

## سنتر و بررسی خواص الکترولیت حالت جامد لیتیم آلومینیوم تیتانیوم فسفات هادی یون لیتیم

ثمین طوفان<sup>۱\*</sup>، علی نعمتی<sup>۲</sup>

### چکیده

در دو دهه اخیر باتری‌های لیتیم-هوا به علت چگالی انرژی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. الکترولیت‌های حالت جامد با هدایت یونی بالا یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در ساخت این نوع باتری‌ها به حساب می‌آیند. لیتیم آلومینیوم تیتانیوم فسفات (LATP) نوعی الکترولیت ناسیکونی است که به علت هدایت یونی بالا در باتری‌های لیتیم-هوا کاربرد یافته است. هدف از پژوهش حاضر، ساخت غشاء هادی یون لیتیم LATP بوده است. به این ترتیب ابتدا پودر LATP به روش شیمیایی سنتز شده و دمای تبلور مناسب با بررسی الگوی پراش نمونه‌ها انتخاب گردید. پس از آن جهت ساخت غشاء نمونه‌ها در دو فشار پرس و دو زمان زینتر متفاوت و در دمای زینتر  $850^{\circ}\text{C}$  تهیه شدند و اثر این عوامل بر هدایت یونی و چگالی این نمونه‌ها بررسی گردید. بررسی‌ها نشان دادند که پودر LATP بدون فازهای ناخالصی با روش گفته شده با موفقیت سنتز شد و بهترین بلورینگی با آنیل کردن پودر در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  به دست آمد. همچنین بیش‌ترین هدایت یونی به دست آمده مربوط به نمونه پرس شده با فشار ۵۰ Mpa و زمان زینتر ۳ ساعت و برابر با  $1/07 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  است. بیش‌ترین چگالی به دست آمده نیز مربوط به نمونه پرس شده با فشار ۵۰ Mpa و زمان زینتر ۱۲ ساعت است.

**واژه‌های کلیدی:** الکترولیت حالت جامد، هدایت یونی، لیتیم آلومینیوم تیتانیوم فسفات.

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد - سرامیک، دانشگاه صنعتی شریف

۲- دانشیار گروه سرامیک دانشگاه صنعتی شریف

\*-نویسنده مسئول مقاله: [stsamintooofan@gmail.com](mailto:stsamintooofan@gmail.com)

## پیشگفتار

بالارفتن تقاضا برای انرژی با رشد سالانه ۲/۵٪، افزایش تحقیقات در زمینه منابع انرژی با بازده بالا و ادوات نگهداری انرژی را به دنبال داشته است. جستجوها برای باتری‌های قابل شارژ با چگالی انرژی بالا به معرفی باتری‌های فلز-هوا انجامید. باتری‌های فلز-هوا که در آنها واکنش کاتدی کاهش اکسیژن است از بیش‌ترین میزان چگالی انرژی برخوردارند چرا که کاتد این باتری‌ها در درون باتری قرار نداشته و از هوای اطراف گرفته می‌شود. در بین باتری‌های فلز-هوا باتری لیتیم-هوا به علت بیش‌ترین میزان ظرفیت مخصوص (۳۸۶۲ mAh/g) و کم‌ترین مقدار پتانسیل الکتروشیمیایی بیش‌ترین میزان ولتاژ و چگالی انرژی را داراست. با وجود سرعت گرفتن تحقیقات در زمینه باتری-های لیتیم-هوا همچنان چالش‌های زیادی در ساخت باتری-هایی با قیمت مناسب، ایمنی، بازده و عمر بالا وجود دارد. از مهم‌ترین این چالش‌ها می‌توان به ساخت الکترولیت حالت جامد با هدایت یونی بالا و در حد هدایت یونی الکترولیت-های مایع اشاره کرد. یکی از انواع الکترولیت‌های حالت جامد که از اجزای اصلی بیش‌تر انواع باتری‌های لیتیم-هوا محسوب می‌شوند، الکترولیت‌های ناسیکونی هستند که پرکاربردترین آنها لیتیم آلومینیوم تیتانیوم فسفات با فرمول شیمیایی  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  است. تاکنون روش-های زیادی برای LATP مورد بررسی قرار گرفته است که مهم‌ترین آنها موارد زیر است:

روش ذوب-کوئنچ<sup>۱</sup> [۱-۳]

روش‌های حالت جامد [۴-۹]

روش‌های شیمیایی.

روش ذوب-کوئنچ یک روش ذوب دمای بالا محسوب شده که در آن دماهای حدود  $1450^\circ\text{C}$  برای فرآیند سنتز لازم است [۱۰]. در روش‌های حالت جامد به همراه آسیاب-کاری با انرژی بالا امکان کنترل اندازه کریستالیت‌ها با تنظیم دمای آسیاب‌کاری مهیا است. از این روش برای ساخت نانو سرامیک‌ها استفاده می‌شود [۱۱]. اگرچه مشکل به وجود آمدن فازهای مخرب خواص با مقادیر بسیار کم به

علت خروج لیتیم در حین زینتر کردن در دمای بالا ( $^\circ\text{C}$ )  $1100$  وجود دارد [۱۰].

در روش‌های شیمیایی وجود انتخاب‌های بسیار در بین مواد اولیه و تغییر پارامترهای سنتز به ما امکان کنترل ترکیب و مورفولوژی سنتز را می‌دهد [۱۲]. همچنین با میل کردن به سمت سنتز دمای پایین در مقایسه با روش‌های دمای بالای برپایه ذوب و حالت جامد می‌توانیم ضمن کنترل توزیع اندازه ذرات و رسیدن به ذرات ریزتر از کمک-زینترها یا افزودنی‌هایی جهت افزایش چگالی استفاده کنیم [۱۳]. از جهت دیگر، سنتزهای دمای پایین از منظر مصرف انرژی نیز مقرون به صرفه‌ترند [۱۴].

Duluard و همکارانش برای سنتز پودر  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  از روش هم‌رسوبی استفاده کردند. آنها همچنین اثر فشار پرس را بر هدایت یونی قرص قبل از زینتر کردن و اثر دما و زمان زینتر را بر هدایت یونی قرص زینتر شده به روش جرقه‌زنی پلاسما<sup>۲</sup> مورد بررسی قرار دادند. در نهایت با بهینه کردن فشار پرس و پارامترهای زینتر بیش‌ترین هدایت یونی در حد  $10^{-4}$  S/cm و بیش‌ترین چگالی حدود ۹۷٪ چگالی تئوری به دست آمد. آنها نتیجه گرفتند که فشار پرس بر هدایت یونی پودر قبل از زینتر تأثیری نداشته و پودر و همچنین پارامتر دما و زمان زینتر بر هدایت یونی قرص بعد از زینتر تأثیر کمی داشته-اند [۱۲].

