модификации позволяют получать порошки LATP с диаметром на уровне 100 нм, метод соосаждения - около 200 нм, в то время как оптимизация представленной выше методики позволила получить частицы фазы $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON с контролируемым средним размером вплоть до 25 нм (рис. 8б) [5].

В главе «Подбор эффективных режимов спекания субмикронных частиц состава LATP» рассмотрены температурно - временные режимы обработки для получения твердофазных образцов электролитов состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с оптимизированной микроструктурой и высокими значениями ионной проводимости.

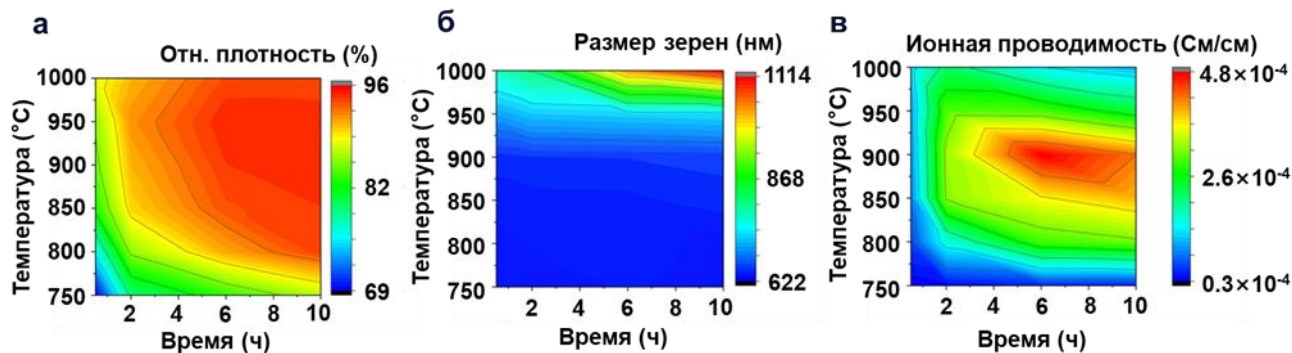


Рис. 9. Графическое изображение влияния условий спекания на (а) относительную плотность, (б) средний размер итоговых зерен, (в) двумерные параметрические карты проводимости ионов лития получаемой керамики LATP для образцов с размерами частиц 600 нм.

Установлено, что для таблеток, сформованных из порошка LATP с латеральным размером 600 нм и спеченных в течение 30 минут, характерно уплотнение с ростом температуры. Однако, в процессе спекания в течение 2, 6 и 10 ч относительная плотность имеет нелинейный характер изменения. Так, при термической обработке вплоть до 950°C наблюдается уплотнение керамики, в то время как дальнейшее повышение температуры (выше 950°C) приводит к обратному эффекту. В результате наиболее эффективное уплотнение (относительная плотность >94%) для порошкообразного предшественника со средним размером 600 нм LATP достигается при

температурах в диапазоне 850-950°C в течение 6-10 ч. Согласно результатам, представленным на рис. 9б, с повышением температуры и времени спекания средний размер зерен в сформованных образцах порошков субмикронного размера возрастает. Также стоит отметить, что в ряде случаев наблюдались процессы рекристаллизации и аномальный рост зерен. Так, на рис.10 представлены изображения РЭМ зерен, размер которых более чем на порядок величины превышает размер зерна при нормальном росте. При этом аномальный рост также сопровождается образованием пор и других дефектов (например, трещин, низко эффективного контакта зерен) в микроструктуре ТЭ за счет быстрого движения границы зерна, как следствие, ненаправленного роста зерен и неравномерного распределения напряжений в соседних зернах.

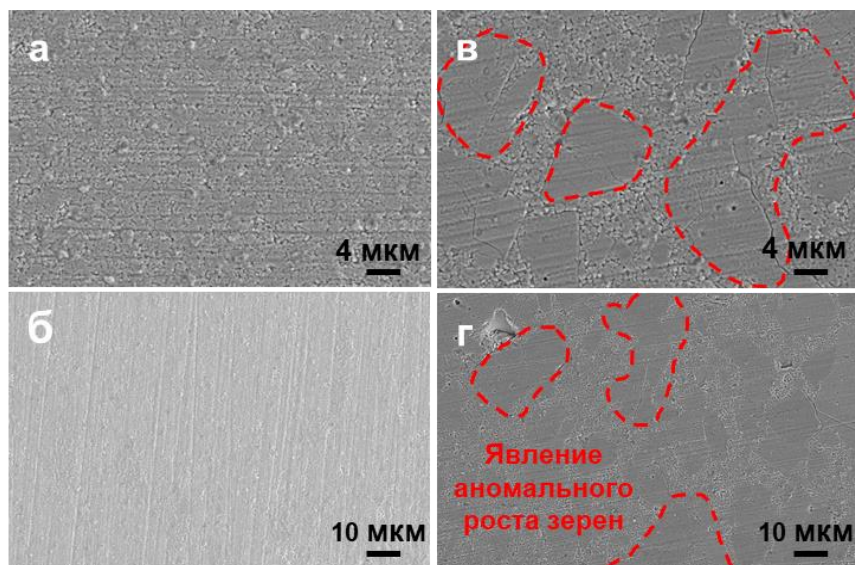


Рис. 10. Изображения РЭМ керамических образцов из порошка LATP с латеральным размером керамического предшественника 600 нм, спеченного при температурах (а, б) 850°C (нормальный рост), (в, г) 950°C (существенный вклад аномального роста) в течение 6 ч.

В силу указанных причин максимально возможное повышение температуры и времени спекания для эффективной консолидации керамики, не приводящее к процессам рекристаллизации и образования побочных фаз, является актуальной задачей для составов на основе фосфатов в результате их высокой термической активности в процессе уплотнения. На основании полученных данных о микроструктуре спеченных образцов оптимальными условиями являются: спекание порошков LATP со средним размером 600 нм при 900°C в течение 6 ч или при 850°C в течение 10 ч.

Для всех полученных в процессе спекания керамических электролитов ионная проводимость внутри зерна имеет близкие значения. Однако, условия спекания значительно влияют на зернограничную проводимость ионов лития, что можно объяснить улучшением контакта между зернами при оптимальных условиях спекания. Поэтому итоговая ионная проводимость керамики в большей части определяется изменениями в проводимости границ зерен. Так, термическая обработка при 900°C в течение 6 ч позволяет получить наибольшую ионную проводимость $(4,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ См/см.

