

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

VILMA VENCKUTĖ

Li<sup>+</sup> KIETŲJŲ ELEKTROLITŲ KRISTALINIŲ STRUKTŪRŲ, ELEMENTINĖS  
SUDĖTIES IR JONŲ PERNAŠOS YPATUMŲ TYRIMAS

Daktaro disertacijos santrauka

Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

Vilnius 2015

Disertacija rengta 2011 – 2015 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas - prof. habil. dr. Antanas Feliksas Orliukas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija ginama jungtinėje VU ir FTMC Medžiagų inžinerijos krypties taryboje:

Pirmininkas – prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilnius universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Nariai:

doc. dr. Bonifacas Vengalis (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių fizikos institutas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

doc. dr. Robertas Grigalaitis (Vilnius universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

habil. dr. Evaldas Tornau (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

dr. Janis Kleperis (Latvijos universiteto Kietojo kūno fizikos institutas, Latvija, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties tarybos posėdyje 2015 m. rugsėjo mėn. 22 d. 15:00 val. Fizikos fakulteto 815 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 9-III, LT-10222 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2015 m. rugpjūčio mėn. 22 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius).

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

VILMA VENCKUTĖ

INVESTIGATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE, ELEMENTAL  
COMPOSITION AND PECULIARITIES OF IONIC TRANSPORT IN  $\text{Li}^+$  SOLID  
ELECTROLYTES

Summary of doctoral dissertation

Technological Sciences, Materials Engineering (08T)

Vilnius 2015

The dissertation was prepared at Vilnius University in 2011 – 2015.

Academic supervisor - prof. habil. dr. Antanas Feliksas Orliukas (Vilnius University, technological sciences, materials engineering - 08T).

The dissertation will be defended at joint scientific council of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology:

Chairman - prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilnius University, technological sciences, materials engineering - 08T);

Members:

doc. dr. Bonifacas Vengalis (Center for Physical Sciences and Technologies, technological sciences, materials engineering - 08T);

doc. dr. Robertas Grigalaitis (Vilnius University, technological sciences, materials engineering - 08T);

habil. dr. Evaldas Tornau (Center for Physical Sciences and Technologies, physical sciences, physics – 02P);

dr. Janis Kleperis (University of Latvia, Latvia, physical sciences, physics – 02P).

The dissertation will be defended at public meeting of joint scientific council of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technologies on 22<sup>nd</sup> September 2015 at 15.00 in auditorium 815, Faculty of Physics, Vilnius University.

Address: Saulėtekio av. 9, III bld., LT-10222, Vilnius, Lithuania.

The summary of doctoral dissertation was distributed on 22<sup>nd</sup> August 2015.

The dissertation is available at the libraries of VU, CPST and at website: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius).

## 1. Įvadas

Kietieji elektrolitai yra medžiagos, kurios dėl savo struktūrinių ypatumų, pasižymi aukštu joniniu laidumu. Kietieji elektrolitai dar vadinami superjoniniais laidininkais. Elektros srovės pernašoje gali dalyvauti įvairūs jonai, tokie kaip  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{V}_o^{\bullet\bullet}$  ir kt. Kietieji elektrolitai gali būti taikomi kuro gardelėse, jutikliuose, akumuliatoriuose.

Šiame darbe buvo tiriamos medžiagos, kurios gali būti taikomos ličio jonų akumuliatoriuose. Pagrindinės ličio akumulatoriaus dalys yra katodas, anodas ir kietasis elektrolitas. Ličio akumuliatoriuose taikomos funkcinės medžiagos turi pasižymėti netik tam tikromis elektrocheminėmis savybėmis, stabilumu, bet ir turėti tinkamas elektrines savybes. Kietieji elektrolitai turi būti ličio superjonikai, o tuo tarpu anodas ir katodas turi pasižymėti mišriu elektroniniu – joniniu laidumu. Akumulatoriaus veikimui taip pat reikalingos didelės elektrinio laidumo vertės. Todėl labai svarbu rasti medžiagas, kurios pasižymėtų dideliu joniniu arba mišriu elektroniniu – joniniu laidumais ir ištirti jų elektrines savybes. Superjoninių junginių elektrinis laidis gali būti padidintas keičiant vienus metalų jonus kitais. Yra žinoma, kad elektroninio laidumo vertės gali būti padidintos sumaišant joninius laidininkus su kitomis medžiagomis, kurios pasižymi aukštomis elektroninio laidumo vertėmis (pvz. anglimi).

Medžiagų tyrimai kompleksinės pilnutinės varžos spektroskopija gali duoti naudingos informacijos apie jų savybes. Kietųjų elektrolitų elektrinis laidumas keliant temperatūrą paprastai kinta pagal Arenijaus dėsnį. Kai medžiagoje vyksta fazinis virsmas ar išsitvarkymas elementariojoje gardelėje (pvz., keičiasi  $\text{Li}^+$  užimamų padėčių kristalinėje gardelėje užimtumo koeficientai), virsmo temperatūroje yra stebimos elektrinio laidumo aktyvacijos energijos anomalijos (pokyčiai).

Šiame darbe tyrimams buvo sintetintos kelios grupės junginių. Pirmoji junginių grupė, tai NASICON-tipo junginiai, kurie ličio akumulatoriams svarbūs kaip kietieji elektrolitai.  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  bendrojo ir kristalitinio laidumų vertės atitinkamai yra  $2.5 \cdot 10^{-6}$  ir  $6.3 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  [1]. Siekiant padidinti šio junginio laidumo vertes, buvo paruošti modifikuoti NASICON-tipo junginiai:  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,2; 0,5$ ),  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3; y = 0,1; 0,2$ ),  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3$  ir  $y = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ ). Taip pat buvo paruoštos Li akumulatoriams skirtos elektrodinės medžiagos. Pastaruoju metu pirofosfatai sulaukia vis daugiau dėmesio kaip galimos ličio akumuliatorių katodinės medžiagos [2]. Šiame darbe buvo susintetinti  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0; 0,1$ ) ir iki šiol nesintetinti  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0; 0,06; 0,1; 0,2$ ) pirofosfatai. Taip pat buvo susintetintos  $\text{LiFePO}_4$  ir  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  katodinės medžiagos, turinčios olivino struktūrą. Špinelio struktūrą turintis  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  yra gerai žinoma anodinė medžiaga. Siekiant padidinti jos elektroninio laidumo sandą, Ti gali būti keičiamas įvairiais metalų jonais. Šiame darbe buvo sintetinti  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Li}_4\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Nb}, \text{Ta}; x = 0; 0,05$ ) junginiai. Keramikų elektrinės savybės buvo ištirtos kompleksinės pilnutinės varžos spektroskopija 10 Hz – 3 GHz dažnių diapazone bei 300 – 780 K temperatūrų intervale. Šiems tyrimams buvo panaudoti dviejų ir keturių elektrodų metodai. Keramikų mikrostruktūra ir elementinė sudėtis buvo ištirta SEM/EDX. Paruoštų keramikų paviršiai buvo ištirti Rentgeno spindulių fotolektronų spektroskopija (XPS). Junginių kristalinės struktūros buvo ištirtos XRD metodu.

## 1.1. Disertacijos tikslas ir uždaviniai

Disertacijos **tikslas** buvo paruošti  $\text{Li}^+$  kietųjų elektrolitų miltelius ir keramikas bei ištirti jų kristalinės struktūros, elementinės sudėties ir elektrinio laidumo sąryšius.

### Pagrindiniai disertacijos uždaviniai:

- 1) Susintetinti  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{A}_x\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiFePO}_4$  ir  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$

junginių, su skirtingais stechiometrijos parametrais x ir y, miltelius bei iš jų pagaminti keramikas.

- 2) Ištirti pagamintų keramikų kristalines struktūras ir mikrostruktūrą.
- 3) Ištirti keramikų paviršius Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija.
- 4) Ištirti pagamintų ličio kietųjų elektrolitų keramikų elektrines savybes pilnutinės varžos spektroskopijos metodu 10 Hz – 3 GHz dažnių diapazone bei 300 - 780 K temperatūrų intervale.

## 1.2. Mokslinis naujumas

- 1) Pirmą kartą kietųjų fazių reakcijų metodu buvo susintetinti  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,06; 0,1; 0,2$ ) junginiai ir buvo ištirta jų kristalinės struktūros priklausomybė nuo stechiometrijos faktoriaus x.
- 2) Pirmą kartą XPS metodu buvo nustatyta, kad  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{A}_x\text{O}_{12}$  keramikų paviršiuose titanas yra trivalentis ir keturvalentis.
- 3) Pirmą kartą NASICON, špinelio, olivino struktūros ir pirofosfatinių medžiagų elektrinės savybės buvo ištirtos (10 -  $3 \cdot 10^9$ ) Hz dažnių diapazone ir 300 – 780 K temperatūrų intervale.
- 4) Pirmą kartą buvo ištirta dalinio  $\text{P}^{5+}$  keitimo  $\text{Nb}^{5+}$  ličio titano fosfate įtaka struktūriniams parametrams ir elektrinėms savybėms.

## 1.3. Ginamieji teiginiai

- 1) Keičiant stechiometrijos faktorių x ir y vertes  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ir  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  junginiuose kristalinė simetrija nesikeičia, bet kinta gardelės parametrai.
- 2)  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ir  $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{A}_x\text{O}_{12}$  keramikų paviršiuose titanas yra trivalentis ir keturvalentis.

- 3) 520 – 580 K temperatūrų intervale aptiktos  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,06; 0,1; 0,2$ ) ir  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0; 0,1$ ) junginių bendrojo laidumo aktyvacijos energijos anomalijos, kurios gali būti susietos su elementariosios gardelės išsitvarkymu.
- 4) Keičiantis stochiometrijos faktorių  $x$  ir  $y$  vertėms  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_x\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ir  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  junginiuose, keičiasi jų bendrojo ir kristalitinio laidumų vertės bei jų aktyvacijos energijos.

#### 1.4. Praktinė svarba

Šiame darbe buvo susintetinta ir ištirta keletas naujų ličiui laidžių medžiagų. Tirtos NASICON tipo medžiagos gali būti pritaikytos kaip kietieji elektrolitai ličio akumulatoriuose, bei pirofosfatai ir olivino struktūrą turinčios medžiagos gali būti taikomos kaip katodai. Tirtos špinelio struktūros medžiagos gali būti pritaikytos kaip ličio akumuliatorių anodai.

#### 1.5. Autorės indėlis

Disertacijos autorė sukepino keramikas, paruošė bandinius kompleksinės pilnutinės varžos spektroskopijos ir Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos matavimams bei atliko kompleksinės pilnutinės varžos spektroskopijos tyrimus. Ji taip pat analizavo rezultatus bei rengė daugumos straipsnių rankraščius. Autorė rengė pranešimus konferencijoms bei apie pusę jų pristatė pati.

Dalis rezultatų buvo gauta bendradarbiaujant su autoriais iš kitų institucijų. Pirofosfatai, NASICON-tipo struktūros medžiagos ir  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  buvo susintetinti Rygos technikos universiteto Neorganinės chemijos institute (Latvijoje).  $\text{Li}_4\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{12}$  ir  $\text{LiFePO}_4$  buvo susintetinti Nacionalinio Cheng Kungo universiteto Medžiagų mokslo ir inžinerijos fakultete (Taivane). Keramikų mikrostruktūra ir elementinė sudėtis buvo ištirta Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių fizikos institute (Lietuvoje). Keramikų paviršiaus analizė Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopu buvo atlikta Vilniaus universiteto Taikomųjų mokslų institute



(Lietuvoje). Junginių kristalinės struktūros buvo ištirtos Rentgeno spindulių difrakcijos metodu Lietuvos energetikos instituto Vandensilio technologijų centre (Lietuva) ir Rygos technikos universiteto Neorganinės chemijos institute (Latvijoje).