اکثر روش‌های بر پایه سل-ژل LATP با استفاده از  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  و آلکوکسیدهای تیتانیوم می‌باشد [۱۷-۱۵]. مشکلات سنتز به روش سل-ژل شامل کم بودن حلالیت فسفات‌ها در حلال‌های الکلی و تشکیل محصولات ناشی از هیدرولیز آلکوکسیدهای تیتانیوم در حضور آب می-باشد [۱۸].

Kotobuki برای سنتز LATP از روش سل-ژل استفاده کرد. هدایت یونی کل در این بررسی  $10^{-4}$  S/cm به دست آمد. Kotobuki و همکارانش در تحقیق دیگری با استفاده از روش هم‌رسوبی پودر LATP را سنتز کردند.

<sup>۲</sup> -Spark plasma sintering

<sup>۱</sup> -Melt-quench

مرزدانه‌های ذوب شده<sup>۱</sup> می‌باشد. همچنین در نمونه‌های زینتر شده در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  جدایش فازی مشاهده شد [۱۳].

Breuer و همکارانش در سنتز  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  به روش سل-ژل توانستند با افزایش ضخامت قرص پرس و زینتر شده سهم هدایت یونی دانه را از مرزدانه‌ها جدا کرده و برای هر دو هم چنین برای هدایت یونی کل در دماهای پایین‌تر از دمای اتاق عددی گزارش کنند. آن‌ها در این پژوهش موفق شدند به چگالی‌ای برابر با  $95\%$  چگالی تئوری دست یابند [۲۲].

Linova و همکارانش روش سل ژل را برای سنتز  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  انتخاب کردند. آن‌ها جهت نشان دادن لایه‌ای نازک از LATP بر روی یک زیر لایه از روش ریخته-گری نواری استفاده کردند. بیش‌ترین هدایت یونی در این پژوهش برای قرصی با تخلخل  $17\%$  و برابر  $10^{-5} \text{ S/cm}$  به دست آمد [۲۳].

Hallopeau و همکارانش برای سنتز و زینتر همزمان  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  از روش زینتر واکنشی همراه با میکروویو<sup>۲</sup> استفاده کردند. در این پژوهش هدایت یونی به دست آمده برای قرصی با چگالی نسبی  $88\%$  برابر  $10^{-4} \times 3/15 \text{ S/cm}$  به دست آمد [۲۴].

در پژوهش دیگری که توسط Yu و همکارانش انجام شد، بیش‌ترین چگالی قرصی از جنس  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  سنتز شده با روش سل ژل  $2/77 \text{ g.cm}^{-3}$  و بیش‌ترین هدایت یونی  $10^{-4} \times 1/88 \text{ S/cm}$  نتیجه‌گیری شد [۲۵].

هدایت یونی کل در الکترولیت‌های حالت جامد غالباً از دو بخش هدایت یونی بالک (که مربوط به دانه‌ها است) و هدایت یونی مرزدانه‌ها تشکیل شده است. بررسی‌ها حاکی از آن است که در سیستم LATP هدایت یونی مرزدانه‌ها بسیار کم‌تر از هدایت یونی دانه‌ها است. مقاومت مرزدانه‌ها در این سیستم تنها ناشی از یک نوع مانع (به عنوان مثال

هدایت یونی بالای به دست آمده در این روش  $10^{-1} \text{ S/cm}$  است که ناشی از اتصال خوب دانه‌ها به یکدیگر است [۲۰، ۱۹، ۱۴].

سنتز  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  به روش سل-ژل توسط Yoon و همکارانش نیز صورت گرفت. Yoon و همکارانش هدایت یونی را وابسته به میزان کریستالی بودن دانه‌ها، ناحیه گردنی تشکیل شده بین آن‌ها و تراکم دانه‌ها دانستند و بیش‌ترین هدایت یونی را برابر با  $10^{-5} \times 7/8 \text{ S/cm}$  به دست آوردند [۱۰].

Kunshina و همکارانش پودر  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  را از محلول‌های پروکسید مواد اولیه تهیه کردند که پس از کلسیناسیون پودر در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  هدایت یونی قرص-های پرس و زینتر شده در حدود  $10^{-4} \times 5-4 \text{ S/cm}$  اندازه‌گیری شد. چگالی قرص‌های به دست آمده توسط آن‌ها  $90\%$  تا  $92\%$  چگالی تئوری بود [۲۱].

Schroeder و همکارانش برای سنتز LATP از روشی برپایه واکنش رسوب‌دهی استفاده کردند. آن‌ها بر این باورند که تغییر شرایط سنتز پودر بر میزان جایگزین‌های کاتیونی، میزان کریستالی بودن و تشکیل فازهای ثانویه تأثیرگذار است. اگرچه تغییر در میکروساختار ناشی از شرایط سنتز متفاوت اثر بیشتری بر خواصی مانند هدایت یونی خواهد داشت. آن‌ها افزایش اندازه دانه‌ها و وجود گردنی‌های مشخص در بین ذرات را علت اصلی افزایش هدایت یونی در بهترین نمونه عنوان کردند [۱۸].

Key و همکارانش برای سنتز  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  محلولی از یون‌ها در یک مخلوط اسیدی استفاده کردند. در این تحقیق علاوه بر روش محلولی از روش جامد نیز برای سنتز LATP استفاده گردید. نتایج مقایسه این دو روش نشان داد که در روش حالت جامد مقدار  $\text{AlPO}_4$  تشکیل شده  $10\%$  درصد وزنی بوده در حالی که در روش محلولی این مقدار کم‌تر از حد تشخیص آنالیز تفرق اشعه ایکس بوده است. تصویر ریزساختار نمونه‌ها حاکی از آن است که نمونه‌های آنیل و زینتر شده در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  دارای

<sup>1</sup> -fused

<sup>2</sup> -Microwave-assisted reactive sintering

### ۳- چگالی

Bucharsky و همکارانش ادعا کردند، نمونه‌های با چگالی بیش از ۹۰٪ چگالی تئوری هدایت یونی بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارند [۲۷].