В процессе спекания твердотельного электролита состава LATP вне зависимости от времени обработки наблюдается одинаковая тенденция изменения модуля упругости с ростом температуры. Так, вплоть до 1000-1100°C модуль упругости возрастает, достигая максимума, после чего незначительно снижается. Это можно объяснить снижением пористости в керамическом образце при повышении температуры вплоть до активации аномального роста зерен. Также стоит отметить, что модуль упругости для $AlPO_4$, как основной побочной фазы LATP по данным РФА, составляет 77 ГПа, что также является причиной падения механической

прочности при увеличении температуры спекания [6]. **В результате условия спекания при 900°C в течение 6 ч являются оптимальными для получения керамики из предшественника со средним размером около 600 нм с высокими механическими характеристиками, а также высокими значениями относительной плотности и ионной проводимости.**

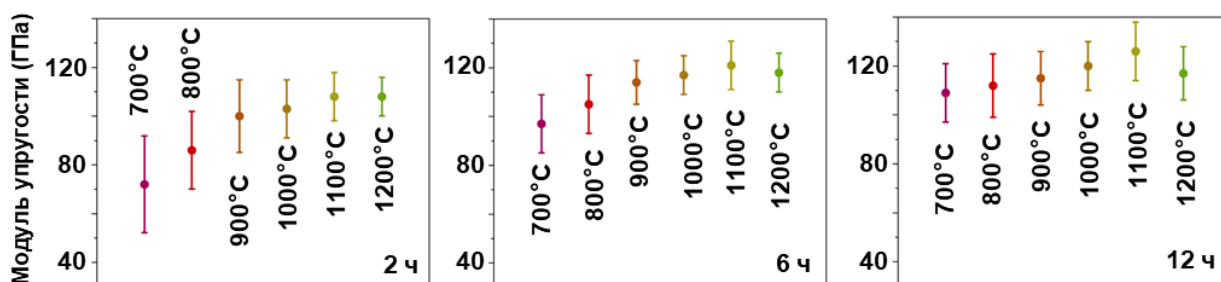


Рис. 11. Влияние параметров спекания (температуры 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200°C и времени 2, 6, 12ч) на модуль упругости для твердотельного электролита состава LATP, полученного из порошка со средним латеральным размером 600 нм.

В главе «Разработка эффективных методик получения высокоплотных керамических материалов состава $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ » представлены приемы улучшения функциональных свойств твердых электролитов за счет использования порошкообразных предшественников с бимодальным распределением частиц по размеру, а также аморфных (стеклообразных) компонентов.

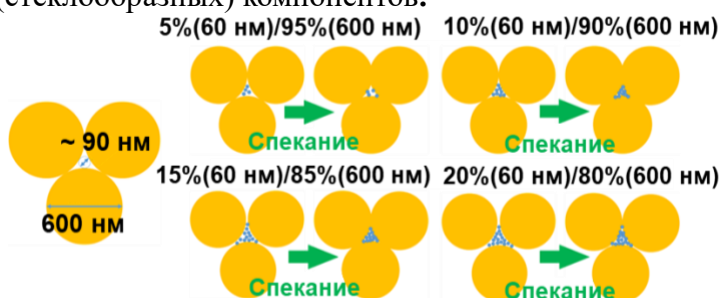


Рис. 12. Схематическое представление использования бимодального распределения частиц LATP по размеру для уплотнения керамического электролита.

Для повышения эксплуатационных характеристик твердотельного электролита предложено использовать смесь порошкообразных предшественников состава LATP с бимодальным распределением частиц по размеру. Для подбора оптимального состава синтезировали керамику с разным массовым отношением нано (~ 60 нм)- и субмикронных частиц (~ 600 нм) (Таблица. 1). Показано, что бимодальное распределение частиц по размеру способно положительно влиять не только на процесс спекания, но и на одноосное формование порошков, заполняя поры и дополнительно повышая плотность.

Таблица. 1. Плотность образцов с различным массовым содержанием нано (~ 60 нм)- и субмикронных частиц (~ 600 нм) после одноосного формования.

60 нм/600 нм образцы	0%/100%	5%/95%	10%/90%	15%/85%	20%/80%	100%/0%
Отн. плотность (%)	54,5±0,6	56,6±0,7	57,0±0,5	58,5±0,4	57,5±0,6	50,6±0,7

Так, введение небольшого количества наночастиц повышает относительную плотность таблетки с 54,5±0,6% (только субмикронная фракция) до 58,5±0,4% (15 масс.% нанодифракции). Однако, дальнейший рост содержания наночастиц приводит к обратному эффекту и снижает относительную плотность вплоть до 50,6±0,7% (100 масс.% нанодифракции). Данное явление может быть связано с образованием агломератов наночастиц в композите и их внутреннему

трению, что приводит к снижению относительной плотности спрессованных образцов.

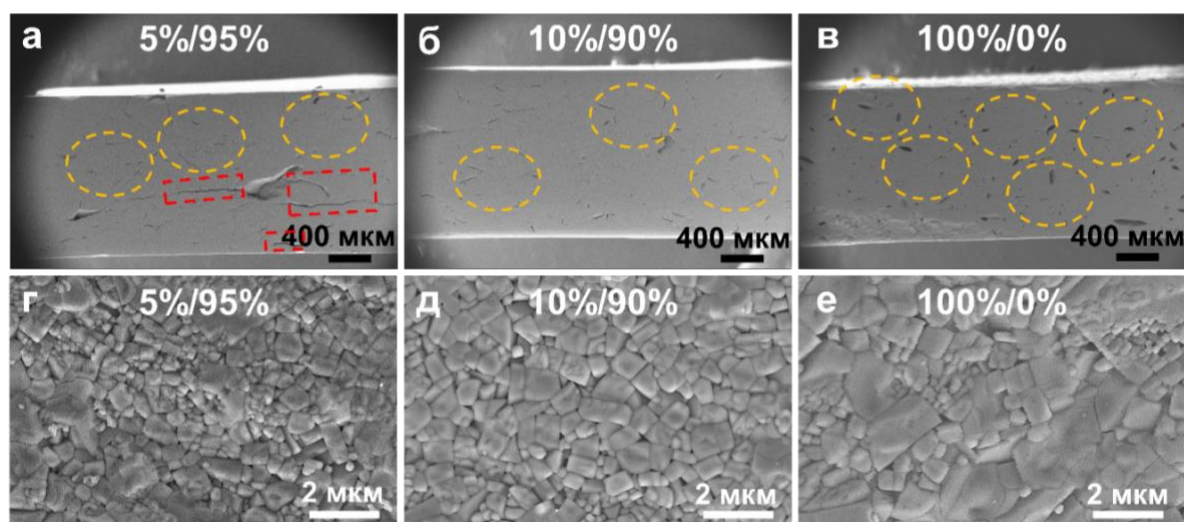


Рис. 13. Изображения РЭМ при (а-в) меньшем и (г-е) большем увеличении для ТЭ состава LATP с различным массовым отношением нано (~ 60 нм)- и субмикронных частиц (~ 600 нм), спеченных при 900°C в течении 6 ч.