## 1.6. Tyrimų rezultatų publikavimas

### Mokslinių straipsnių disertacijos tema sąrašas

- A1. V. Venckutė, J. Banytė, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, T. Šalkus, A. Kežionis, E. Kazakevičius, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A.F. Orliukas, *Preparation, structure and electrical properties of  $Li_{1+4x}Ti_{2-x}Nb_yP_{3-y}O_{12}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ;  $y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) ceramics*, Lithuanian Journal of Physics 50 (2010) 435-443.
- A2. A.F. Orliukas, T. Šalkus, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, V. Venckutė, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Lukauskas, *Structure and broadband impedance spectroscopy of  $Li_{1.3}Al_yY_{x-y}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  ( $x = 0.3$ ;  $y = 0.1, 0.2$ ) solid electrolyte ceramics*, Solid State Ionics 225 (2012) 620-625.
- A3. A.F. Orliukas, V. Venckutė, J. Miškinis, V. Kazlauskienė, D. Petrulionis, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, T. Žukauskas, A. Maneikis, A. Kežionis, *X-ray photoelectron and broadband impedance spectroscopy of  $Li_{1+4x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  solid electrolyte ceramics*, Lithuanian Journal of Physics 53 (2013) 244-254.
- A4. A.F. Orliukas, K.-Z. Fung, V. Venckutė, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Maneikis, T. Šalkus, A. Kežionis, *SEM/EDX, XPS and impedance spectroscopy of  $LiFePO_4$  and  $LiFePO_4/C$  ceramics*, Lithuanian Journal of Physics 54 (2014) 106-113.
- A5. V. Venckutė, J. Miškinis, V. Kazlauskienė, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Maneikis, M. Lelis, A. Kežionis, A.F. Orliukas, *XRD, XPS, SEM/EDX and broadband impedance spectroscopy study of pyrophosphate ( $LiFeP_2O_7$  and  $Li_{0.9}Fe_{0.9}Ti_{0.1}P_2O_7$ ) ceramics*, Phase Transitions 87 (2014) 438-451.

- A6. V. Venckutė, P. Dobrovolskis, T. Šalkus, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, K.-Z. Fung, A.F. Orliukas, *Preparation and characterization of solid electrolytes based on  $TiP_2O_7$  pyrophosphate*, *Ferroelectrics* 479 (2015) 101-109.
- A7. A.F. Orliukas, K.-Z. Fung, V. Venckutė, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, M. Lelis, *Structure, surface and broadband impedance spectroscopy of  $Li_4Ti_5O_{12}$  based ceramics Nb and Ta*, *Solid State Ionics* 271 (2015) 34-41.

### **Mokslinių straipsnių susijusiomis temomis sąrašas**

- A8. A.F. Orliukas, T. Šalkus, A. Kežionis, V. Venckutė, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, G. Laukaitis, J. Dudonis, *XPS and impedance spectroscopy of some oxygen vacancy conducting solid electrolyte ceramics*, *Solid State Ionics* 188 (2011) 36-40.
- A9. A.F. Orliukas, T. Šalkus, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, O. Bohnke, V. Venckutė, M. Lelis, *Structure and electrical properties of  $Li_{3-x}Sc_{2-x}Zr_x(PO_4)_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) ceramics*, *Ferroelectrics* 418 (2011) 34-44.
- A10. A.F. Orliukas, O. Bohnke, A. Kežionis, S. Kazlauskas, V. Venckutė, D. Petrulionis, T. Žukauskas, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, V. Kunigėlis, *Broadband impedance spectroscopy of some  $Li^+$  and  $V_O^{\bullet\bullet}$  conducting solid electrolyte ceramics*, *Advanced Electromagnetics* 1 (2012) 70-75.
- A11. E. Kazakevičius, T. Šalkus, A. Selskis, A. Selskienė, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, J. Miškinis, V. Kazlauskienė, V. Venckutė, A. Kežionis, A.F. Orliukas, *Preparation and characterization of  $Li_{1+x}Al_ySc_{x-y}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  ( $x = 0.3, y = 0.1, 0.15, 0.2$ ) ceramics*, *Solid State Ionics* 188 (2011) 73-77.
- A12. A.F. Orliukas, E. Kazakevičius, J. Reklaitis, R. Davidonis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, D. Baltrūnas, V. Venckutė, T. Šalkus, A. Kežionis, *XRD, impedance, and Mossbauer spectroscopy study of the  $Li_3Fe_2(PO_4)_3+Fe_2O_3$  composite for Li ion batteries*, *Ionics* 21 (2015) 2127-2136.

### **Rezultatų skelbimas mokslinėse konferencijose ir seminaruose**

- C1. V. Venckutė, T. Šalkus, A. Kežionis, E. Kežionis, E. Kazakevičius, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A.F. Orliukas, *Structure and electrical properties of  $Li_{1.3}Al_{0.3-y}Y_yTi_{1.7}(P_2O_7)_{2.25}$  ( $y = 0.15, 0.1, 0.2$ ) pyrophosphate in the broadband frequency range*, 39-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija, October 6-8, 2011, Vilnius, Lithuania
- C2. V. Venckutė, D. Petrulionis, T. Žukauskas, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Kežionis, A.F. Orliukas, *Structure and electrical properties of  $Li_{3-4x}Ti_{1.5+x}(PO_4)_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) compounds in microwave region*, 39-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija, October 6-8, 2011, Vilnius, Lithuania
- C3. T. Šalkus, D. Petrulionis, T. Žukauskas, S. Kazlauskas, V. Venckutė, V. Kunigėlis, A. Kežionis, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A.F. Orliukas, *Preparation and investigation of ceramic electrodes for fuel cells*, 39-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija, October 6-8, 2011, Vilnius, Lithuania
- C4. A. Orliukas, O. Bohnke, A. Kežionis, S. Kazlauskas, V. Venckutė, D. Petrulionis, T. Žukauskas, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, V. Kunigėlis, *Broadband impedance spectroscopy of some  $Li^+$  and  $V_0^{••}$  conducting solid electrolytes*, Advanced Electromagnetic Symposium AES 2012, April 16-19, Paris, France
- C5. V. Venckute, T. Šalkus, A. Kežionis, A.F. Orliukas, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, *Preparation and characterization of  $Li_{1-x}Fe_{1-x}Ti_xP_2O_7$  (where  $x = 0, 0.1$ ) diphosphate ceramics*, 10<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport ISSFIT10, 2012 July 1-4, Chernogolovka, Russia
- C6. A.F. Orliukas, V. Venckutė, J. Miškinis, V. Kazlauskienė, D. Petrulionis, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, T. Žukauskas, A. Kežionis, *XPS and broadband impedance spectroscopy of  $Li_{1+4x}Ti_{2-x}(PO_4)_3$  (where  $x = 0.2, 0.3, 0.4$ )*, 10<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport ISSFIT10, 2012 July 1-4, Chernogolovka, Russia
- C7. A.F. Orliukas, O. Bohnke, M. Barre, V. Venckute, T. Šalkus, D. Petrulionis, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, J. Miškinis, V. Kazlauskienė, *XPS*

- and broadband impedance spectroscopy of some Li-ion conducting solid electrolyte ceramics*, 2<sup>nd</sup> NANOLICOM seminar, 2012 October 15-17
- C8. V. Venckutė, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, T. Šalkus, A. Kežionis, A.F. Orliukas, *Preparation and characterization of  $Li_{4x}Ti_{1-x}(P_2O_7)$  ( $x = 0.06, 0.1, 0.2$ ) ceramics*, 2<sup>nd</sup> NANOLICOM seminar, 2012 October 15-17
- C9. A.F. Orliukas, K.-Z. Fung, V. Venckutė, T. Šalkus, D. Petrulionis, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, J. Miškinis, V. Kazlauskienė, A. Maneikis, *Surface, Compositions and Electrical Properties of Some Li-ion Conducting Solid Electrolyte Ceramics*, 2012 The First International Workshop on Advanced Li Batteries for Scientific Cooperation between Latvia, Lithuania and Taiwan, 2012 November 8.
- C10. P. Dobrovolskis, V. Venckutė, Electrical properties of  $Li_{4x}Ti_{1-x}P_2O_7$  ( $x=0.06, 0.1$ ) compound ceramics, Open Readings 2013, Vilnius March 20-22
- C11. A.F. Orliukas, K.-Z. Fung, V. Venckutė, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Maneikis, T. Šalkus, A. Kežionis, *SEM/EDX, XPS and impedance spectroscopy of  $LiFePO_4$  ceramics*, The 19th International Conference on Solid State Ionics, June 2-7, 2013, Kyoto, Japan
- C12. V. Venckutė, T. Šalkus, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Kežionis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, M. Lelis, A. Maneikis, A.F. Orliukas, *Synthesis, structure and broadband impedance spectroscopy of  $Li_{4x}Ti_{1-x}P_2O_7$  ( $x=0, 0.06, 0.1, 0.2$ ) ceramics*, The 19th International Conference on Solid State Ionics, June 2-7, 2013, Kyoto, Japan
- C13. V. Venckutė, K.-Z.Fung, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Maneikis, T. Šalkus, A.Kežionis, A.F. Orliukas,  *$LiFePO_4$  keramikų gamyba, XRD, SEM/EDX tyrimai bei XPS ir impedanso spektroskopija*, 40-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija, 2013, June 10-12, Vilnius, Lithuania
- C14. V. Venckutė, J. Miškinis, V. Kazlauskienė, T. Šalkus, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Maneikis, M. Lelis, A.Kežionis, A.F. Orliukas, *Pirofosfatų ( $LiFeP_2O_7$  ir  $Li_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}P_2O_7$ ) keramikų XRD, XPS, SEM/EDX ir impedanso spektroskopijos*

- tyrimai*, 40-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija, 2013, June 10-12, Vilnius, Lithuania
- C15. P. Dobrovolskis, V. Venckutė, V. Jasulaitienė, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Maneikis, M. Lelis, T. Šalkus, A. Kežionis, A.F. Orliukas, *Li laidžiųjų pirofosfatų XRD, SEM/EDX, XPS ir jų elektrinės savybės*, 40-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija, 2013 June 10-12, Vilnius, Lithuania
- C16. D. Baltrūnas, A.F. Orliukas, J. Reklaitis, R. Davidonis, V. Venckutė, *Kai kurių superjonikų tyrimas  $^{57}\text{Fe}$  Mesbauerio efektu*, 40-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos Konferencija, 2013 June 10-12, Vilnius, Lithuania
- C17. V. Venckutė, K.-Z. Fung, M. Lelis, A. Maneikis, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Kežionis, A.F. Orliukas, *XRD, SEM/EDX, XPS and electrical properties investigation of Nb, Ta doped and pure lithium titanate*, 15th International Conference-School Advanced Materials and Technologies, 2013, August 27-31, Palanga, Lithuania
- C18. A. Kežionis, S. Kazlauskas, D. Petrulionis, V. Venckutė, T. Šalkus, E. Kazakevičius, A. Orliukas, *Broadband impedance spectrometry at high temperatures*, Workshop “Superionic Materials for Advanced Applications”, 2013, October 20-23, Vilnius, Lithuania
- C19. A.F. Orliukas, K.-Z. Fung, G. Bajars, V. Venckutė, A. Kežionis, T. Šalkus, E. Kazakevičius, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Maneikis, M. Lelis, *Preparation and characterization of  $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{A}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.05$ ;  $A = \text{Nb, Ta}$ ) ceramics*, Workshop “Superionic Materials for Advanced Applications”, 2013, October 20-23, Vilnius, Lithuania
- C20. V. Venckutė, M. Lelis, A. Dindune, V. Kazlauskienė, A. Maneikis, Z. Kanepe, J. Ronis, J. Miškinis, T. Šalkus, A. Kežionis, A.F. Orliukas, *Anomalous behaviour of structural and electrical properties of  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  and  $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$  pyrophosphates*, Workshop “Superionic Materials for Advanced Applications”, 2013, October 20-23, Vilnius, Lithuania