### ۴- تعداد مرزخانه‌ها

کاهش تعداد مرزخانه‌ها به علت مقاومت بالای آن‌ها در اثر زینتر شدن مناسب قرص، باعث افزایش هدایت یونی می‌گردد [۱۴].

با توجه به نتایج بررسی‌های مطالعاتی و عملی انجام شده در این پژوهش سنتر LAMP به روش شیمیایی در دستور کار قرار گرفت با این هدف که روش مورد استفاده تکرار پذیری داشته و ماده‌ای با خلوص بالا تولید گردد.

در این پژوهش ابتدا پودر  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  با استفاده از روش رسوب‌دهی درجا تهیه گردید. خصوصیات پودر تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت و مناسب‌ترین پودر برای ساخت غشاء هادی یون لیتیم انتخاب شد. به این ترتیب غشاء با روش ساخت از پودر و با تغییر فشار پرس و زمان زینتر ساخته شد.

### مواد و روش‌ها

جهت سنتر LAMP از روش رسوب‌دهی درجا به شرح زیر استفاده شده است. مواد اولیه مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر  $\text{NH}_4\text{OH}$  به ۲۵ میلی‌لیتر  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  اضافه شده که در نتیجه آن رسوب سفیدرنگی تشکیل می‌گردد. این رسوب سفیدرنگ سپس با مقداری آب دیونیزه شسته شده و در پایان مقداری آب دیونیزه به آن اضافه می‌شود تا حجم آن ۱۰۰ میلی‌لیتر گردد. در این مرحله  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  با واکنش شیمیایی رابطه ۱ تولید می‌شود:

(۱)

بعد از آن ۲۰۰ میلی‌لیتر اگزالیک اسید به محلول اضافه می‌شود و تا زمانی که محلول کاملاً شفاف به دست نیامده از همزن مغناطیسی برای همزدن محلول استفاده می‌گردد.

یک لایه فضایی باردار<sup>۱</sup> بلکه ناشی از تعدادی مانع به صورت سری در مرزخانه‌ها است. جهت‌های کریستالی قرار گرفتن دانه‌ها و وجود نابجایی در محل مرزخانه‌ها در این مسئله بسیار مؤثر است [۲۶]. همین مقاومت بیش‌تر مرزخانه‌ها نسبت به دانه‌ها این مسئله را به ذهن متبادر می‌کند که هدایت یونی کل سیستم را می‌توان با بهبود گردنی-ها و چگالی و میکروساختار قطعه بهبود داد [۱۲، ۱۰].

Schroeder با بررسی چند روش ساخت پودر LAMP ادعا کرد که روش‌های مختلف ساخت این ماده از منظر جایگزینی کایتون‌ها، بلورینگی و تشکیل فازهای ناخالصی تفاوت‌های زیادی با یکدیگر ندارند؛ اما آنچه تفاوت در هدایت یونی را به طور مؤثرتری تحت تأثیر قرار می‌دهد، میکروساختار ماده تهیه شده است [۱۸].

با بررسی پژوهش‌های پیشین انجام شده عوامل میکروساختاری مؤثر بر هدایت یونی قرص‌های زینتر شده را می‌توان به شرح زیر نام برد:

### ۱- اندازه دانه‌ها و توزیع آن‌ها

با توجه به بیش‌تر بودن هدایت یونی درون دانه‌ای نسبت به مرزخانه‌ها بعضی از محققین افزایش اندازه دانه‌ها را به نفع هدایت یونی دانسته و آن را علت افزایش هدایت یونی در بعضی نمونه‌ها ذکر کرده‌اند [۱۸، ۱۲]. اگرچه Duluard گزارش کرد، حضور تعدادی دانه با اندازه بزرگ در میکروساختار به علت اتصال ضعیف آن‌ها، موجب کاهش هدایت یونی در نمونه می‌گردد [۱۲]. همچنین Bucharsky و همکارانش کاهش فاصله نفوذی در اثر همگن شدن میکروساختار و توزیع اندازه دانه‌ها را به عنوان عامل افزایش هدایت یونی معرفی کردند [۲۴].

### ۲- اتصالات ریزساختاری مناسب

تعدادی از محققان وجود اتصال مناسب بین ذرات را عامل<sup>۱</sup> به وجود آمدن شبکه نفوذی و افزایش هدایت یونی دانسته‌اند [۱۹، ۱۶، ۱۲]. همچنین وجود گردنی‌های تشکیل شده در حین زینتر کردن به هدایت یونی کمک می‌کند [۱۸، ۱۰].

<sup>۱</sup> -Space charge barrier

به منظور بررسی دمای مناسب برای تبلور پودر LATP از آنالیز توزین حرارتی (LINSEIS, STA (TG-DTG) و آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) PT1600) استفاده گردید. این آنالیزها با سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  انجام شد. برای مشخص تر شدن مکان پیک مدنظر تحلیل مشتق نمودار DSC یا DDSC در دستور کار قرار گرفت. همچنین جهت بررسی دقیق تر دمای تبلور LATP الگوی پراش پودرهای آنیل شده در دماهای مختلف با استفاده از آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) (Inel, EQuniox) (3000) به دست آمد. در این آنالیز از لامپ مس LLF با طول موج  $1/54$  آنگستروم استفاده شد و نتایج آن با استفاده از نرم افزار X'Pert HighScore تحلیل گردید.

پودر LATP3 به عنوان پودر اولیه برای ساخت غشاء سرامیکی استفاده شد. جهت بهبود تراکم پودر در حین پرس کردن از آسیاب لרزشی با سرعت  $8000\text{rpm}$  استفاده شد و پودر پس از یک ساعت آسیاب کاری مورد بررسی های بعدی قرار گرفت.

واکنش شیمیایی در این مرحله به صورت رابطه ۲ می باشد:

$$\text{TiO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

به محلول به دست آمده  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ،  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  و  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  در نسبت های مولی لازم افزوده می گردد. محلول حاصل تا زمان خشک شدن با همزن مغناطیسی همزده می شود ضمن اینکه حرارت با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به آن اعمال می گردد. ژل به دست آمده سپس در آون قرار داده می شود تا به صورت پودر سفیدرنگی درآید. با توجه به افزودن مقادیر بصورت استیکیومتری محصول نهایی LATP بدست می آید و بقیه مواد موجود مانند  $\text{NO}_3^-$  و  $\text{NH}_4^+$  بصورت بخارات از سیستم خارج می شوند و یا با اکسیژن ترکیب شده و می سوزند. پودر LATP جهت تعیین دمای مناسب برای تبلور تحت عملیات حرارتی در چهار دمای مختلف قرار گرفت. جدول دمای عملیات حرارتی نمونه ها نشان می دهد.