Причиной образования микротрещин в твердотельных электролитах, представленных на РЭМ изображениях красными областями, является избыточное прессование. Данные дефекты остаются в микроструктуре керамики после ее спекания. Поры и дефекты, отмеченные желтыми областями, появляются в электролите уже в процессе спекания. При этом добавление нанопорошка в диапазоне от 5 до 15 масс.% к субмикронной фракции позволяет значительно снизить содержание в микроструктуре керамики как трещин, так и пор (рис. 13а-б). Согласно изображениям РЭМ при большем увеличении, содержание нанодисперсии LATP 5 масс.% недостаточно для эффективного уплотнения и заполнения пустот при спекании порошков субмикронного размера (рис. 13г). Также для данного образца наблюдается неравномерный рост зерен. Повышение содержания наночастиц до 10% позволяет получить зерна кубической формы с более однородным распределением по размеру (рис. 13д). При этом дальнейшее повышение количества наночастиц (15 и 20%), приводит к ухудшению уплотнения образцов за счет увеличения содержания пор, неоднородного распределения по размерам зерен, что может быть связано с рекристаллизацией агрегатов из наночастиц. Использование только нанодисперсии в качестве порошка, спеченного при 900°C в течение 6 ч, характеризуется большим количеством дефектов в микроструктуре электролита (рис. 13в), что обуславливается рекристаллизацией активных наноразмерных порошкообразных предшественников состава LATP. При этом керамика с использованием только субмикронных частиц после спекания демонстрирует начало формирования anomalно крупных зерен (рис. 10) и, как следствие, ухудшение относительной плотности. Важно отметить, что переход от одномодального распределения частиц $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ к бимодальному позволяет подавить anomalный рост зерен с размером более чем на порядок выше размера исходных предшественников. Образцы с 10% и 15% содержанием наночастиц обладают наибольшей относительной плотностью ($96\pm 1\%$ и $96,4\pm 0,3\%$, соответственно), что согласуется с выводами о содержании пор и трещин в микроструктуре по изображениям РЭМ сколов керамических электролитов. Результаты анализа микрофологии (рис. 13) коррелируют с рассчитанными величинами относительной плотности полученной керамики (Таблица. 2), а также результатами механических испытаний.

Также продемонстрировано, что переход от одномодального распределения частиц $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ к бимодальному с массовым отношением нано (60 нм)- и субмикронных частиц (600 нм) как 10:90 позволяет получить керамический твердый электролит с улучшенным значением модуля упругости (119 ± 9) ГПа по сравнению со значением модуля упругости (115 ± 11) ГПа керамики из порошкового прекурсора на основе субмикронных частиц (600 нм).

Таблица 2. Ионная проводимость (См/см) и относительная плотность (%) ТЭ состава LATP с различным массовым отношением нано (~ 60 нм)- и субмикронных частиц (~ 600 нм) при спекании при 900°C в течении 6 ч.

60 нм/600 нм	Проводимость в зерне (См/см)	Зернограничная проводимость (См/см)	Итоговая ионная проводимость (См/см)	Относительная плотность (%)
0%/100%	$(3,9 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(5,3 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(4,6 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	94 ± 1
5%/95%	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(5,5 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(4,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	93 ± 1
10%/90%	$(3,6 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(7,1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(5,9 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	96 ± 1
15%/85%	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(7,0 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(5,9 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	96,4 ± 0,3
20%/80%	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(6,4 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(5,4 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	95,8 ± 0,4
100%/0%	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	87,6 ± 0,3

Твердотельные электролиты состава LATP, полученные при спекании порошков с содержанием фракции наночастиц 10 и 15%, обладают наиболее высокой ионной проводимостью вплоть до $(5,9 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см и $(5,9 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ См/см, соответственно, в сравнении с образцами с другим содержанием наночастиц. При этом данные керамические образцы также имеют проводимость по ионам лития на 28-390% выше, чем электролиты, полученные спеканием только из субмикронных частиц ($(4,6 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ См/см) и нанопорошков ($(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см), соответственно (Таблица. 2). Снижение ионной проводимости с ростом содержания спекающей добавки (Таблица. 2) может быть связано с уменьшением содержания лития в кристаллической структуре в процессе его испарения и, как следствие, локальным образованием AlPO_4 в качестве вторичной фазы. Однако, зернограничная проводимость зависит в основном от относительной плотности образца и сегрегации примесей на границах зерен. В результате, ионная проводимость полученных образцов имеет немонотонную зависимость и достигает максимума при содержании 10 масс.% наночастиц, а минимальное значение наблюдается для керамики с одномодальным распределением нанопорошков.

Основной проблемой бимодальной системы частиц являются различия в оптимальных условиях спекания порошковых предшественников субмикронного и нано-размеров. При заданных параметрах термической обработки для стекла $13\text{Li}_2\text{O}-3\text{Al}_2\text{O}_3-34\text{TiO}_2-30\text{P}_2\text{O}_5$ характерны процессы расстеклования с последующей кристаллизацией в керамический материал состава LATP. Аморфная фаза состава LATP впервые предложена в качестве спекающей добавки для улучшения функциональных характеристик.

Таблица. 3. Плотность сформованных порошков с различным содержанием стекла в качестве спекающей добавки состава LATP.

Стекло/Порошок	0%/100%	1%/99%	3%/97%	5%/95%	10%/90%	15%/85%	20%/80%
Отн. плотность (%)	54,5 ± 0,6	55,9 ± 0,8	56,4 ± 0,5	57,4 ± 0,5	57,9 ± 0,4	55,3 ± 0,5	53,8 ± 0,9

При введении предварительно измельченного в шаровой мельнице стекла состава LATP в матрицу субмикронных частиц относительная плотность сформованных образцов повысилась с ~ 54,5 ± 0,6% (только порошки LATP со средним латеральным размером 600 нм) вплоть до ~ 57,9 ± 0,4% (5 масс.% стекла/95 масс.% субмикронных частиц LATP). Дальнейшее увеличение

спекающей добавки приводит к снижению относительной плотности до $\sim 53,8 \pm 0,9\%$ при 20% содержании стекла (Таблица. 3).