- C21. V. Venckutė, A.F. Orliukas, K.-Z. Fung, *Synthesis and characterization of  $Li_{1.3}Al_{0.15}Y_{0.15}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  solid electrolyte*, 16<sup>th</sup> International Conference – School Advanced Materials And Technologies 2014, August 27-31, Palanga, Lithuania
- C22. A.F. Orliukas, K.-Z. Fung, V. Venckutė, *Structure, surface and broadband impedance spectroscopy of  $Li_4Ti_{5-x}A_xO_{12}$  ( $x = 0, 0.05, A = Nb, Ta$ ) ceramics*, 11<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, June 25-29, 2014, Gdansk-Sobieszewo, Poland
- C23. V. Venckutė, A. Dindune, V. Kazlauskienė, M. Lelis, V. Jasulaitienė, A. Kežionis, A.F. Orliukas, *Synthesis and investigation of  $Li_{4x}Ti_{1-x}P_2O_7$  pyrophosphates*, 11<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, June 25-29, 2014, Gdansk-Sobieszewo, Poland
- C24. V. Venckutė, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, A. Maneikis, M. Lelis, V. Jasulaitienė, P. Dobrovolskis, T. Šalkus, A. Kažionis, A.F. Orliukas, *Preparation and characterization of solid electrolytes based on  $TiP_2O_7$  pyrophosphate*, Conference on Application of Polar Dielectrics 2014, July 7-11, 2014, Vilnius, Lithuania
- C25. A. Dindune, D. Valdniece, Z. Kanepe, J. Ronis, V. Venckute, A.F. Orliukas,  *$Li_{1-x}Fe_{1-x}Ti_xP_2O_7$  ( $x=0, 0.1$ ) - attractive cathode materials for lithium secondary batteries*, Institute of Solid State Physics University of Latvia - Abstracts of the 30<sup>th</sup> scientific Conference, February 19-21, 2014, Riga, Latvia

## 1.7. Disertacijos struktūra

Disertacija yra sudaryta iš penkių skyrių. Joje yra 133 puslapiai, 17 lentelių, 81 paveikslas ir 96 literatūros nuorodos.

**Pirmasis skyrius** yra disertacijos įvadas, kuriame supažindinama su disertacijos svarba, jos tikslu ir uždaviniais, moksliniu gautų rezultatų naujumu bei ginamaisiais teiginiais. Taip pat pateikiami disertacijos tema parengtų publikacijų, bei kitų disertacijos rengimo metu publikuotų straipsnių bei tezių, skelbtų įvairiose nacionalinėse ir tarptautinėse

konferencijose bei seminaruose, sąrašai. **Antrame skyriuje** yra apžvelgiama esama literatūra apie NASICON, olivino, špinelio struktūrų medžiagas bei pirofosfatus. **Trečiajame skyriuje** aprašomi eksperimentiniai metodai, naudoti rengiant disertaciją. **Ketvirtame skyriuje** pateikiami bei aptariami doktorantūros metu gauti rezultatai, o **penktame skyriuje** pateikiamos disertacijos išvados.

## 2. Disertacijos santrauka

### 1.8. Eksperimentiniai metodai

Struktūriniam medžiagų tyrimams buvo naudojamas Bruker D8 Advance Rentgeno spindulių difraktometras. Rentgenogramų analizė atlikta naudojant TOPAS v. 4.1 ir SCANIX v. 2.16 (matpol) programinius paketus.

Keramikų paviršiai buvo ištirti LAS-3000 (ISA-Riber) Rentgeno spindulių spektrometru. Tyrimams buvo naudojama Mg  $K\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV) arba Al  $K\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) spinduliuotės. Prieš matavimus bandiniai vieną dieną laikomi paruošiamojoje kameroje, kurioje palaikomas  $1.6 \cdot 10^{-6}$  Pa slėgis. Eksperimento metu matavimų kameroje yra palaikomas  $1.3 \cdot 10^{-8}$  Pa slėgis. Rentgeno spindulių spektrų analizė atliekama su XPSPEAK 41 programine įranga. Siekiant išvengti ryšio energijų poslinkių dėl bandinių įsielektrinimo, visi spektrai pastumiami taip, kad C 1s anglies smailės maksimumas sutaptų su 284,6 eV ryšio energija.

Keramikų paviršiai taip pat buvo ištirti TM3000-Hitachi įrenginiu, kuris įgalina atlikti paviršių tyrimus skenuojančiu elektroniniu mikroskopu bei Rentgeno spindulių spektroskopijos metodu.

Elektrinių savybių tyrimai buvo atlikti pilnutinės varžos spektroskopijos metodu plačiame dažnių diapazone (10 Hz – 3 GHz) bei 300 – 780 K temperatūrų intervale. Kad tyrimai būtų atlikti tokiame plačiame dažnių diapazone, buvo naudojami du pilnutinės varžos spektrometrai. Aukštuose dažniuose (0,3-3000 MHz) veikiančio spektrometro

pagrindas yra Agilent E5062A grandinių analizatorius. Bandinio laikiklis yra koaksialinė linija sudaryta iš platina padengto  $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$  (mulito) vamzdelio ir vidinės šerdies su tarpeliu bandiniui. Šiuo spektrometru galima atlikti matavimus 300 – 1200 K temperatūrų intervale. Plačiau su šiuo pilnutinės varžos spektrometru galima susipažinti [3]. Žemadažniai matavimai ( $10 - 2 \cdot 10^6$  Hz) buvo atlikti pilnutinės varžos spektrometru, veikiančiu voltmetro-ampermetro principu. Šiuo spektrometru matavimus galima atlikti dviejų ir keturių elektrodų metodais 300 – 800 K temperatūrų intervale. Šis spektrometras išsamiai aprašomas [4].

### 1.9. Medžiagų sintetinimas ir keramikų gamyba

Tirtų medžiagų milteliai buvo susintetinti kietųjų fazių reakcijų metodu. Visos šiam metodui naudojamos pradinės medžiagos yra kietos fazės. Pradinės medžiagos sumaišomos ir malamos etanolyje. Kad būtų užtikrinta jog sureaguos visos pradinės medžiagos, yra naudojama keletas malimo ir kaitinimo ciklų. Kaitinama santykinai aukštesiose temperatūrose, kurios kaikioms medžiagoms paskutinio kaitinimo ciklo metu siekė 1420 K.

Gauti milteliai buvo supresuoti į tabletes 150 – 300 MPa slėgiu. Keramikos buvo kepintos ore. Miltelių presavimo slėgiai, keramikų kepinimo temperatūros bei trukmės ir gautų keramikų santykiniai tankiai pateikti 1 lentelėje.

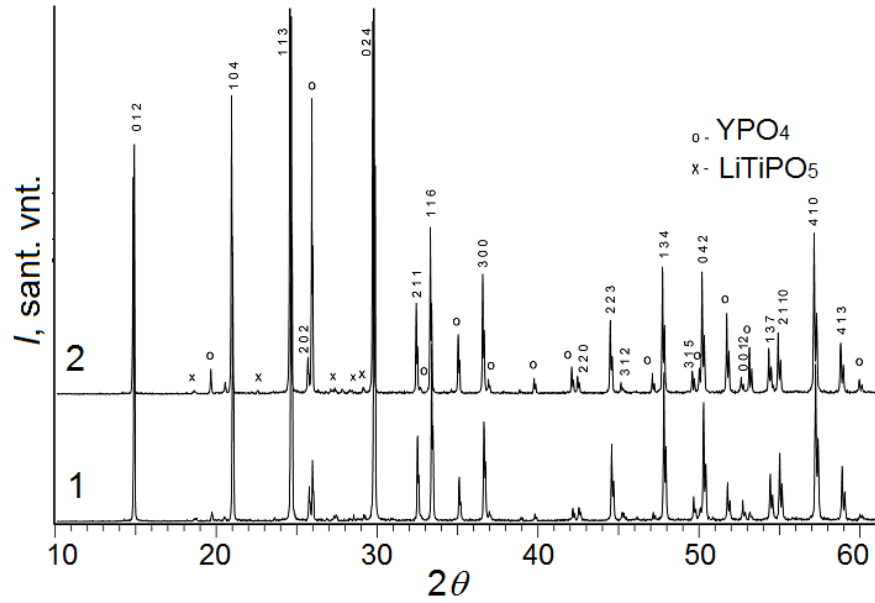
### 1.10. Ličio kietųjų elektrolitų struktūrinės savybės

1 paveiksle parodytos  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3; y = 0,1; 0,2$ ) miltelių rentgenogramos. Milteliuose buvo aptikti nedideli  $\text{LiTiPO}_5$  ir  $\text{YPO}_4$  priemaišų kiekiai (iki 1,5%). Kambario temperatūroje  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3; y = 0,1; 0,2$ ) junginiai pasižymi romboedrine simetrija ( $R\bar{3}c$  erdvinė grupė).  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3; y = 0,1; 0,2$ ) junginyje didinant  $\text{Y}^{3+}$ , kuris dalinai keičia  $\text{Al}^{3+}$  jame, kiekį, didėja gardelės parametrai ir teorinio tankio vertės (žr. 2 pav.). Šis didėjimas gali būti nulemtas skirtingų  $\text{Y}^{3+}$  ( $1,04 \text{ \AA}$  [5]) ir  $\text{Al}^{3+}$  ( $0,675 \text{ \AA}$  [5]) jonų radiusų. Kita vertus,  $\text{LiTiPO}_5$  ir  $\text{YPO}_4$  priemaišos taip pat gali įtakoti anksčiau minėtus parametrus.