هر کدام از نمونه با سرعت  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به دمای  $T_{\text{cr}}$  رسیده و سپس به مدت ۶ ساعت در همان دما نگهداری شد.

جدول ۱- مواد اولیه مورد استفاده در سنتز پودر LATP به روش رسوب دهی درجا

نام ترکیب	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
لیتیم دی هیدروژن فسفات	$\text{LiH}_2\text{PO}_4$	Merck
دی آمونیوم فسفات	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Merck
اگزالیک اسید	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Merck
محلول آمونیوم هیدروکسید	$\text{NH}_4\text{OH}$	Merck
لیتیم دی هیدروژن فسفات	$\text{LiH}_2\text{PO}_4$	Merck
آلمینیوم نیترات نه آبه	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck
تیتانیوم ایزوپروپوکسید	$\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$	Merck

جدول ۲- معرفی نمونه ها با دمای عملیات حرارتی مختلف

نمونه	$T_{\text{cr}}(^{\circ}\text{C})$
LATP1	۵۰۰

LATP2	۶۵۰
LATP3	۸۰۰
LATP4	۹۵۰

جدول ۳ - زمان زینتر و فشار پرس برای نمونه‌های مختلف

نمونه	زمان زینتر (h)	فشار پرس (Mpa)
S1	۱۲	۳۰۰
S2	۱۲	۵۰
S3	۳	۵۰
S4	۳	۳۰۰

پارافین پوشش داده شده تا آب به درون آن نفوذ نکند و سپس وزن قطعه پارافین زده شده یک بار در هوا ( $m_1$ ) و یک بار در آب ( $m_2$ ) اندازه‌گیری می‌شود. به این ترتیب چگالی قطعه ( $\rho$ ) از رابطه ۳ محاسبه می‌گردد.

$$\rho = \frac{m}{m_1 - m_2} \quad (3)$$

### بررسی میکروساختار ماده

جهت بررسی میکروساختار ماده، رشد یا عدم رشد افراطی دانه‌ها و اتصالات آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. توزیع اندازه دانه‌ها با استفاده از تصاویر SEM گرفته شده و با نرم افزار ImageJ بررسی شد و نمودارهای آن رسم گردید.

### نتایج و بحث

#### آنالیز توزین حرارتی

نتایج آنالیز توزین حرارتی برای پودر سنتز شده به روش رسوب‌دهی درجا پیش از تبلور در **Error! Reference source not found.** نشان داده شده است. تا دمای  $1000^\circ\text{C}$ ،  $65\%$  از وزن نمونه کاهش یافته است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، بیش‌تر کاهش وزن نمونه تا دمای  $400^\circ\text{C}$  اتفاق می‌افتد که می‌توان آن را به خروج  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{NH}_3$  و  $\text{CO}_2$  از مخلوط پودر نسبت داد [۱۳، ۱۰]. در دمای بالای  $500^\circ\text{C}$  همچنان مقدار بسیار کمی کاهش وزن

جهت ساخت غشاء سرامیکی از روش ساخت از پودر استفاده گردید. برای این منظور یک گرم پودر با استفاده از پرس معمولی یک طرفه به قرص تبدیل شد و سپس برای فرآیند زینتر کردن در کوره قرار گرفت. قطر قرص‌های ساخته شده  $20$  میلی‌متر بود. فشار پرس و زمان زینتر به عنوان متغیر در فرآیند انتخاب شدند. جهت بررسی اثر این متغیرها بر متغیر پاسخ یعنی هدایت یونی و چگالی نمونه-هایی با مشخصات آورده شده در جدول ۳ ساخته شد. تمامی قرص‌ها در مرحله زینتر با سرعت  $330^\circ\text{C}/\text{h}$  به دمای مورد نظر رسیدند.

#### اندازه‌گیری هدایت یونی

ابتدا قرص‌ها تا رسیدن به ضخامت  $1$  میلی‌متر پالایش شده و قسمتی از نمونه‌ها با لایه‌ای از طلا پوشانده شد. جهت اندازه‌گیری خواص هدایت یونی از دستگاه پتانسیواستات (BioLogic, VSP-300) در محدوده فرکانس  $10^6 - 1$  Hz استفاده شد. ولتاژ تحریکی برای این آزمایش  $10$  mV بوده و نرم افزار اندازه‌گیری EC-Lab مورد استفاده قرار گرفت. جهت محاسبه هدایت یونی نیز از همین نرم افزار استفاده شد.

#### اندازه‌گیری چگالی

جهت محاسبه چگالی هر قرص از استاندارد ASTM c914-95 استفاده شد. در این روش ابتدا وزن قطعه در هوا ( $m$ ) اندازه‌گیری می‌شود. بعد از آن سطح قطعه با

گرفته شده از نمودار DDSC می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش دمای آنیل از  $500^{\circ}\text{C}$  تا  $800^{\circ}\text{C}$  شدت تمامی پیک‌ها افزایش یافته است که این امر می‌تواند ناشی از افزایش بلورینگی پودر در اثر افزایش دمای آنیل باشد.

شدت بعضی پیک‌ها در نمونه LTP4 نسبت به نمونه LTP3 کمتر ( $2\theta = 24.9^{\circ}$ ) و در مورد بعضی پیک‌ها بیشتر ( $2\theta = 21.26^{\circ}$ ) است. این مسئله را می‌توان به رشد کریستال‌ها در بعضی جهات خاص در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  نسبت داد.