Согласно результатам РЭМ, введение до 5% стекла к субмикронным частицам позволяет снизить количество дефектов в микроструктуре керамики. Стоит отметить, что по данным дилатометрии в процессе термической обработки стекла происходит расстеклование, сопровождающееся уплотнением образца, с последующей кристаллизацией, которая приводит к увеличению объема и накоплению внутренних напряжений. Так, при содержании стекла 1%, данное явление концентрации напряжений оказывается незначительным на фоне процессов спекания и способствует консолидации керамики. Повышение содержания спекающей добавки до 3-5% способствует дальнейшему повышению эффективности уплотнения образцов. Дальнейшее увеличение содержания аморфной фазы приводит к ухудшению качества керамики ввиду появления областей высокой пористости микрометрового масштаба (10-20%), а также образованию крупных трещин (20%). При большем количестве аморфной фазы ($>10\%$) в смеси механические напряжения в результате фазового перехода из стекла в керамику приводят к образованию микротрещин и пустот и негативно влияют на величину относительной плотности ТЭ. Использование компоненты стекла LATP позволило предотвратить процесс аномального роста зерен, характерного для образцов состава LATP. Это может быть связано с заполнением фазой стекла межзеренного пространства в образце в процессе расстеклования аморфной фазы, что значительно замедляет массоперенос и, следовательно, рекристаллизацию зерен.

Таблица. 4. Относительная плотность и ионная проводимость ТЭ состава LATP, полученных спеканием порошков с различным содержанием стекла в качестве спекающей добавки при 900°C в течение 6 ч.

Стекло/Порошок	Итоговая ионная проводимость (См/см)	Относительная плотность (%)
0%/100%	$(4,6 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	94 ± 1
1%/99%	$(5,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$94,4 \pm 0,9$
3%/97%	$(5,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$94,9 \pm 0,5$
5%/95%	$(7,8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$95,1 \pm 0,3$
10%/90%	$(5,4 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$94,0 \pm 0,6$
15%/85%	$(4,3 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	93 ± 1
20%/80%	$(3,3 \pm 0,6) \times 10^{-4}$	92 ± 1

Так, наибольшей ионной проводимостью ($(7,8 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см) и относительной плотностью ($95,1 \pm 0,3\%$) обладает ТЭ, спеченный при введении 5 масс.% стекла при температуре 900°C в течение 6 ч.

Для разработки эффективных режимов консолидации керамических материалов состава LATP варьировали параметры спекания. Так, было проведено исследование процесса расстекловывания аморфной фазы в композите при различных термических обработках. По результатам дилатометрии для исходного стекла, максимальная степень усадки составляет 35% при 570°C . Дальнейшее повышение температуры до 590°C приводит к снижению данного значения, что можно объяснить началом процесса кристаллизации. Согласно данным, представленным на рис. 14б, для всех полученных композитных образцов, термически обработанных в диапазоне температур $560-590^\circ\text{C}$ в течение 6 ч, наблюдается уплотнение в сравнении с керамикой на основе оригинального порошка. При этом для образца без спекающей добавки относительная плотность возрастает незначительно, что можно объяснить десорбцией воды. После первой ступени термической обработки для проведения расстекловывания образцы подвергали второй ступени при 900°C в течение 6 ч для кристаллизации аморфной

фазы и максимального уплотнения керамики. Использование композитной смеси кристаллического и аморфного LATP приводит к улучшению усадки керамики в процессе термической обработки за счет заполнения пор стеклообразным прекурсором выше температуры его размягчения.

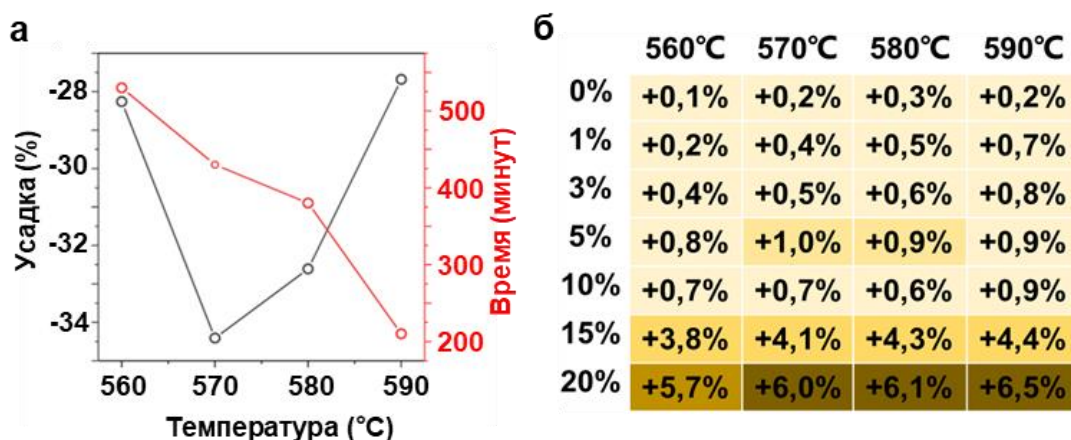


Рис. 14. (а) Зависимость степени и времени усадки для стекла состава $13\text{Li}_2\text{O}-3\text{Al}_2\text{O}_3-34\text{TiO}_2-30\text{P}_2\text{O}_5$ при различной температуре, полученная на основании данных дилатометрии; (б) Относительное изменение плотности таблеток из порошков с различным содержанием аморфной и кристаллической фазы состава LATP при варьировании температуры (560°C, 570°C, 580°C и 590°C) в течение 6 ч относительно спрессованного образца, состоящего только из кристаллического порошкообразного предшественника со средним латеральным размером 600 нм.

На основании анализа данных дилатометрии разработан новый двухступенчатый режим спекания, который положительно влияет на микроструктуру, а также величины итоговой ионной проводимости и плотности керамического электролита. Так, композиты с массовым содержанием стекла 5% после спекания с использованием двухступенчатого режима демонстрирует более высокую ионную проводимость $(8,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ См/см и высокую относительную плотность $(96,3 \pm 0,2\%)$. При этом по данным РЭМ изображений наблюдается та же тенденция, что и для композитов после традиционного одноступенчатого спекания.

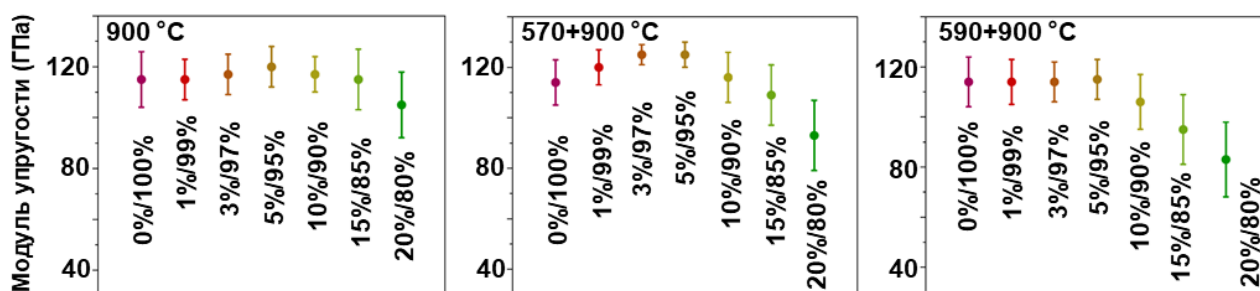


Рис. 15. Модуль упругости для твердотельных электролитов LATP, полученных из порошков с различным содержанием аморфной фазы (1, 3, 5, 10, 15 и 20%) при варьировании температуры предварительного нагрева (570°C и 590°C) в процессе двухстадийной методики спекания.