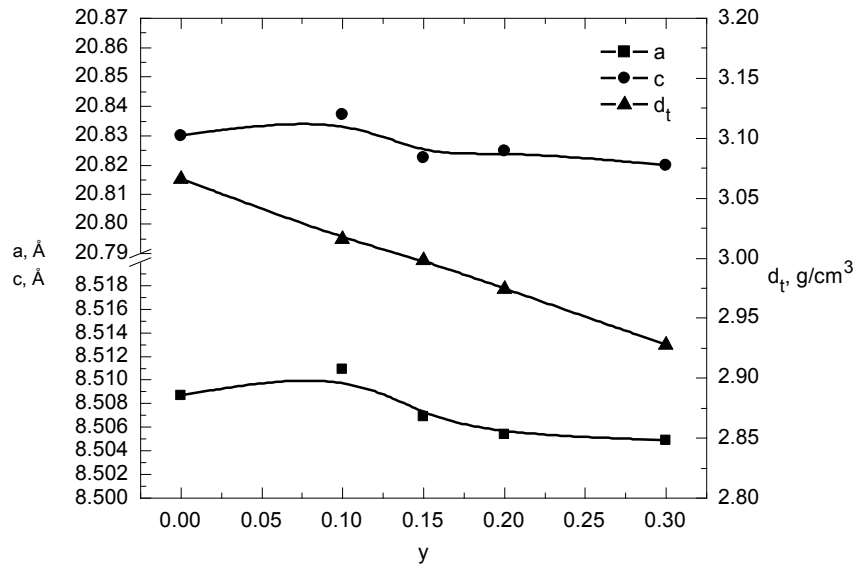


1 Lentelė Keramikų gamybos sąlygos ir santykiniai keramikų tankiai.

Junginys	Slėgis $P$ , MPa	Kepinimo temperatūra $T_s$ , K	Kepinimo trukmė $t_s$ , h	Santykinis tankis $d_r$ , %
$\text{Li}_{1,8}\text{Ti}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$	300	1363	1	95
$\text{Li}_3\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	300	923	1	81
$\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_{1,9}\text{P}_3\text{O}_{12}$	300	1343	1	
$\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_{1,9}\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{2,9}\text{O}_{12}$	300	1223	1	
$\text{Li}_{1,8}\text{Ti}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{P}_{2,8}\text{O}_{12}$	300	1223	1	
$\text{Li}_{2,2}\text{Ti}_{1,7}\text{Nb}_{0,3}\text{P}_{2,7}\text{O}_{12}$	300	1223	1	
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	300	1373	1	
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	300	1373	1	
$\text{LiFePO}_4$	300	1073	10	85.8
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$	300	1073 (Ar)	1	73.7
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	150	1173	10	79
$\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{12}$	150	1173	10	86
$\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{12}$	150	1173	10	83
$\text{LiFeP}_2\text{O}_7$	300	1173	2	73
$\text{Li}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{P}_2\text{O}_7$	300	1173	2	71
$\text{TiP}_2\text{O}_7$	150	1460	3	92
$\text{Li}_{0,24}\text{Ti}_{0,94}\text{P}_2\text{O}_7$	150	1370	1	
$\text{Li}_{0,4}\text{Ti}_{0,9}\text{P}_2\text{O}_7$	150	1270	1	
$\text{Li}_{0,8}\text{Ti}_{0,8}\text{P}_2\text{O}_7$	150	1170	1	

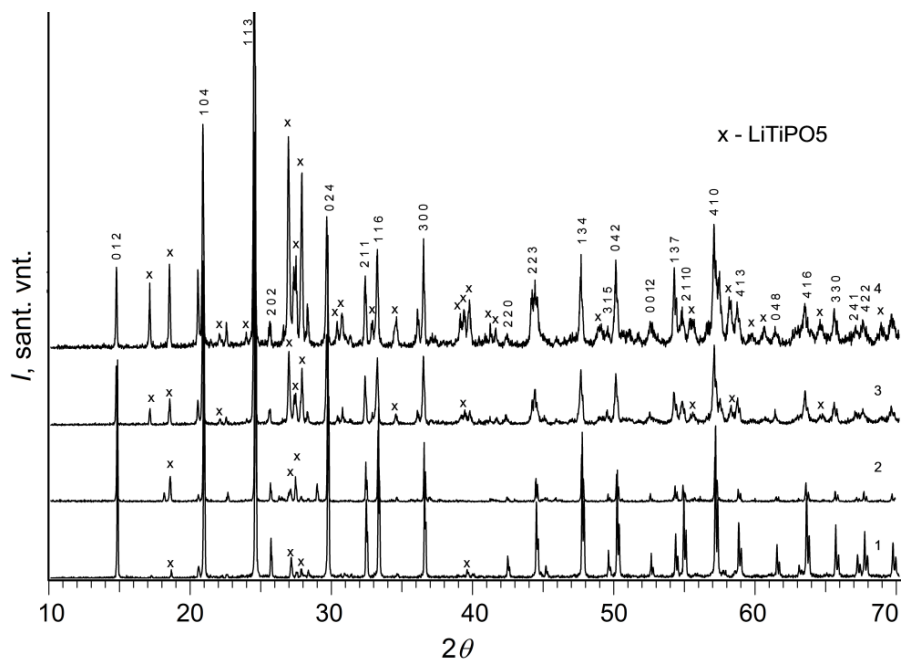


1 pav.  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3$ ;  $y = 0,1$ ;  $0,2$ ) Rentgeno difraktogramos kambario temperatūroje (1 -  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ; 2 -  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ).



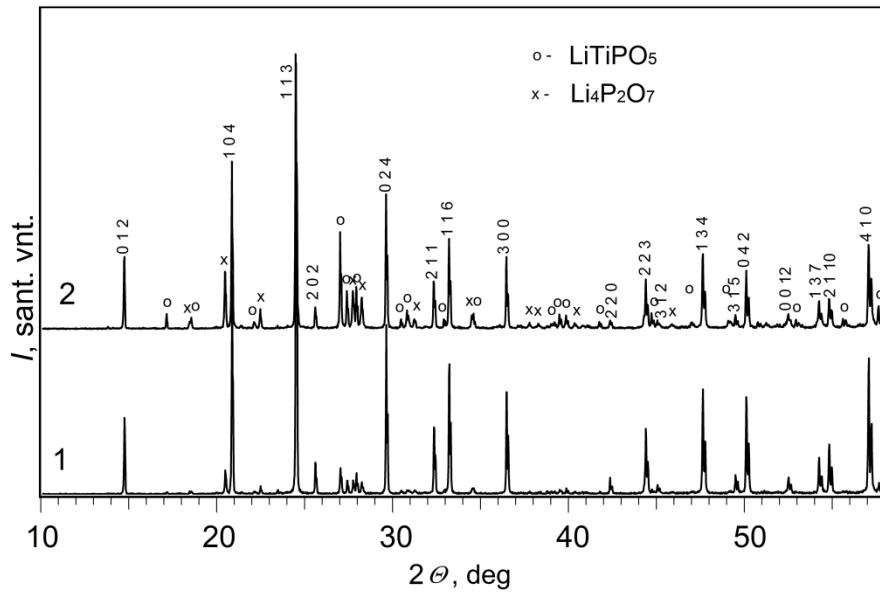
2 pav.  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{0,3-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  gardelės parametų ( $a$  ir  $c$ ) bei teorinio tankio priklausomybės nuo stochiometrijos parametro  $y$ . (Junginiams su  $y = 0$ ;  $0,15$ ;  $0,3$  duomenys paimti iš [6, 7]).

3 paveiksle parodytos  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  junginių rentgenogramos kambario temperatūroje. XRD analizė parodė, kad milteliuose yra  $\text{LiTiPO}_5$  priemaišų. Šie junginiai pasižymi heksagonine simetrija ( $R\bar{3}c$  erdvinė grupė). Didinant stochiometrijos faktoriaus  $y$  vertes  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  junginyje, mažėja gardelės parametras  $a$ , bet didėja gardelės parametras  $c$  bei teorinis tankis (žr. 2 lentelę).



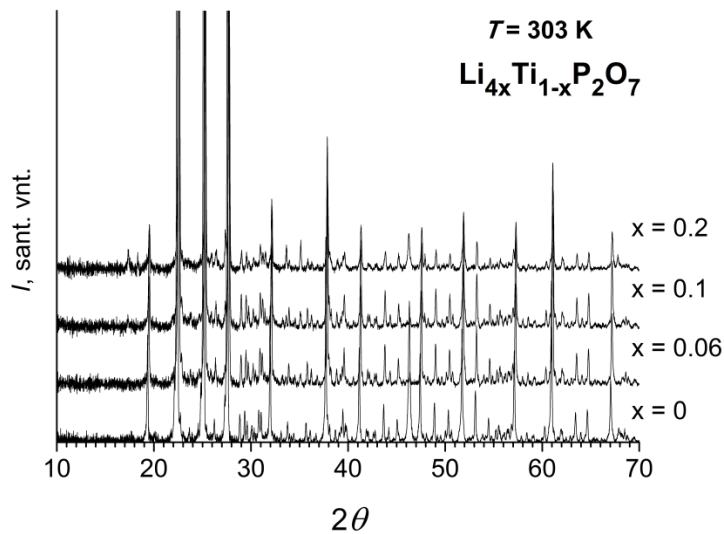
3 pav.  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  junginių rentgenogramos kambario temperatūroje (1- ( $x = 0,1$ ;  $y = 0$ ); 2- ( $x = 0,1$ ;  $y = 0,1$ ); 3- ( $x = 0,2$ ,  $y = 0,2$ ); 4- ( $x = 0,3$ ,  $y = 0,3$ )).

4 paveiksle parodytos  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,2$ ;  $0,5$ ) junginių rentgenogramos. Buvo nustatyta, kad milteliuose yra  $\text{LiTiPO}_5$  ir  $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$  priemaišų. Kambario temperatūroje  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,2$ ;  $0,5$ ) junginiai pasižymi romboedrine simetrija ( $R\bar{3}c$  erdvinė grupė). Didinant ličio kiekį junginyje, didėja vienetinės gardelės tūris bei mažėja teorinis tankis. Šių parametrų kaitą gali lemti skirtingi  $\text{Li}^+$  ( $0,92 \text{ \AA}$  [5]) ir  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0,74 \text{ \AA}$  [5]) jonų radiusai ar milteliuose aptinkamos priemaišos.



4 pav.  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  junginių rentgenogramos kambario temperatūroje (1 -  $x = 0,2$ ; 2 -  $x = 0,5$ ).

XRD analizės rezultatai parodė, kad  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  milteliai pasižymi kubine simetrija ( $\text{Pa}\bar{3}$  erdvinė grupė), kaip ir [8]. Buvo nustatyta, kad  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,06; 0,1; 0,2$ ) junginiai pasižymi tokia pačia simetrija kaip ir  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ . Didėjant ličio kiekiui  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,06; 0,1; 0,2$ ) junginiuose, didėja gardelės parametras bei mažėja junginių teorinis tankis.



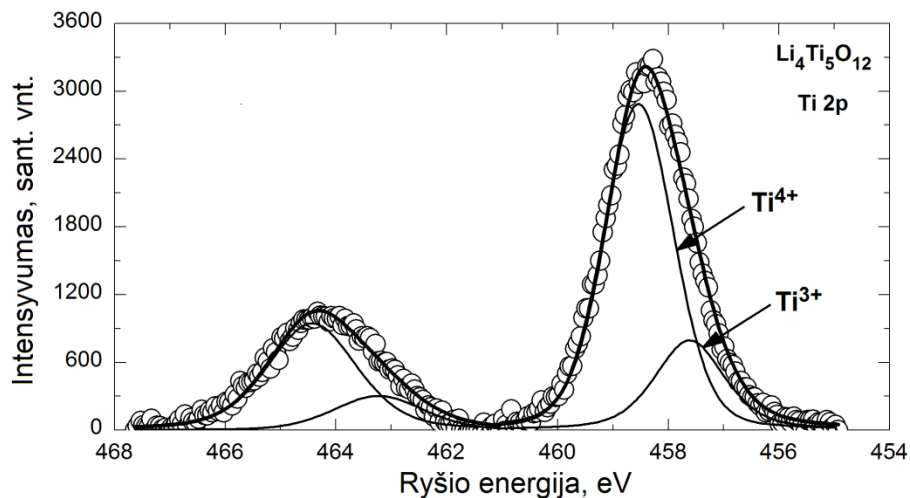
5 pav.  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0; 0,06; 0,1; 0,2$ ) miltelių rentgenogramos.