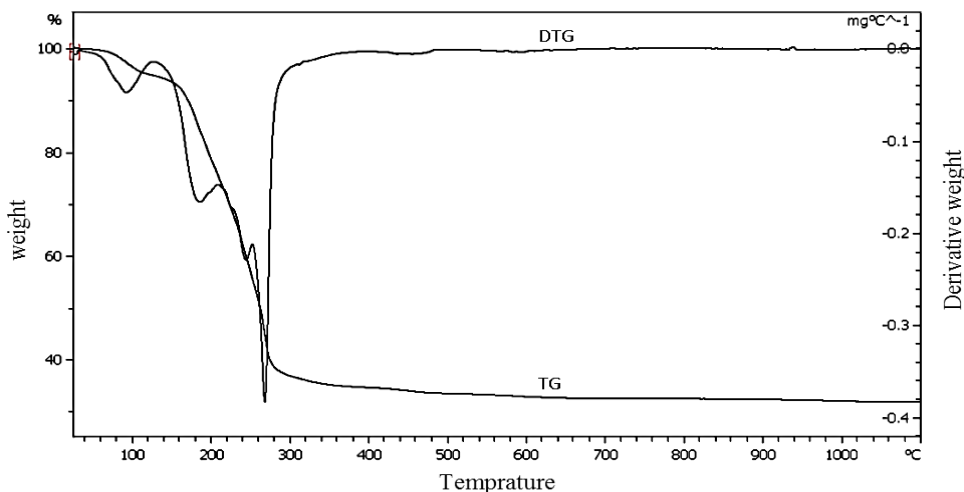
در انتخاب پودر مناسب برای ساخت غشاء سرامیکی هدف رسیدن به فاز کاملاً کریستالی ناسیکونی بوده است تا هدایت یونی مناسبی فراهم آورد. از طرف دیگر عدم تشکیل فاز ناخالصی  $\text{AlPO}_4$  به دلیل اثرات منفی بر هدایت یونی غشاء مدنظر است. با این هدف نمونه LTP3 به عنوان پودر اولیه برای ساخت غشاء سرامیکی در نظر گرفته شد.

در نمونه مشاهده می‌شود که ناشی از خروج لیتیم اضافی در هنگام سنتز پودر به صورت  $\text{Li}_2\text{O}$  از سیستم می‌باشد [۱۳].

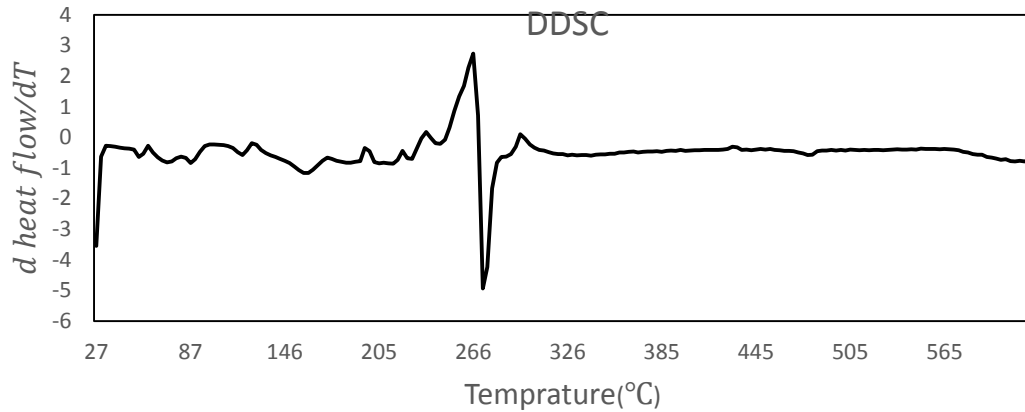
از آنالیز توزین حرارتی به نظر می‌رسد، دمای شروع تبلور می‌بایست دماهای بالاتر از  $400^{\circ}\text{C}$  انتخاب گردد. از نمودار DDSC ( **Error! Reference source not found.**) برای مشخص کردن دقیق دمای تبلور استفاده شد. این نمودار دارای پیکی در دمای کمی پایین‌تر از  $500^{\circ}\text{C}$  می‌باشد که می‌تواند نشان‌دهنده تبلور پودر LTP3 باشد.

### آنالیز XRD

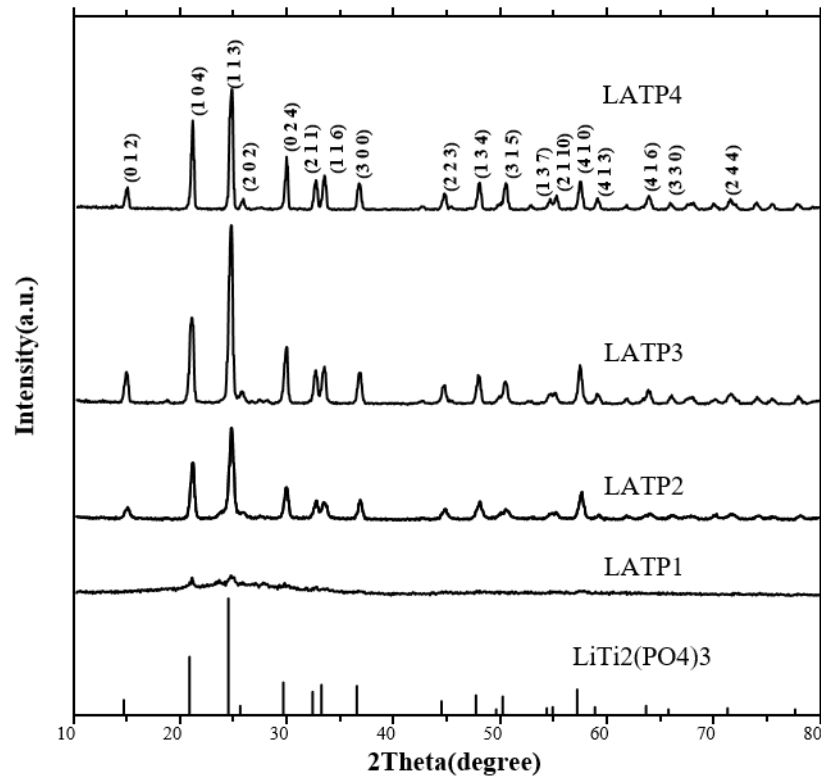
تصویر الگوی پراش پودرهای آنیل شده در دماهای مختلف در شکل ۳ آمده است. الگوی پراش تمامی نمونه‌ها نشان از تشکیل فاز خالص  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  در حد تشخیص آنالیز XRD دارد. وجود اولین پیک‌های فاز کریستالی در LTP1 آنیل شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  تأییدی بر نتیجه



شکل ۱- منحنی آنالیز توزین حرارتی برای پودر سنتز شده پیش از تبلور



شکل ۲- منحنی DDSC برای پودر سنتز شده پیش از تبلور



شکل ۳- تصویر الگوی پراش پودرهای آنیل شده در دماهای مختلف

یون لیتیم از سیستم به صورت  $\text{Li}_2\text{O}$  شده و در مرحله زینترکردن به تشکیل سریع تر فاز  $\text{AlPO}_4$  کمک کند.