В соответствии с результатами механических измерений можно сделать вывод, что вне зависимости от температуры первой ступени нагрева с последующей термической обработкой наблюдается близкая тенденция изменения механических свойств при варьировании содержания аморфной фазы, то же наблюдается и для величины относительной плотности,

микроморфологии и ионной проводимости. Так, при небольшом количестве стекла характерно незначительное повышение модуля упругости, однако, дальнейшее добавление аморфного LATP приводит к обратному эффекту. При этом наибольшие значения соответствуют композитным керамическим образцам с 3-5% стекла в составе. При этом, модуль упругости для образца, полученного спеканием только кристаллического порошка, практически не зависит от температуры предварительного нагрева. Однако, при добавлении аморфной фазы условия первого этапа двухстадийного спекания оказывают значительное влияние на итоговые механические свойства. Использование двухстадийной методики спекания образцов с небольшим содержанием стекла (1, 3 и 5%) при нагреве на первом этапе при 570°C способствует значительному улучшению механической стабильности. Однако, повышение температуры первого этапа до 590°C оказывает обратный эффект. Также стоит отметить, что при больших содержаниях стекла в смеси (10, 15 и 20%) использование двухстадийного метода спекания вызывает значительное ухудшение механических характеристик вне зависимости от температуры предварительной обработки, что согласуется с результатами анализа микроструктуры по изображениям РЭМ. В результате оптимальными с точки зрения повышения модуля упругости являются условия двухстадийного спекания с предварительным нагреванием при 570°C для образцов с содержанием стекла 3-5%, что соответствует значениям (125±4) и (125±5) ГПа, соответственно. **В результате, использование стеклообразных предшественников состава $13Li_2O-3Al_2O_3-34TiO_2-30P_2O_5$ в совокупности с разработанной методикой спекания позволяет получать высокоэффективные твердотельные электролиты состава LATP.**

В главе «Получение керамических мембран состава LATP» представлены результаты формования керамических порошковых предшественников в виде тонких пленок со структурой NASICON с использованием пленочного литья.

Пленочное литье является перспективным подходом к масштабируемому производству тонких пленок керамических электролитов [7]. Многокомпонентная полимерная смесь с целевым порошкообразным предшественником состава $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ была распределена литьем с последующим фотоотверждением. Толщину мембраны контролировали с помощью настроек ракеля в диапазоне от 50 до 1000 мкм.

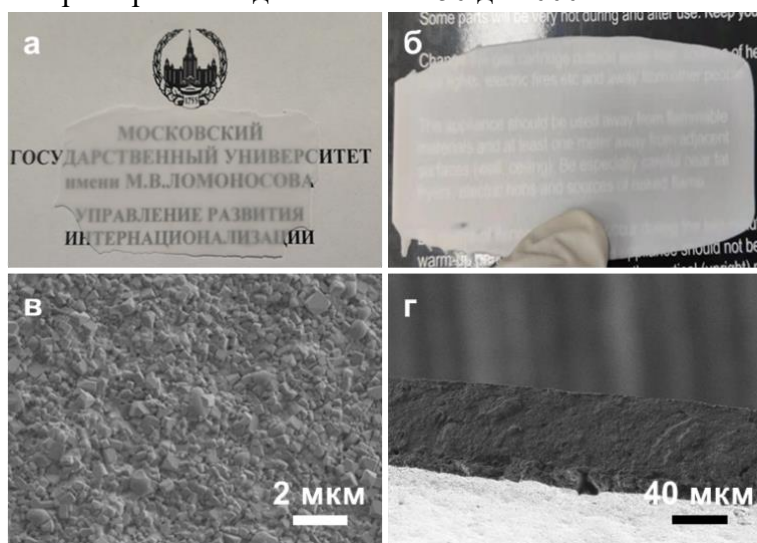


Рис. 16. Фотографии мембран LATP с толщиной (а) ~ 60 мкм и (б) ~ 200 мкм после спекания; (в-г) изображения РЭМ для характеристики микроморфологии мембран LATP, полученных пленочным литьем.

В результате спекания композитной мембраны был получен твердотельный электролит

состава LATP с толщиной около 60 мкм и латеральным размером 100×100 мм², что приближает по форм-фактору новый керамический электролит к коммерческим вариантам с жидкофазным электролитом и полипропиленовым сепаратором и открывает возможности масштабирования разработанной лабораторной методики в отношении твердотельных аккумуляторов. Согласно изображениям РЭМ, полученные керамические пленки характеризуются минимальным количеством дефектов и однородным распределением зерен по размеру. Появление в микроструктуре небольшого количества микропор можно объяснить наличием пузырьков воздуха в исходной полимерной смеси и как следствие, их сохранения после фотополимеризации. Поэтому величина относительной плотности полученных электролитов немного меньше по сравнению с величиной для таблеток того же гранулометрического состава и составила ~ 92-93%.

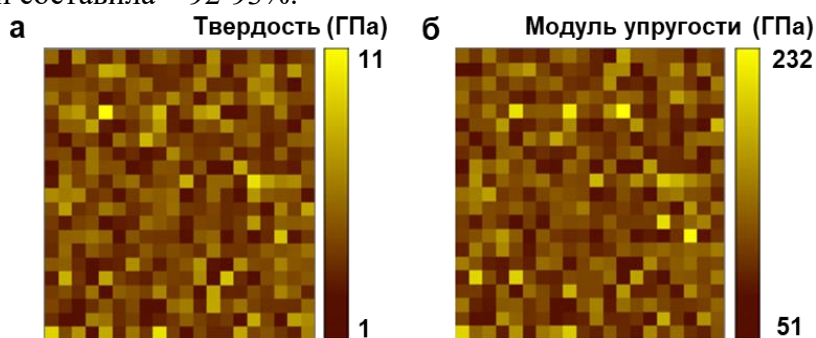


Рис. 17. Двумерные параметрические карты по величине (а) твердости и (б) модулю упругости в керамической пленке со структурой NASICON, полученной методом пленочного литья.