2 Lentelė Sintetintų miltelių gaudelės parametrai bei teoriniai tankiai. (Čia Z – formuliniai vienetai).

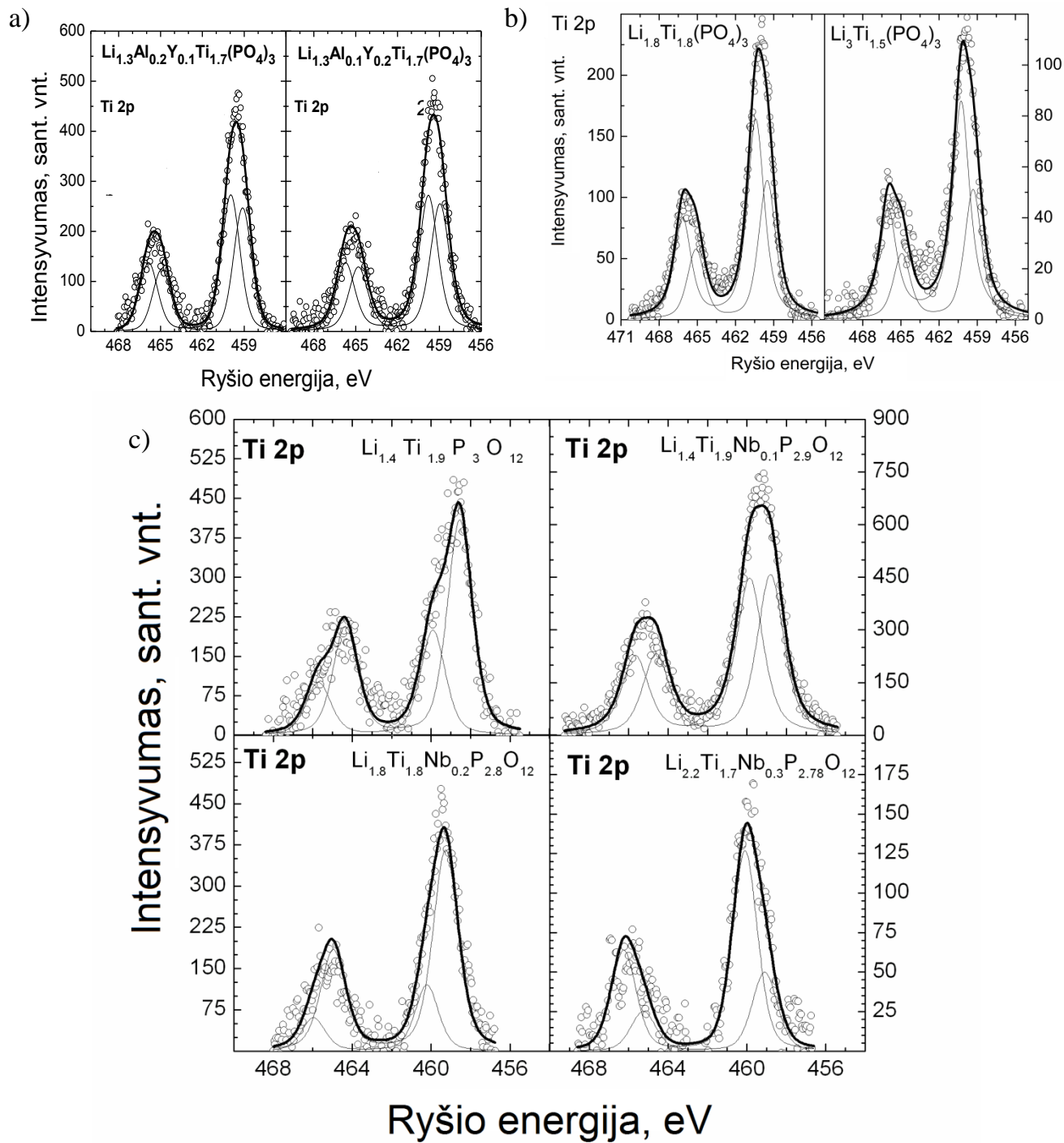
Junginys	Erdvinė grupė	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	$d_{\text{XRD}}$ , g/cm <sup>3</sup>	Z
Li <sub>1.8</sub> Ti <sub>1.8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ c	8.5162(4)		20.8482(30)	1309.5	2.9	6
Li <sub>3</sub> Ti <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ c	8.5144(5)		20.8762(60)	1310.8	2.85	6
Li <sub>1.4</sub> Ti <sub>1.9</sub> P <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	R $\bar{3}$ c	8.5137(2)		20.8587(5)	1309.36	2.93	6
Li <sub>1.4</sub> Ti <sub>1.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> P <sub>2.9</sub> O <sub>12</sub>	R $\bar{3}$ c	8.5267(23)		20.8608(53)	1313.49	2.97	6
Li <sub>1.8</sub> Ti <sub>1.8</sub> Nb <sub>0.2</sub> P <sub>2.8</sub> O <sub>12</sub>	R $\bar{3}$ c	8.5257(6)		20.8975(35)	1315.49	3	6
Li <sub>2.2</sub> Ti <sub>1.7</sub> Nb <sub>0.3</sub> P <sub>2.7</sub> O <sub>12</sub>	R $\bar{3}$ c	8.5242(7)		20.8976(27)	1315.04	3.03	6
Li <sub>1.3</sub> Al <sub>0.2</sub> Y <sub>0.1</sub> Ti <sub>1.7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ c	8.5054(4)		20.8247(12)	1304.68	2.974	6
Li <sub>1.3</sub> Al <sub>0.1</sub> Y <sub>0.2</sub> Ti <sub>1.7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ c	8.5109(4)		20.8372(16)	1307.1	3.016	6
TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pa $\bar{3}$	23.6249(2)				3.015	108
Li <sub>0.24</sub> Ti <sub>0.94</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pa $\bar{3}$	23.6229(2)				3	108
Li <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.9</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pa $\bar{3}$	23.6235(2)				2.99	108
Li <sub>0.8</sub> Ti <sub>0.8</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pa $\bar{3}$	23.6262(2)				2.96	108

### 1.11. Ti 2p vidinio sluosnio elektronų XPS analizė

6 ir 7 paveiksluose pavaizduoti  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ir NASICON-tipo keramikų paviršių Ti 2p vidinių sluoksnių elektronų XPS spektrai. Žemesnės energijos smailės gali būti siejamos su  $\text{Ti}^{3+}$ , o aukštesnės energijos smailės –  $\text{Ti}^{4+}$ . Apibendrinti NASICON ir špinelio struktūros keramikų Ti 2p vidinio sluoksnių elektronų XPS analizės rezultatai pateikiami 3 lentelėje.



6 pav. LTO keramikų Ti 2p vidinių sluoksnių elektronų XPS spektrai kambario temperatūroje.



7 pav.  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3$ ;  $y = 0,1$ ;  $0,2$ ) (a),  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,2$ ;  $0,5$ ) (b) ir  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $x = 0,1$ ;  $0,2$ ;  $0,3$ ;  $y = 0$ ;  $0,1$ ;  $0,2$ ;  $0,3$ ) (c) keramikų Ti 2p vidinių sluoksnių elektronų XPS spektrai kambario temperatūroje.

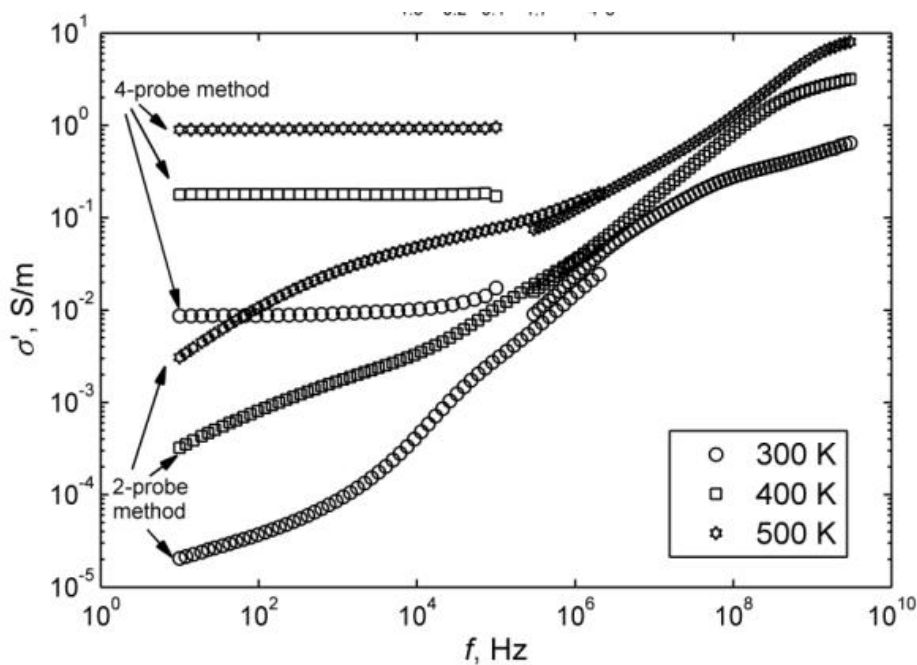
3 Lentelė NASICON ir špinelio struktūros keramikų Ti 2p vidinio sluoksnio elektronų XPS analizės rezultatų apibendrinimas.

Junginys	Ryšio energija, eV	Skiltis, eV	Kiekis, at. %	$\chi^2$
Li <sub>1,3</sub> Al <sub>0,1</sub> Y <sub>0,2</sub> Ti <sub>1,7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	458.9	5.9	48.3	0.84
	459.8	5.9	51.7	
Li <sub>1,3</sub> Al <sub>0,2</sub> Y <sub>0,1</sub> Ti <sub>1,7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	459.1	5.8	46.4	0.86
	459.9	5.9	53.6	
Li <sub>1,4</sub> Ti <sub>1,9</sub> P <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	458.5	5.8	67.2	1.1
	459.7	5.8	32.8	
Li <sub>1,4</sub> Ti <sub>1,9</sub> Nb <sub>0,1</sub> P <sub>2,9</sub> O <sub>12</sub>	458.8	5.8	49.9	1.1
	459.9	5.8	50.1	
Li <sub>1,8</sub> Ti <sub>1,8</sub> Nb <sub>0,2</sub> P <sub>2,8</sub> O <sub>12</sub>	459.3	5.7	77.0	0.89
	460.2	5.8	23.0	
Li <sub>2,2</sub> Ti <sub>1,7</sub> Nb <sub>0,3</sub> P <sub>2,7</sub> O <sub>12</sub>	459.1	6.1	29.3	0.69
	460.1	6.1	70.7	
Li <sub>1,8</sub> Ti <sub>1,8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	459.5	5.6	39.1	0.6
	460.4	5.7	60.9	
Li <sub>3</sub> Ti <sub>1,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	459.4	5.6	34.7	0.5
	460.4	5.7	65.3	
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	457.7	5.5	23.5	1.2
	458.5	5.9	76.5	
Li <sub>4</sub> Ti <sub>4,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> O <sub>12</sub>	457.4	5.8	33.9	1.2
	458.5	5.9	66.1	
Li <sub>4</sub> Ti <sub>4,95</sub> Ta <sub>0,05</sub> O <sub>12</sub>	457.5	5.6	24.6	1.3
	458.4	5.8	75.4	