این نمونه هم دارای بلورینگی مناسب است و هم فاقد فازهای ناخالص می باشد. ضمن اینکه افزایش دمای آنیل تا  $950^\circ\text{C}$  تأثیری در افزایش بلورینگی نداشته و حتی بیش تر بودن دمای آنیل ممکن است، موجب خروج مقدار بیشتری



الکتریکی ( $\sigma_T$ ) برای هر کدام از رابطه ۶ محاسبه می-گردد [۲۷].

$$\sigma_T = \frac{l}{A} \times \frac{1}{R_T} \quad (۶)$$

در این رابطه  $l$  و  $A$  به ترتیب ضخامت و سطح مقطع قطعه می‌باشند.

#### Error! Reference source not found.

نشان‌دهنده نتایج کمی استخراج شده برای مقاومت بالک و مقاومت کل نمونه‌های S1 تا S4 می‌باشد. همان‌گونه که از جدول پیداست، بیش‌ترین هدایت یونی مربوط به نمونه S3 و برابر با  $1.0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  و کم‌ترین هدایت یونی مربوط به نمونه S2 و برابر با  $2.9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  می‌باشد. بیش‌ترین هدایت یونی به دست آمده نزدیک به بالاترین هدایت به دست آمده در پژوهش‌های دیگر محققان مانند پژوهش‌های انجام شده توسط Dulaurd و Yu [۱۲, ۲۵] است.

به علت شرایط زینتر متفاوت در نمونه‌ها هدایت یونی کل تا یک مرتبه بزرگی در آن‌ها تفاوت دارد. به این معنی که شرایط زینتر بر میکروساختار ماده تأثیر گذاشته و هدایت یونی آن را تغییر می‌دهد. علت تفاوت هدایت یونی نمونه‌ها با بررسی میکروساختار آن در بخش بعد بیش‌تر توضیح داده شده است. همچنین هدایت یونی کل با هدایت یونی بالک در بعضی نمونه‌ها حتی تا دو مرتبه بزرگی تفاوت دارند. زمانی که هدایت یونی مرزدانه کم و هدایت یونی بالک زیاد باشد، هدایت یونی کل به وسیله هدایت مرزدانه‌ها محدود می‌شود. علت تفاوت زیاد هدایت یونی کل و هدایت یونی بالک نیز همین مسئله است.

#### هدایت یونی قرص‌های زینتر شده در شرایط مختلف

نمودارهای نایکویست نمونه‌های S1 تا S4 در شکل ۴ نشان داده شده است. تمامی این نمودارها شامل یک نیم‌دایره به همراه یک دنباله با زاویه تقریبی  $45^\circ$  در فرکانس‌های پایین می‌باشند. این دنباله که عنصر مداری معادل آن واربرگ است، پلاریزاسیون الکتروود را نشان می‌دهد و بنابراین نیازی نیست در آنالیز امپدانس در نظر گرفته شود. مدار معادل نیم‌دایره مشاهده شده در نمودار نایکویست در **Error! Reference source not found.** نشان داده شده است.

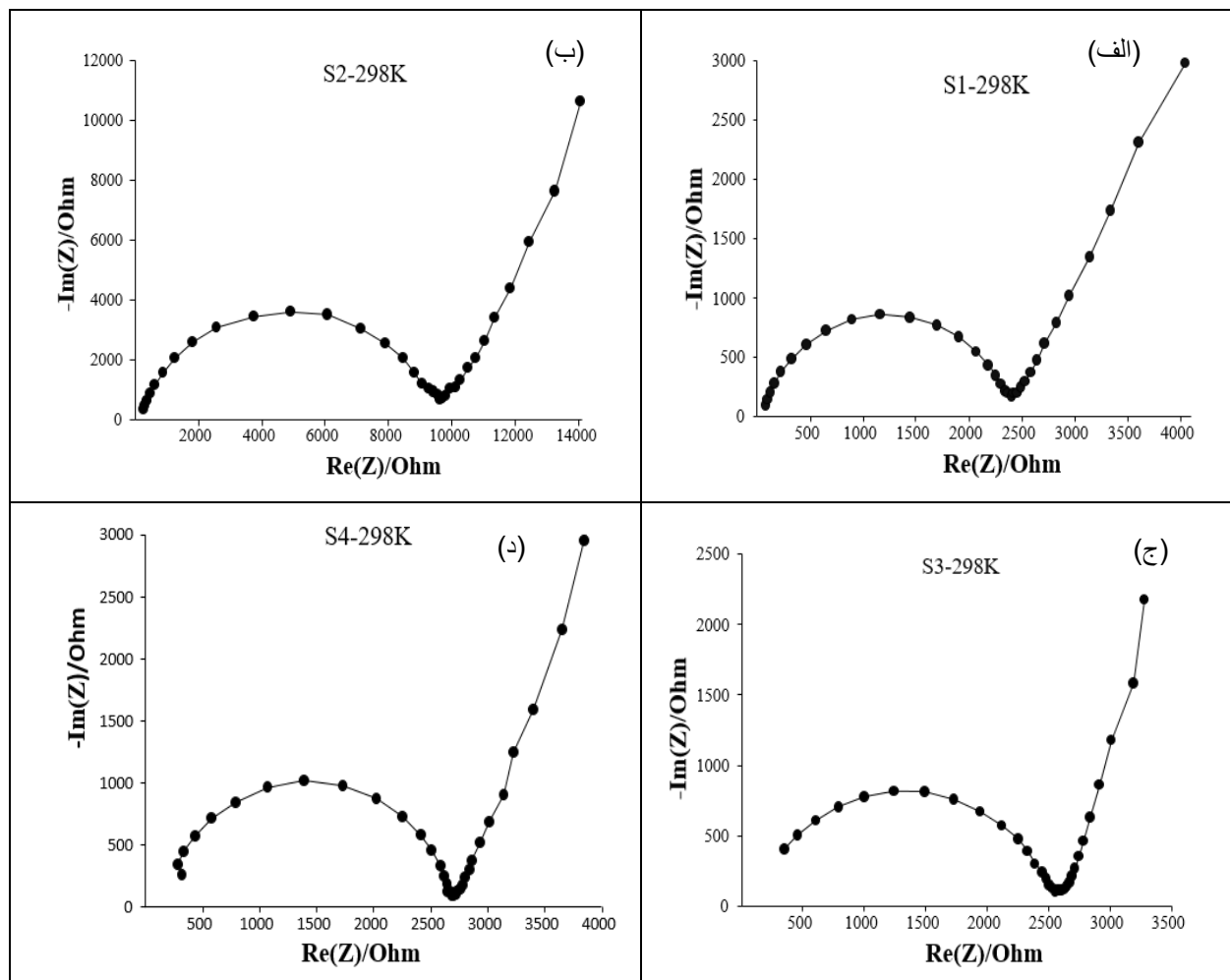
در این مدار عنصر CPE که المان فاز ثابت نامیده می‌شود، رفتاری مشابه یک خازن داشته با این تفاوت که خازن غیرایده‌آل نامیده می‌شود و امپدانس آن ( $Z_{CPE}$ ) از رابطه ۴ محاسبه می‌گردد [۲۸].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0(\omega i)^n} \quad (۴)$$