Исследованы механические характеристики мембран LATP с толщиной ~ 60 мкм. Сетка уколов на поле 80×80 мкм с шагом 4 мкм. Отличие распределения значений твердости и модуля упругости от нормального указывает на наличие шероховатости и ее влияние на результаты измерений. В результате были достигнуты средние значения твердости $4,6 \pm 1,6$ ГПа, модуля упругости 114 ± 31 ГПа и трещиностойкости $3,2 \pm 1,0$ МПа \cdot м^{0.5}.

В главе «Электрохимическое тестирование ячеек с использованием в качестве электролита полученных керамических материалов состава LATP» представлены результаты по установлению взаимосвязи между рядом параметров получения керамики и электрохимическими характеристиками образцов.

Перед электрохимическим тестированием для защиты поверхности ТЭ состава LATP от контакта с металлическим литием ввиду химической нестабильности ТЭ со структурой NASICON по отношению к литию на керамические материалы наносили с помощью магнетронного напыления слой Pt толщиной 30 нм. Электрохимические данные для симметричной ячейки Li||LATP||Li с твердотельным электролитом, полученным в процессе спекания наночастиц в качестве прекурсора, свидетельствуют о наличии увеличивающегося в процессе циклирования перенапряжения при переосаждении лития. Это явление можно объяснить наличием большого числа дефектов (трещин, пор) в микроструктуре керамики, повышающих площадь непокрытого платиной электролита. В местах прямого контакта металлического лития и LATP идет побочная реакция восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} . Также содержание пор и трещин является причиной снижения механических характеристик керамики и ускоряет процесс разрушения электролита в процессе роста литиевых протрузий. Согласно данным циклического тестирования, представленным на рис. 18а и г, образцы керамики, полученные из смеси наночастиц и частиц субмикронного размера в соотношениях 5/95 и 20/80 на первых циклах демонстрируют достаточно низкое перенапряжение (190,2 мВ и 208,5 мВ,

соответственно).

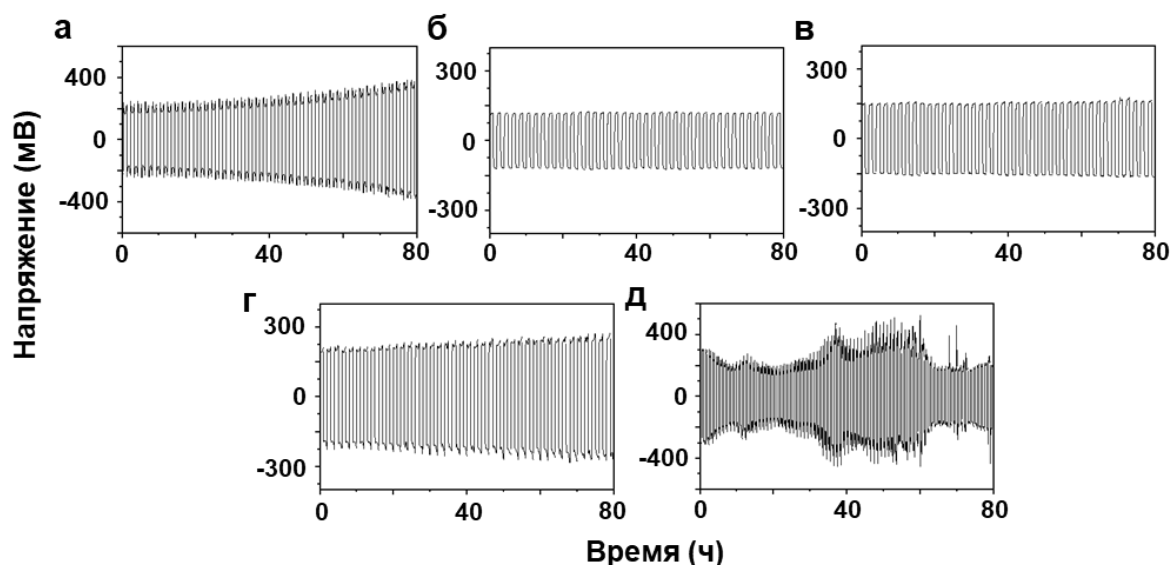


Рис. 18. Результаты электрохимического циклического тестирования симметричных ячеек Li||LATP||Li для керамики, полученной из порошкообразных предшественников с бимодальным распределением частиц по размеру при (а) 5%, (б) 10%, (в) 15%, (г) 20% и (д) 100% содержании нанодисперсии. В процессе измерений плотность тока составляла $0,1 \text{ мА/см}^2$ при периоде пересадки лития в течение 1 часа при 25°C .

Результаты стабильного тестирования коррелирует с представленными выше высокими значениями относительной плотности и ионной проводимости. Однако, в процессе тестирования литиевые протрузии постепенно могут разрушать интерфейс на границе электрод/твердый электролит и распространяться в областях с меньшей механической стабильностью (поры и трещины). Поэтому для данных образцов наблюдается монотонный рост перенапряжения в процессе пересадки лития. В тоже время для электролитов, полученных из порошков с 10 и 15% содержанием наночастиц, характерно самое стабильное значение перенапряжения при циклировании симметричных ячеек Li||LATP||Li (рис. 18б и в). При этом наименьшее значение $121,2 \text{ мВ}$ достигается при использовании 10% нанодисперсии. В результате можно сделать вывод, что повышение ионной проводимости и плотности керамических твердотельных электролитов способствует их высокой стабильности и наименьшим величинам перенапряжений в процессе тестирования в электрохимических системах.

Согласно представленным данным, симметричные ячейки Li||LATP||Li с керамическим электролитом, содержащим 5% аморфной фазы, демонстрируют наилучшую стабильность в течение 300 ч. Кроме того, образцы с содержанием стеклообразных компонентов 1, 3 и 10% также характеризуются достаточно длительным периодом стабильности электрохимических параметров (240, 260 и 200 ч, соответственно). Полученные результаты указывают на значимость высоких величин относительной плотности и ионной проводимости керамики с точки зрения стабильности при электрохимическом циклировании. Также были исследованы прототипы аккумуляторов Li||LATP||NCM111 при скорости разряда/заряда $0,1 \text{ мА/см}^2$ в диапазоне напряжений 3,0-4,2 В. В результате образец керамики LATP, полученный двухстадийным спеканием порошков с 5% содержанием аморфной фазы, показывает высокую стабильность в ходе 100 электрохимических циклов с сохранением удельной емкости на уровне

79,1% (100,3 мА·ч/г).