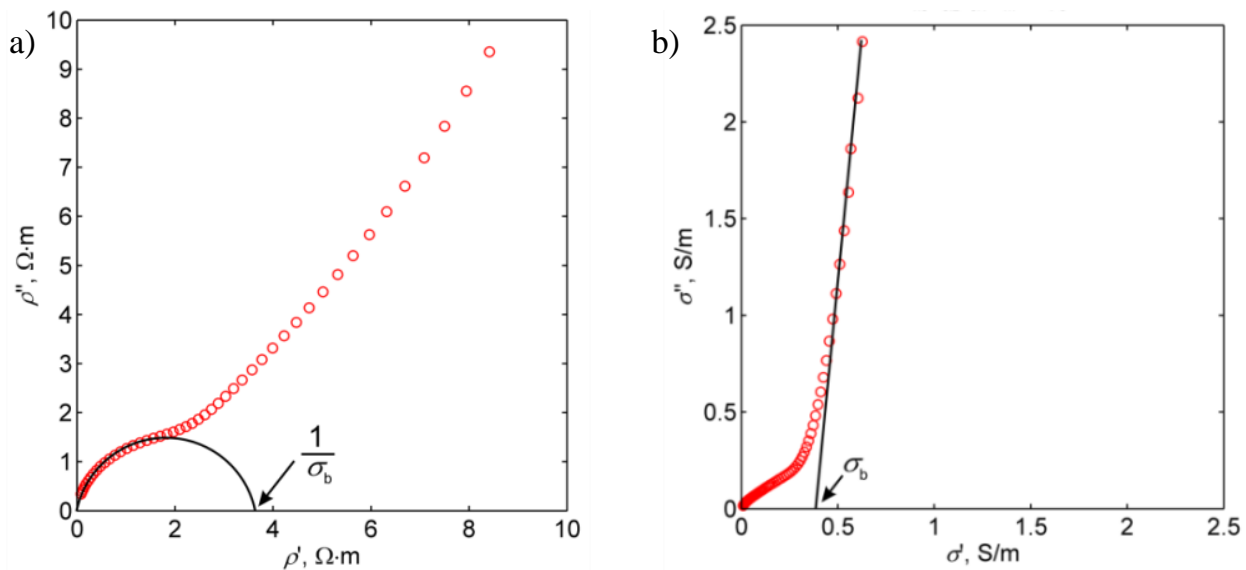
## 1.12. Ličio kietųjų elektrolitų keramikų elektrinės savybės

Pilnutinės kompleksinės varžos spektroskopija plačiuose dažnių ir temperatūrų intervaluose įgalina išskirti krūvininkų pernašos procesus kristalituose ir tarpkristalitinėse sandūrose. Kompleksinio laidumo realiosios dalies spektruose galima išskirti dispersijos procesus, kurie gali būti siejami su krūvininkų pernaša kristalituose (aukštų dažnių sritis), tarpkristalitinėse sandūrose (žemų dažnių sritis) bei poliarizaciniais procesais keramikos - elektrodo sandūroje (dar žemesnių dažnių sritis, taip pat gali būti persiklojusi su tarpkristalitinių sandūrų nulemiama sritimi). Naudojant keturių elektrodų metodą galima eliminuoti elektrodų įtaką spektrams.



8 pav.  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  keramikos kompleksinio laidumo realiosios dalies dažninės priklausomybės 300, 400 ir 500 K temperatūrose.

8 paveiksle pavaizduotos  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  keramikos kompleksinio laidumo realiosios dalies dažninės priklausomybės 300, 400 ir 500 K temperatūrose. Grafike aiškiai matomos plato sritys žemuose dažniuose. Jų laidumas atitinka keramikos bendrąjį laidumą. Kristalitinio laidumo vertės gali būti nustatytos iš kompleksinės savitosios varžos bei laidumo diagramų (žr. 9 pav.).

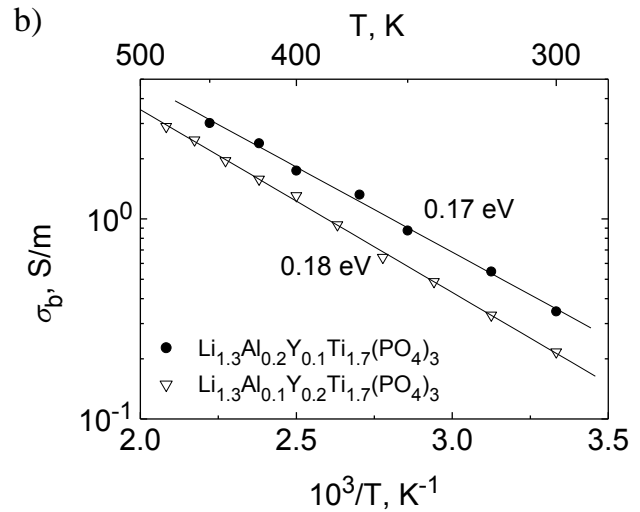
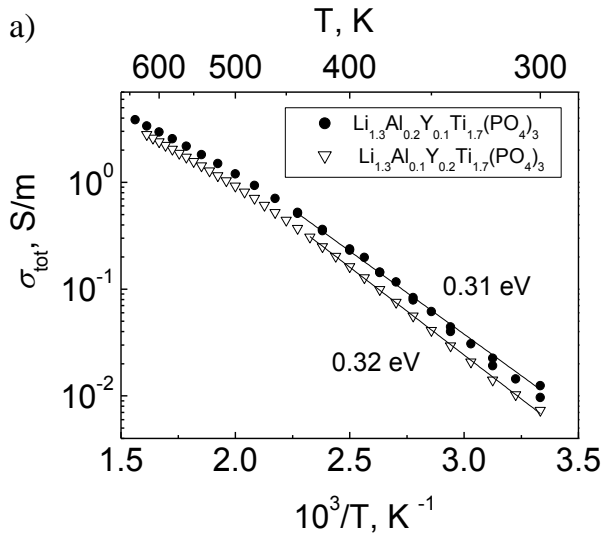


9 pav.  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  keramikos kompleksinės savitosios varžos a) bei laidumo b) diagramos 300 K temperatūroje.

10 pav. pavaizduotos  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3; y = 0,1; 0,2$ ) keramikų bendrojo ir kristalitinio laidumų temperatūrinės priklausomybės. Iš šių priklausomybių pagal Arenijaus dėsnį buvo nustatytos bendrojo ir kristalitinio laidumų aktyvacijos energijos. Šie rezultatai apibendrinti 4 Lentelėje. Tyrimų rezultatai parodė, kad didinant stechiometrijos faktoriaus  $y$  vertes  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3; y = 0,1; 0,2$ ) keramikose, didėja kristalitinio laidumo vertės.

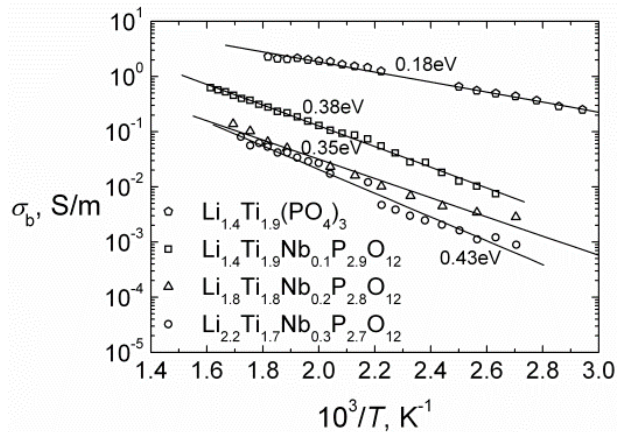
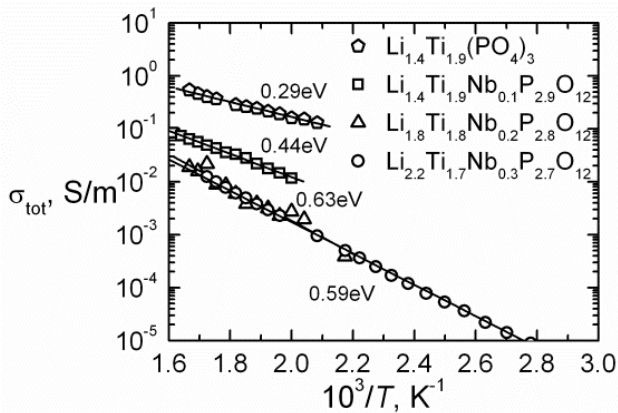
4 Lentelė  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3; y = 0; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3$ ) keramikų kristalitiniai ir bendrieji laidumai bei jų aktyvacijos energijos ir relaksacijos dažnio aktyvacijos energijos 300 K temperatūroje.

Junginys	$\sigma_b$ , S/m	$\Delta E_{ob}$ , eV	$\Delta E_f$ , eV	$\sigma_{tot}$ , S/m	$\Delta E_{ctot}$ , eV
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	0,35	0,30	0,30		[6]
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	0,35	0,17	0,18	0,012	0,32
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,15}\text{Y}_{0,15}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	0,22	0,26	0,26	0,0019	0,45 [7]
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	0,22	0,18	0,17	0,0073	0,31
$\text{Li}_{1,3}\text{Y}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	0,094	0,19	0,19		[6]



10 pav.  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_x\text{Y}_y\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3; y = 0,1; 0,2$ ) keramikų bendrojo a) ir kristalitinio b) laidumų priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros.

Analogiškai buvo nustatyti ir  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  keramikų bendrasis ir kristalitiniai laidumai. Bendrojo ir kristalitinio laidumų priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros pavaizduotos 11 ir 12 pav. Bendrojo ir kristalitinio laidumų aktyvacijos energijos buvo nustatytos pagal Arenijaus dėsnį.



11 pav.  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  keramikų bendrojo laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros.

12 pav.  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  keramikų kristalitinio laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros.

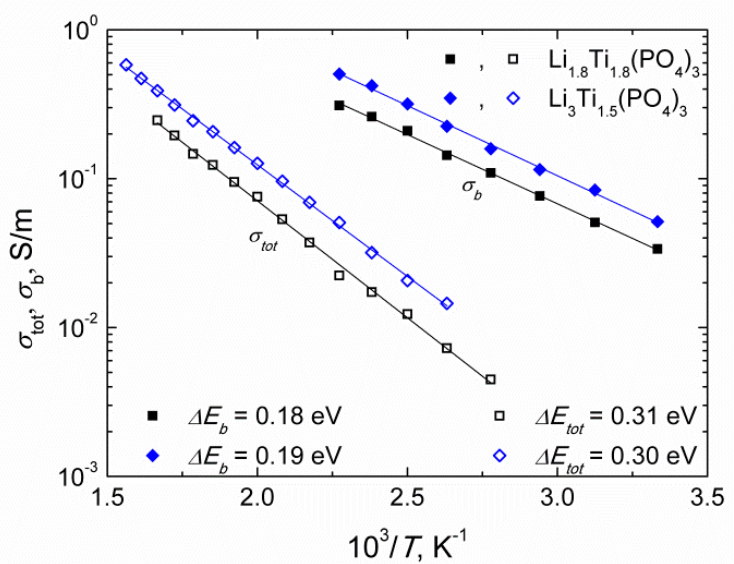
Apibendrinti laidumų ir aktyvacijos energijų rezultatai pateikiami 5 lentelėje. Buvo pastebėta, kad didėjant priemaišų kiekiui medžiagose, mažėja bendrojo ir kristalinio

laidumų vertės bei didėja jų aktyvacijos energijos. Pagal [9] LiTiPO<sub>5</sub> pasižymi labai žemu elektriniu laidžiu ((5-10)·10<sup>-4</sup> S/m 673 K temperatūroje, o laidumo aktyvacijos energija ΔE ≈ 1 eV).

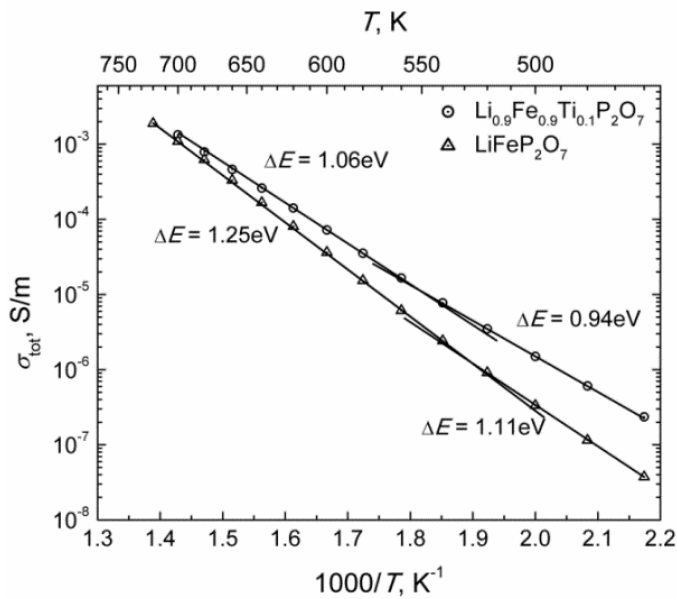
5 Lentelė Li<sub>1+4x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Nb<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub> keramikų kristalinis ir bendrasis laidumai 530 K temperatūroje bei jų aktyvacijos energijos.