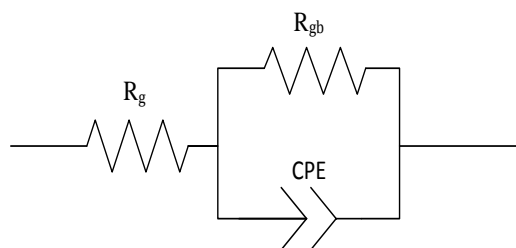
که در این رابطه

$$Q_0 = 1/|Z| \text{ at } \omega = 1 \text{ rad/s} \quad (۵)$$

همچنین  $n$  ثابتی بین ۰ تا ۱ و مستقل از فرکانس و  $\omega$  فرکانس است. وجود همین عنصر که مبین رفتار یک لایه دوگانه الکتریکی است، سبب می‌گردد که نیم‌دایره به وجود آمده یک نیم‌دایره کامل نباشد. مقاومت یونی کل، در الکترولیت‌های حالت جامد از دو بخش مقاومت بالک ( $R_b$ ) و مقاومت مرزدانه ( $R_{g,b}$ ) تشکیل می‌گردد. مقاومت بالک از محل تقاطع نیم‌دایره نایکویست با محور  $x$ ها در فرکانس‌های بالا و مقاومت کل از تقاطع نیم‌دایره با محور  $x$ ها در فرکانس‌های پایین به دست می‌آید. بعد از آن هدایت



شکل ۴ - منحنی نایکوئیست الف) نمونه S1 ب) نمونه S2 ج) نمونه S3 د) نمونه S4



شکل ۵ - مدار معادل منحنی نایکوئیست قرص های زینتر شده

جدول ۴ - هدایت یونی کل و بالک برای نمونه های S1 تا S4

نمونه	A(cm <sup>2</sup> )	l(mm)	$\sigma_{\text{bulk}}(\text{S.cm}^{-1})$	$\sigma_{\text{total}}(\text{S.cm}^{-1})$
S1	۱	۱	$۳/۳۴ \times ۱۰^{-۳}$	$۴/۱ \times ۱۰^{-۵}$

S2	۰/۳۶	۱	$۱/۹۵ \times 10^{-۳}$	$۲/۹ \times 10^{-۵}$
S3	۰/۳۶	۱	$۴/۲۸ \times 10^{-۳}$	$۱/۰۷ \times 10^{-۴}$
S4	۱	۱	$۷/۰۶ \times 10^{-۴}$	$۳/۶۸ \times 10^{-۵}$

$S.cm^{-1}$   $۴/۱ \times 10^{-۵}$  در مرتبه دوم قرار دارد. این نمونه هم دارای دانه‌های کوچک‌تر از ۵۰۰ نانومتر و هم دارای تعداد زیادی دانه‌های بزرگ‌تر از ۲ میکرومتر می‌باشد. تصویر SEM از سطح قطعه در **Error! Reference source not found.** **not found.** نشان داده شده است. توزیع اندازه دانه‌ها نیز در **Error! Reference source not found.** نشان داده شده است.

با توجه به بزرگ بودن اندازه تعداد زیادی از دانه‌ها می‌توان گفت تعداد مرزدانه‌ها در این نمونه کم بوده و این مسئله به نفع هدایت یونی است و از این جهت انتظار می‌رود این نمونه هدایت یونی بالایی داشته باشد. اگر چه همگن نبودن ریزساختار و وجود تعداد زیادی دانه با اندازه زیر یک میکرومتر بر هدایت یونی اثر منفی دارد. همچنین این قطعه دارای ترک‌های با طول چند صد میکرومتر بوده که در اثر تنش‌های حرارتی وارد شده به قطعه در حین فرآیند زینتر به وجود آمده‌اند [۲۷] (**Error! Reference source not found.**) این ترک‌ها نیز خود عامل کاهش هدایت یونی محسوب می‌گردند.