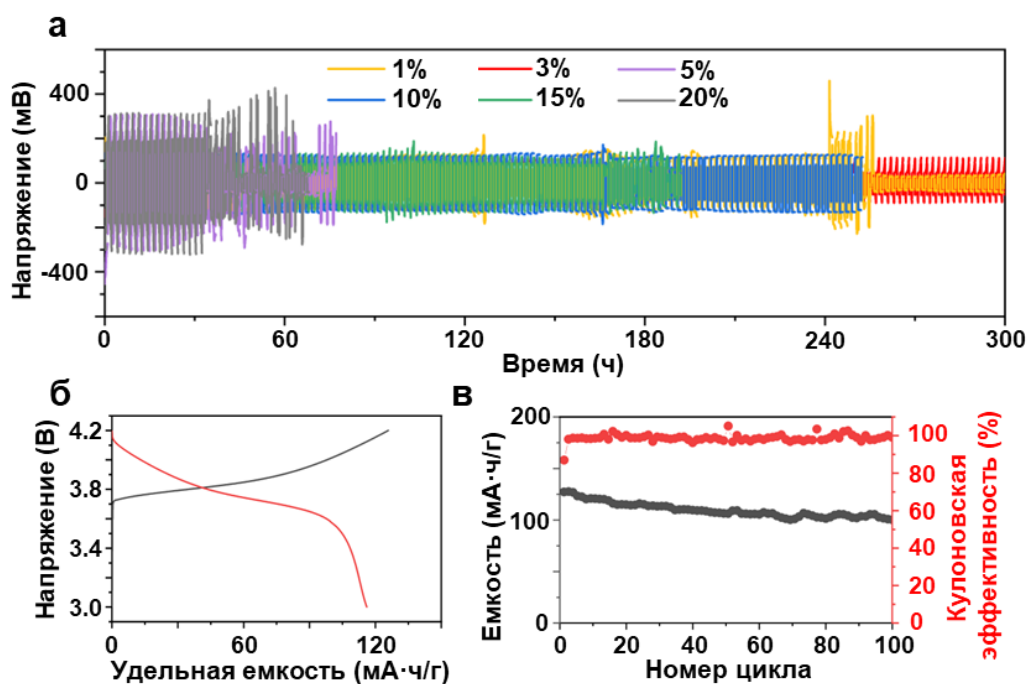


Рис. 19. (а) Результаты тестирования симметричных ячеек Li||LATP||Li для твердотельных электролитов, полученных при двухстадийном спекании композитного материала с различным массовым содержанием стекла относительно керамического прекурсора; (б-в) Результаты электрохимического тестирования ячеек Li||LATP||NCM111 с керамическим электролитом LATP, спеченном двухстадийным методом из порошков с 5% аморфной фазы. В процессе измерений плотность тока составляла 0,1 мА/см².

Таким образом, разработка эффективных подходов к получению твердых электролитов с высокими механическими характеристиками, относительной плотностью и ионной проводимостью позволяет нивелировать негативные последствия роста протрузий лития. Прототипы твердотельных источников тока с использованием полученных твердых электролитов демонстрируют улучшенные удельные характеристики за счет снижения толщины твердого электролита.

Выводы

1. Установлено в ходе моделирования методом фазового поля и визуализации процессов формирования литиевых протрузий в твердом электролите, что при общей фиксированной пористости наличие большого количества пор меньшего диаметра ускоряет процесс разрушения электролита в процессе роста литиевых протрузий. Выявлено, что высокие величины энергии зернограничного разрушения подавляют распространение литиевых протрузий в твердом электролите, а фактор размера зерен вносит меньший вклад.
2. Разработан оригинальный вариант синтеза с использованием полимеризованных матриц частиц $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON. Установлено, что концентрация реагентов, а также температура процесса являются основными факторами, позволяющими добиться контролируемого среднего размера частиц в диапазоне от 25 до 600 нм. Твердофазный метод позволяет получить частицы $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ с заданным средним размером в диапазоне от 300 до 2400 нм. Определены оптимальные условия спекания

- полученных порошков, включающие спекание при 800 и 900°C в течение 6ч, соответственно.
3. Продемонстрировано, что переход от одномодального распределения частиц $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ к бимодальному в порошкообразном предшественнике с 10 масс. % нано (~ 60 нм)- и 90 масс.% субмикронных частиц (~ 600 нм) позволяет получить керамический твердый электролит с улучшенными значениями относительной плотности $96\pm 1\%$, ионной проводимости $(5,9\pm 0,2)\times 10^{-4}$ См/см и модулем упругости 119 ± 9 ГПа по сравнению со значениями относительной плотности $94\pm 1\%$, ионной проводимости $(4,8\pm 0,5)\times 10^{-4}$ См/см и модулем упругости 114 ± 9 ГПа керамики из порошкового прекурсора без добавок наночастиц.
 4. Предложен метод получения керамического твердого электролита, использующий композиты на основе кристаллической и стеклообразной фаз состава $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. Указанный подход позволяет избежать процесса аномального роста зерен в процессе спекания и улучшить функциональные свойства твердого электролита, в том числе повысить ионную проводимость до $(7,8\pm 0,2)\times 10^{-4}$ См/см, относительную плотность до $95,1\pm 0,3\%$ и модуль упругости до 120 ± 8 ГПа. Оптимальное массовое соотношение кристаллической и стеклообразной фаз составляет 95%:5%. На основании данных дилатометрии разработан двухступенчатый режим спекания (570°C, 6ч; 900°C, 6ч) композитов на основе $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, который позволяет достичь максимальных значений проводимости $(8\pm 0,2)\times 10^{-4}$ См/см, относительной плотности $96,3\pm 0,2\%$ и модуля упругости 125 ± 5 ГПа.
 5. Разработан подход к формованию синтезированных порошков в виде тонких мембран толщиной от 60 до 250 мкм. Подход основан на тонкопленочном литье фотоотверждаемой многокомпонентной полимерной смеси, содержащей целевой порошкообразный предшественник состава $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ с последующей 2х ступенчатой термической обработкой для удаления полимерных компонент и консолидации керамики. Предлагаемая концепция позволяет собирать действующие прототипы твердотельных источников тока с улучшенными удельными характеристиками за счет снижения толщины твердого электролита.
 6. Показано, что твердые электролиты как с бимодальным распределением частиц, так и керамика, полученная с использованием стеклообразных компонентов, демонстрируют высокую стабильность при электрохимическом циклировании симметричных ячеек $\text{Li}||\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3||\text{Li}$. Величина перенапряжения коррелирует с ионной проводимостью и относительной плотностью и составляет 121 мВ для электролита с бимодальным распределением частиц, а для керамики с использованием прекурсора на основе стеклообразных компонентов до 100 мВ, соответственно. Прототип аккумулятора с анодом на основе Li и катодом NCM111 с использованием разработанного электролита состава $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ продемонстрировал высокие эксплуатационные характеристики: высокую циклическую стабильность в ходе 100 циклов с сохранением удельной емкости на уровне 79,1% (100,3 мА·ч/г) при скорости разряда/заряда 0,1 мА/см² в диапазоне напряжений 3,0-4,2 В.