Junginys	σ <sub>b</sub> , S·m <sup>-1</sup>	ΔE <sub>b</sub> , eV	σ <sub>t</sub> , S·m <sup>-1</sup>	ΔE <sub>t</sub> , eV
Li <sub>1,4</sub> Ti <sub>1,9</sub> P <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	2,07	0,18	0,244	0.29
Li <sub>1,4</sub> Ti <sub>1,9</sub> Nb <sub>0,1</sub> P <sub>2,9</sub> O <sub>12</sub>	0,22	0,38	0,022	0.44
Li <sub>1,8</sub> Ti <sub>1,8</sub> Nb <sub>0,2</sub> P <sub>2,8</sub> O <sub>12</sub>	0,05	0,4	0,004	0.59
Li <sub>2,2</sub> Ti <sub>1,7</sub> Nb <sub>0,3</sub> P <sub>2,7</sub> O <sub>12</sub>	0,04	0,43	0,0038	0.59

13 paveiksle pavaizduotos Li<sub>1+4x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (x = 0,2; 0,5) keramikų priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros. Bendrojo ir kristalinių laidumų aktyvacijos energijos buvo nustatytos pagal Arenijaus dėsnį. Li<sub>1,8</sub>Ti<sub>1,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> keramikos bendrojo ir kristalinio laidumų aktyvacijos energijų vertės atitinkamai buvo lygios 0,31 eV ir 0,18 eV. Tuo tarpu Li<sub>3</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> keramikos bendrojo ir kristalinio laidumų aktyvacijos energijų vertės atitinkamai buvo lygios 0,30 eV ir 0,19 eV. Buvo pastebėta, kad didėjant stechiometrijos faktoriui x, didėja kristalinio laidumo vertės. 300 K temperatūroje kristalinio laidumo vertės Li<sub>1,8</sub>Ti<sub>1,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ir Li<sub>3</sub>Ti<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> keramikose buvo atitinkamai lygios 0,0338 S/m ir 0,0515 S/m.



13 pav. Li<sub>1+4x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (x = 0,2; 0,5) keramikų priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros.



14 pav.  $\text{Li}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{P}_2\text{O}_7$  ir  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  keramikų bendrojo laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros.

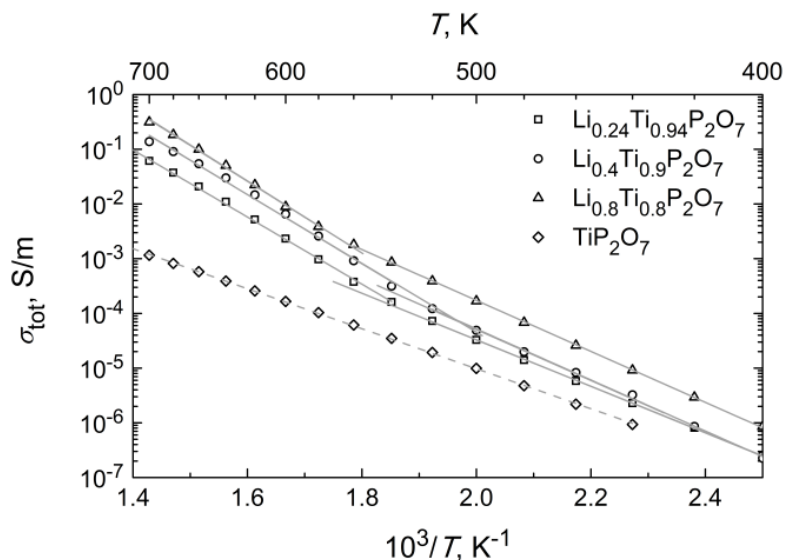
laidumo aktyvacijos energijos anomalijos. Palyginus šiuos rezultatus su XRD rezultatais, šios anomalijos buvo susietos su struktūriniais faziniais virsmais.

6 Lentelė  $\text{Li}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{P}_2\text{O}_7$  ir  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  keramikų elektrinių savybių (bendrojo laidumo ( $\sigma_{\text{tot}}$ ), aktyvacijos energijos ( $\Delta E_a$ ), Maksvelo relaksacijos dažnio ( $f_M$ ), dielektrinės skvarbos ( $\epsilon'$ ),  $\tan\delta$ ) apibendrinimas.

Junginys	$T, K$	$\sigma_{\text{tot}}, S/m$	$\Delta E_a, eV$	$f_M, MHz$	$\epsilon'$	$\tan\delta$
$\text{Li}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{P}_2\text{O}_7$	460-	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,94		6,63	0,0075
	550	(500 K)			(500 K)	(500 K)
	550-	$1,34 \cdot 10^{-3}$	1,06	3,28	7,35	0,049
	700	(700 K)		(700 K)	(700 K)	(700 K)
$\text{LiFeP}_2\text{O}_7$	460-	$3,33 \cdot 10^{-7}$	1,11		6,74	0,0074
	528	(500 K)			(500 K)	(500 K)
	528-	$1,09 \cdot 10^{-3}$	1,25	2,62	7,48	0,031
	720	(700 K)		(700 K)	(700 K)	(700 K)

$\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  ir  $\text{Li}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{P}_2\text{O}_7$  keramikose nepavyko atskirti krūvininkų pernašos procesų kristalituose ir tarpkristalitinėse sandūrose. Apibendrinti šių keramikų elektrinių savybių tyrimų rezultatai pateikiami 6 lentelėje. 14 paveiksle pavaizduotos  $\text{Li}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{P}_2\text{O}_7$  ir  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  keramikų bendrojo laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros. Bendrojo laidumo aktyvacijos energijos buvo nustatytos pagal Arenijaus dėsnį. 550 K ( $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ ) ir 528 K ( $\text{Li}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{P}_2\text{O}_7$ ) temperatūrose stebimos bendrojo

15 paveiksle pavaizduotos  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0; 0,06; 0,1; 0,2$ ) keramikų bendrojo laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros. Bendrojo laidumo aktyvacijos energijos buvo nustatytos pagal Arenijaus dėsnį. 520 – 580 K temperatūrų intervale stebimos bendrojo laidumo aktyvacijos energijos anomalijos. Bendrojo laidumo aktyvacijos energijos anomalijos gali būti siejamos su literatūroje jau žinomu supergadelės



15 pav.  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0; 0,06; 0,1; 0,2$ ) keramikų bendrojo laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros.

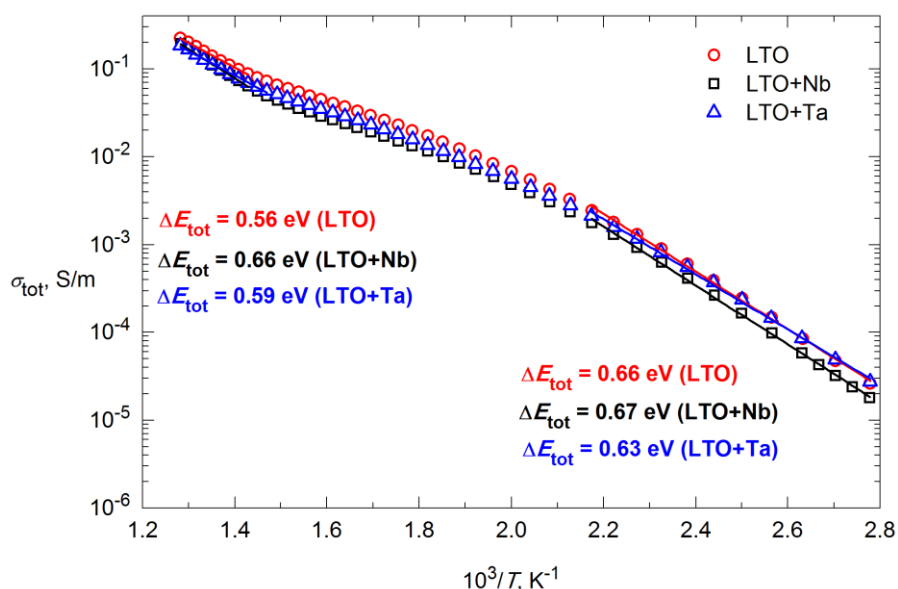
išsitvarkymu fazinio virsmo metu [10]. Apibendrinti bendrojo laidumo ir jo aktyvacijos energijų rezultatai pateikiami 7 lentelėje. Buvo pastebėta, kad bendrojo laidumo vertės  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,06; 0,1; 0,2$ ) keramikose didėja didėjant stochiometrijos faktoriui  $x$ .

7 Lentelė  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0; 0,06; 0,1; 0,2$ ) keramikų bendrieji laidumai ir jų aktyvacijos energijos.

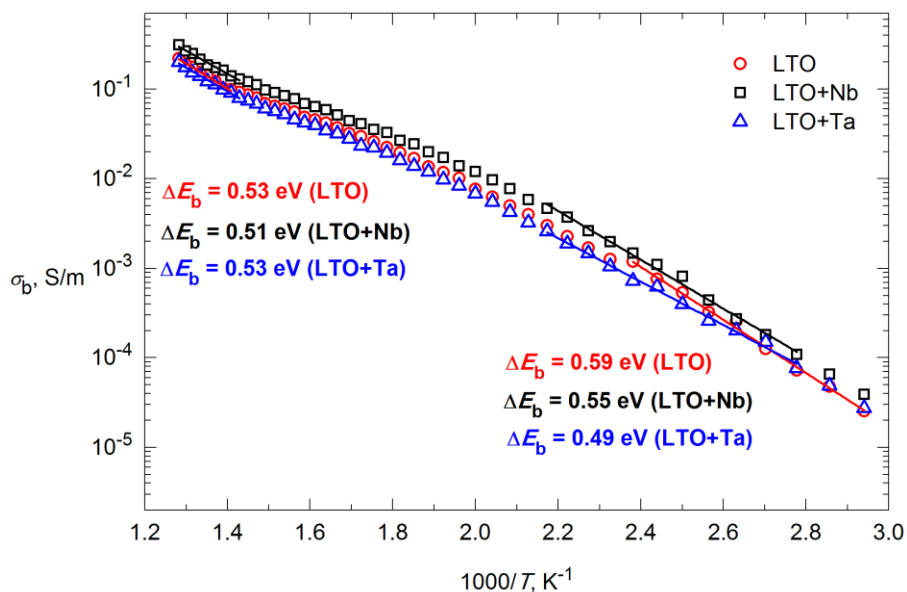
$x$	$\sigma_{\text{tot}}$ , S/m (440 K)	$\Delta E_{\text{tot}}$ , eV	$\sigma_{\text{tot}}$ , S/m (600 K)	$\Delta E_{\text{tot}}$ , eV
0	$9,34 \cdot 10^{-7}$	0,73 (440-720 K)	$1,66 \cdot 10^{-4}$	
0,06	$2,29 \cdot 10^{-6}$	0,85 (400-530 K)	$2,33 \cdot 10^{-3}$	1,23 (530-720 K)
0,1	$3,24 \cdot 10^{-6}$	0,93 (400-510 K)	$6,52 \cdot 10^{-3}$	1,26 (510-700 K)
0,2	$9,12 \cdot 10^{-6}$	0,93 (400-567 K)	$8,87 \cdot 10^{-3}$	1,31 (567-700 K)

16 ir 17 paveiksluose pavaizduotos  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO),  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{12}$  (LTO+Nb) ir  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{12}$  (LTO+Ta) keramikų bendrojo ir kristalitinio laidumų priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros. Bendrojo ir kristalitinio laidumų aktyvacijos energijos buvo nustatytos pagal Arenijaus dėsnį. Apibendrinti elektrinių savybių tyrimo rezultatai pateikti 8

lentelėje.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  junginyje dalinai keičiant  $\text{Ti}^{4+}$  į  $\text{Nb}^{5+}$ , gaunamas kristalitinio laidumo padidėjimas bei jo aktyvacijos energijos sumažėjimas. Minėtas keitimas didina trivalenčio Ti kiekį keramikose, o tai, kaip yra žinoma, skatina elektroninio laidumo verčių augimą [11].  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO),  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{12}$  (LTO+Nb) ir  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{12}$  (LTO+Ta) keramikų bendrojo ir kristalitinio laidumų priklausomybėse nuo atvirkštinės temperatūros yra stebimos aktyvacijos energijų anomalijos. Šios elektrinių savybių anomalijos gali būti siejamos su literatūroje jau žinomu ličio jonų ir vakansijų persitvarkymu elementariojoje kristalinė gardelėje [12, 13].