Цитируемая литература

1. Famprakis, T., Canepa, P., Dawson, J. A., Islam, M. S., & Masquelier, C. (2019). Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries. *Nature materials*, 18(12), 1278-1291.

2. Behrou, R., & Maute, K. (2017). Numerical modeling of damage evolution phenomenon in solid-state lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(12), A2573.
3. Tu, Q., Barroso-Luque, L., Shi, T., & Ceder, G. (2020). Electrodeposition and mechanical stability at lithium-solid electrolyte interface during plating in solid-state batteries. *Cell Reports Physical Science*, 1(7).
4. Musienko, A., & Cailletaud, G. (2009). Simulation of inter-and transgranular crack propagation in polycrystalline aggregates due to stress corrosion cracking. *Acta materialia*, 57(13), 3840-3855.
5. DeWees, R., & Wang, H. (2019). Synthesis and properties of NaSICON-type LATP and LAGP solid electrolytes. *ChemSusChem*, 12(16), 3713-3725.
6. Yan, G., Yu, S., Yang, W., Li, X., Tempel, H., Kungl, H., ... & Malzbender, J. (2019). Anisotropy of the mechanical properties of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte material. *Journal of power sources*, 437, 226940.
7. Jiang, Z., Wang, S., Chen, X., Yang, W., Yao, X., Hu, X., ... & Wang, H. (2020). Tape-casting $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ ceramic electrolyte films permit high energy density of lithium-metal batteries. *Advanced Materials*, 32(6), 1906221.

Основные публикации по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. **Xu, X.**, Kirianova, A. V., Evdokimov, P. V., Liu, Y., Jiao, X., Volkov, V. S., Goodilin, E. A., Veselova, I. A., Putlayev, V. I., Kapitanova, O. O. $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ceramic electrolyte fabricated from bimodal powder precursor // *Journal of the European Ceramic Society*. 2023. 43(14). p.6170-6179. Импакт-фактор – 6.364(WoS), доля участия – 60%.
2. **Xu, X.**, Jiao, X., Kapitanova, O. O., Wang, J., Volkov, V. S., Liu, Y., Xiong, S. Diffusion limited current density: a watershed in electrodeposition of lithium metal anode // *Advanced Energy Materials*. 2022. 12(19). Импакт-фактор – 29.368(WoS), доля участия – 60%.
3. **Xu, X.**, Evdokimov, P. V., Volkov, V. S., Xiong, S., Jiao, X., Kapitanova, O. O., Liu, Y. Internal failure coupled with interfacial disintegration of solid-state electrolyte induced by the electrodeposition of lithium metal under defected interface // *Energy Storage Materials*. 2022. 57. p.421-428. Импакт-фактор – 20.831(WoS), доля участия – 60%.
4. Liu, Y., **Xu, X.**, Kapitanova, O. O., Evdokimov, P. V., Song, Z., Matic, A., Xiong, S. Electro - chemo - mechanical modeling of artificial solid electrolyte interphase to enable uniform electrodeposition of lithium metal anodes // *Advanced Energy Materials*. 2022. 12(9). Импакт-фактор – 29.368(WoS), доля участия – 30%.
5. Jiang, H., **Xu, X.**, Guo, Q., Wang, H., Zheng, J., Zhu, Y., Jiang, H., Kapitanova, O. O., Volkov, V. S., Wang, J., Chen, Y., Wang, Y., Han, Y., Zheng, C., Xie, K., Xiong, S., Liu, Y., Jiao, X. Electro-chemo-mechanical design of polymer matrix in composited $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode endows solid-state batteries with superior performance // *Journal of Energy Chemistry*. 2023. 78. p.277-282. Импакт-фактор – 13.100(WoS), доля участия – 30%.

Благодарность

Автор выражает искреннюю благодарность научно-преподавательскому составу химического факультета и факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, за бесценный опыт, полученный во время обучения и выполнения научной работы на факультете, а также автор выражает глубокую благодарность стипендиальному фонду Китайской Народной Республики - the China Scholarship Council - за финансовую поддержку во время обучения в аспирантуре.

Автор благодарит к.х.н. **Капитанову О.О.** за научное руководство и чл.-корр., д.х.н. **Е.А.Гудилина** за обсуждение экспериментов и научных результатов.

Автор искренне признателен сотрудникам группы биоматериалов лаборатории неорганического материаловедения химического факультета, в частности, доц., к.х.н. **Путляеву В.И.** и в.н.с., к.х.н. **Евдокимову П.В.** за плодотворное сотрудничество, ценные рекомендации и обсуждение работы по синтезу и характеристике керамических материалов.

Автор выражает глубокую благодарность проф., д.х.н. **Веселовой И.А.** за возможность выполнять работу в лаборатории биоаналитических методов и оптических сенсорных систем химического факультета.

Автор особо благодарен сотрудникам группы под руководством prof. **Song Zhongxiao** Сианьского университета Цзяотун (Китай) и группы под руководством prof. **Matic Alexander**, в частности, Dr. **Xiong Shizhao**, Dr. **Wang Yongjing**, Dr. **Liu Yangyang**, Dr. **Jiao Xingxing** за плодотворное сотрудничество, ценные рекомендации и обсуждение работы по моделированию методом фазового поля.

Автор благодарит за помощь в проведении исследований образцов методом АСМ - проф., д.ф.-м.н. **Галлямова М.О.**, РФА - **Филиппову Т.В.**, электрохимическое тестирование - к. ф.-м.н. **Кривченко В.А.**, РЭМ - к.х.н. **Зимбовского Д.С.**, измерения механических свойств - асп. **Wang Xuayang**, за вклад в экспериментальную работу в области синтеза керамических материалов - студентов **Кирьянову А.В.** (синтез с использованием полимеризованных матриц), **Яковлева И.И.** (твердофазный синтез) и **Zhou Diancheng** (синтез композитной системы с использованием стеклообразной компоненты).

Автор выражает глубокую благодарность оппонентам д.х.н. **Альмяшевой О.В.**, д.ф.-м.н. **Сорокину П.Б.** и к.х.н. **Соколову П.С.** за ценные замечания во время рецензирования диссертационной работы.

Автор благодарит всех членов комиссии за внимание к работе.

Искреннюю благодарность автор выражает семье и друзьям за бесценную помощь и моральную поддержку.