16 pav.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO),  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{12}$  (LTO+Nb) ir  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{12}$  (LTO+Ta) keramikų bendrojo laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros.



17 pav.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO),  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{12}$  (LTO+Nb) ir  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{12}$  (LTO+Ta) keramikų kristalitinio laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros.

8 Lentelė  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO),  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{12}$  (LTO+Nb) ir  $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{12}$  (LTO+Ta) keramikų elektrinių savybių tyrimo rezultatų apibendrinimas.

Junginys	$\Delta E_{\text{tot}}$ , eV	$\Delta E_b$ , eV	$\sigma_{\text{tot}}$	$\sigma_b$ , S/m	$\varepsilon'$	$\tan \delta$
			S/m (400 K)	(400 K)	(400 K)	(400 K)
LTO	0,56 (T>700 K)	0,53 (T>700 K)	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	22,1	$3,1 \cdot 10^{-4}$
	0,66 (T<480 K)	0,59 (T<480 K)				
LTO+Nb	0,66 (T>700 K)	0,51 (T>700 K)	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	24,9	$1,53 \cdot 10^{-3}$
	0,67 (T<480 K)	0,55 (T<480 K)				
LTO+Ta	0,59 (T>700 K)	0,53 (T>700 K)	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	22,9	$2,24 \cdot 10^{-3}$
	0,63 (T<480 K)	0,49 (T<480 K)				



### 3. Išvados

Buvo susintetinti ličio kietieji elektrolitai ir sukepintos jų keramikos. Miltelių kristalinės struktūros buvo ištirtos Rentgeno spindulių difrakcijos metodu. Keramikų paviršiai buvo ištirti Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopu, skenuojančiu elektroniniu mikroskopu bei Rentgeno spindulių dispersijos spektroskopu. Keramikų elektrinės savybės buvo ištirtos plačiame dažnių diapazone pilnutinės varžos spektroskopija. Iš gautų tyrimų rezultatų buvo padarytos tokios išvados:

- 1) XRD analizė parodė, kad  $\text{Al}^{3+}$  keičiant  $\text{Y}^{3+}$   $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3$ ;  $y = 0,1$ ;  $0,2$ ) junginyje, kuris priklauso NASICON tipo junginių grupei, gaunamas gardelės parametru ir teorinio tankio didėjimas. To priežastimi gali būti skirtingi  $\text{Al}^{3+}$  ir  $\text{Y}^{3+}$  jonų radiusai.
- 2) Elektrinių savybių tyrimai parodė, kad didėjant stochiometrijos faktoriui  $y$   $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,3$ ;  $y = 0$ ;  $0,1$ ;  $0,15$ ;  $0,2$ ;  $0,3$ ) junginiuose, didėja kristalitinio laidumo ( $\sigma_b$ ) vertės.
- 3)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  junginyje  $\text{Ti}^{4+}$  dalinai keičiant  $\text{Nb}^{5+}$  ir  $\text{Ta}^{5+}$  keramikų paviršiuje didėja  $\text{Ti}^{3+}$  kiekis ir mažėja  $\text{Ti}^{4+}$  kiekis.
- 4) Didėjant stochiometrijos parametrams  $x$ ,  $y$  ir  $\text{LiTiPO}_5$  priemaišų kiekiui  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $x = 0,1$ ;  $0,2$ ;  $0,3$ ;  $y = 0$ ;  $0,1$ ;  $0,2$ ;  $0,3$ ) junginiuose, mažėja bendrojo ir kristalitinio laidumų vertės, bei didėja jų aktyvacijos energijos.
- 5) Didinant ličio kiekį  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0,2$ ;  $0,5$ ) junginiuose didėja gardelės tūris, mažėja junginių teorinis tankis bei didėja bendrojo ir kristalitinio laidumų vertės.
- 6) Bendrojo laidumo ( $\sigma_{\text{tot}}$ ) aktyvacijos energijos pokyčiai  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$  ir  $\text{Li}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{P}_2\text{O}_7$  junginiuose atitinkamai 550 K ir 528 K temperatūrose gali būti siejami su faziniais virsmis stebimais Rentgeno spindulių difraktogramose.
- 7) Buvo aptiktos bendrojo laidumo ( $\sigma_{\text{tot}}$ ) aktyvacijos energijos ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ) anomalijos  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0$ ;  $0,06$ ;  $0,1$ ;  $0,2$ ) junginiuose, kurios gali būti siejamos su išsitvarkymu supergardelėse.

#### 4. Litaratūros sąrašas

- [1] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G.-y. Adachi, *Solid State Ionics* **47** (1991) (3–4) 257.
- [2] P. Barpanda, S.-i. Nishimura, A. Yamada, *Advanced Energy Materials* **2** (2012) (7) 841.
- [3] A. Kežionis, E. Kazakevičius, T. Šalkus, A. Orliukas, *Solid State Ionics* **188** (2011) (1) 110.
- [4] A. Kežionis, P. Butvilas, T. Salkus, S. Kazlauskas, D. Petrulionis, T. Zukauskas, E. Kazakevičius, A.F. Orliukas, *Review of Scientific Instruments* **84** (2013) (1) 013902.
- [5] R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **32** (1976) (5) 751.
- [6] A. Dindune, Z. Kanepe, E. Kazakevičius, A. Kežionis, J. Ronis, A. Orliukas, *Journal of Solid State Electrochemistry* **7** (2003) (2) 113.
- [7] T. Šalkus, E. Kazakevičius, A. Kežionis, V. Kazlauskienė, J. Miškinis, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, M. Dudek, M. Bućko, J.R. Dyras, W. Bogusz, A.F. Orliukas, *Ionics* **16** (2010) (7) 631.
- [8] S.T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Crystallographica Section C* **57** (2001) (3) 225.
- [9] A. Robertson, J.G. Fletcher, J.M.S. Skakle, A.R. West, *Journal of Solid State Chemistry* **109** (1994) (1) 53.
- [10] C.H. Kim, H.S. Yim, *Solid State Communications* **110** (1999) (3) 137.
- [11] J. Wolfenstine, J.L. Allen, *Journal of Power Sources* **180** (2008) (1) 582.
- [12] I.A. Leonidov, O.N. Leonidova, L.A. Perelyaeva, R.F. Samigullina, S.A. Kovyazina, M.V. Patrakeev, *Phys. Solid State* **45** (2003) (11) 2183.
- [13] X. Lu, L. Zhao, X. He, R. Xiao, L. Gu, Y.-S. Hu, H. Li, Z. Wang, X. Duan, L. Chen, J. Maier, Y. Ikuhara, *Advanced Materials* **24** (2012) (24) 3233.

## 5. SUMMARY

Solid electrolytes are materials which possess high ionic conductivity due to their crystallographic properties. They are also called fast ion conductors or superionic conductors. Different ions can be mobile in the structure, for example  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{V}_o^{2-}$  and others. Solid electrolytes can be applied in fuel cells, sensors, batteries and etc. The influence of the structure and elemental composition of lithium solid electrolytes on their electrical properties are investigated in the dissertation. The technological conditions of lithium solid electrolyte ceramics' fabrication (synthesis and sintering) are described. Also the results of the investigation of crystal structure, microstructure, surfaces and electrical properties of the investigated ceramics are presented in the dissertation. The investigated materials belong to rhombohedral, hexagonal, monoclinic and cubic symmetries. A partial substitution of  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Y}^{3+}$  in  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.3$ ;  $y = 0.1, 0.2$ ) causes the increase in the lattice parameters and theoretical density of the compound. The results of X-ray diffraction analysis show that  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.06, 0.1, 0.2$ ) compounds have the same symmetry and space group as  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ . The increase of lithium amount in the system  $\text{Li}_{4x}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  slightly decreased the theoretical density of the compounds and increased lattice parameter. It was estimated, that trivalent and tetravalent titanium exists on the surfaces of NASICON-type and spinel ceramics. Total and bulk conductivity values and their activation energies of  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_y\text{Y}_{x-y}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  change with the variation of stoichiometric parameters  $x$  and  $y$  in the compounds. Anomalies of activation energy of total conductivity of pyrophosphate and spinel ceramics are observed.

## **Trumpa informacija apie diertacijos autore**

<b>Vardas Pavardė</b>	Vilma Venckutė
<b>Gimusi</b>	1986 m. kovo 10 d., Skuodo r., Lietuvoje
<b>El. pašto adresas</b>	Vilma.Venckute@ff.vu.lt
<b>Išsilavinimas</b>	
<b>2012 - 2015</b>	Doktorantūros studijos (technologijos mokslai medžiagų inžinerija) Vilniaus universitete, Fizikos fakultete
<b>2009 – 2011</b>	Magistrantūros studijos (telekomunikacijų fizika ir elektronika) Vilniaus universitete, Fizikos fakultete
<b>2005 – 2009</b>	Bakaluro studijos (telekomunikacijų fizika ir elektronika) Vilniaus universitete, Fizikos fakultete
<b>Darbo patirtis</b>	
<b>2011 -</b>	Laborantė, Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Radiofizikos katedra, Vilnius, Lietuva
<b>2012-2015</b>	Jaunesnioji mokslinė darbuotoja, Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Kietojo kūno jonikos laboratorija, Vilnius, Lietuva
<b>Praktikos ir stažuotės</b>	
<b>2011 01 05 – 2011 04 05</b>	Erasmus praktika, Universite du Maine, Laboratoire des Oxydes et Fluorures, Le Mans Prancūzija
<b>2015 03 13 - 2015 06 09</b>	Nacionalinis Cheng Kung universitetas, Tainanis, Taivanas

## Short information about the author

**Name** Vilma Venckutė

**Birth date and place** March 10, 1986, Skuodas, Lithuania

**E-mail** Vilma.Venckute@ff.vu.lt

### Education

**2012 - 2015** PhD studies (Technological Sciences, Material Engineering), Vilnius University, Lithuania

**2009 – 2011** Master's studies (Telecommunications Physics and Electronics), Vilnius University, Lithuania

**2005 – 2009** Bachelor studies (Telecommunications Physics and Electronics), Vilnius University, Lithuania

### Academic career

**2011 -** Laboratory assistant, Physics Faculty, Vilnius University, Lithuania

**2012-2015** Junior scientific officer, Physics Faculty, Vilnius University, Lithuania

### Internships

**2011 01 05 – 2011 04 05** Erasmus internship, Universite du Maine, Laboratoire des Oxydes et Fluorures, Le Mans, France

**2015 03 13 - 2015 06 09** National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan (R.O.C.)