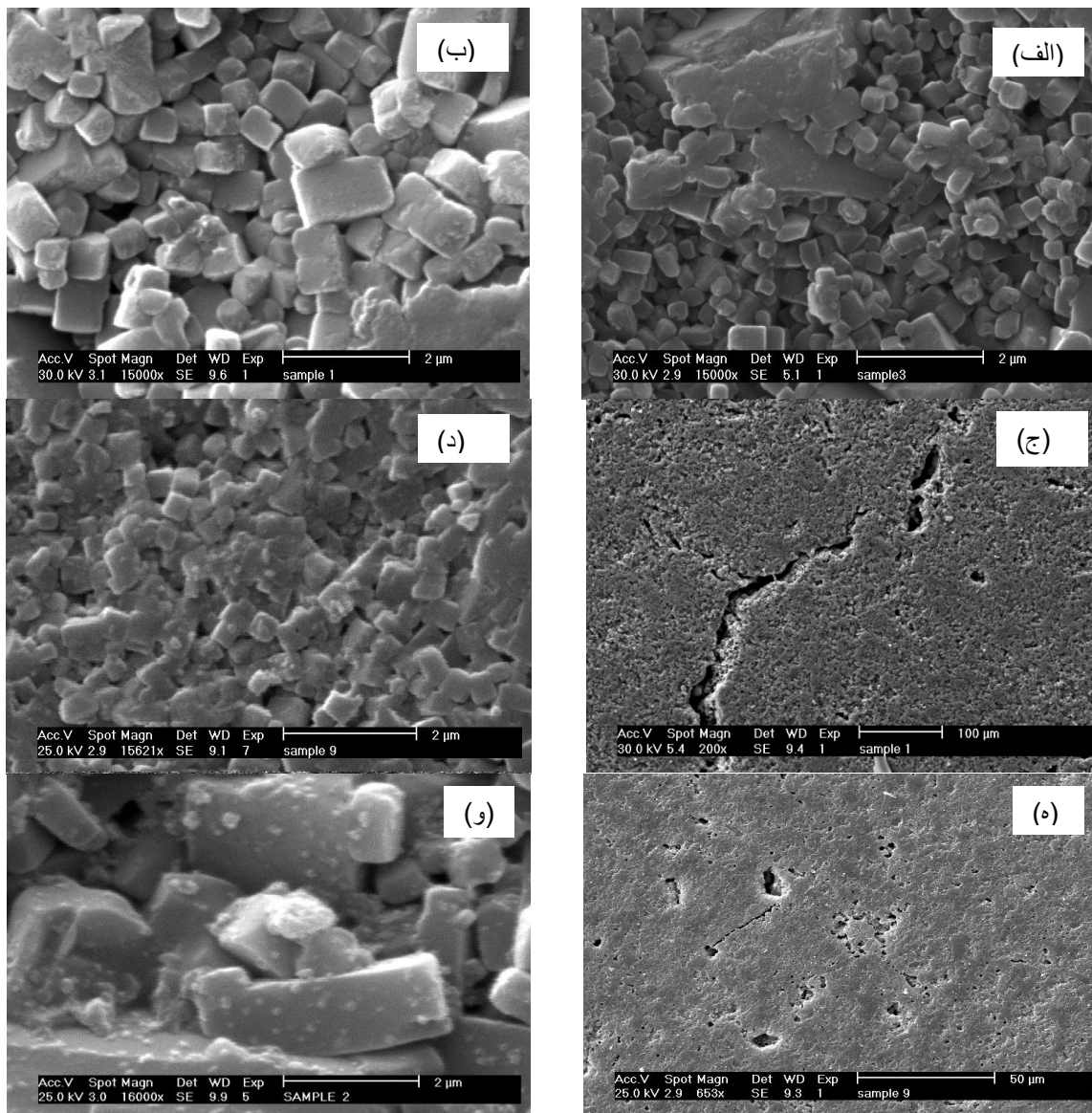
نمونه بعدی از نظر هدایت یونی نمونه S4 با هدایت یونی کل  $۳/۶۸ \times 10^{-۵} S.cm^{-1}$  می‌باشد. نتایج آنالیز SEM در **Error! Reference source not found.** و توزیع اندازه دانه‌ها در این نمونه در **Error! Reference source not found.** (ج) حاکی از آن است که متوسط اندازه دانه‌ها ۳۵۰ نانومتر بوده و رشد افراطی در تعداد زیادی دانه در این نمونه مشاهده نشده است، ضمن اینکه اتصال دانه‌ها به یکدیگر مناسب بوده و چگالی قطعه نیز بالاست؛ اما هدایت یونی پایین این قطعه را می‌توان به ترک‌هایی نسبت داد که در سطح نمونه در **Error! Reference source not found.** قابل مشاهده است.

### چگالی قرص‌های زینتر شده در شرایط مختلف

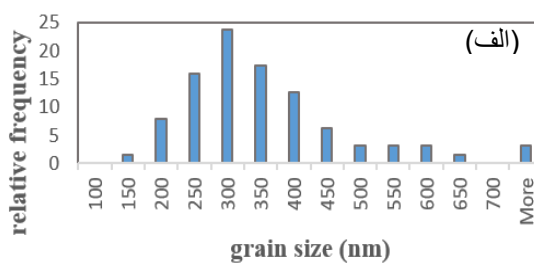
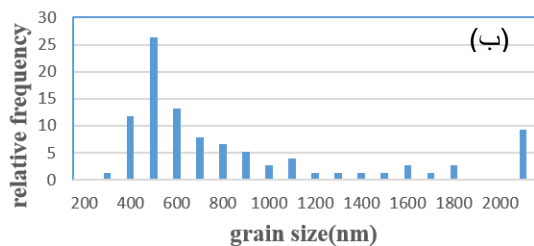
نتایج چگالی قرص‌های زینتر شده در شرایط مختلف در **Error! Reference source not found.** نشان داده شده است. بیش‌ترین چگالی مربوط به نمونه S4 و برابر با  $۲/۷۷ g/cm^3$  است که این نمونه دارای سطح بالای فشار زینتر می‌باشد. انتظار می‌رود نمونه S1 با توجه به بالاتر بودن زمان زینتر در آن نیز چگالی بالاتری داشته باشد. کاهش چگالی در این نمونه می‌تواند به علت وجود میکروتورک‌هایی باشد که با افزایش زمان ماندگاری در دمای بالا در قطعه به وجود آمده است (**Error! Reference source not found.**) کم‌ترین چگالی نیز مربوط به نمونه S3 و برابر با  $۲/۶۴ g/cm^3$  است که فشار و زمان زینتر در آن در سطح پایین خود قرار دارند.

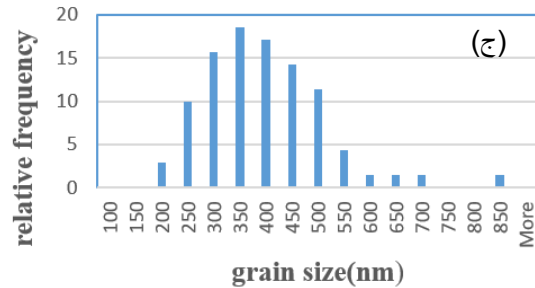
### مقایسه هدایت یونی نمونه‌های مختلف با توجه به میکروساختار آن‌ها

بالاترین نمونه از نظر میزان هدایت یونی نمونه S3 با هدایت یونی کل  $۱/۰۷ \times 10^{-۴} S.cm^{-1}$  است. تصویر آنالیز SEM گرفته شده از نمونه S3 در **Error! Reference source not found.** (الف) نشان می‌دهد که تعدادی از دانه‌ها رشد افراطی داشته‌اند. اگرچه تعداد این دانه‌ها زیاد نیست و این مسئله می‌تواند به علت زمان کم زینتر (۳ ساعت) این نمونه باشد. چرا که در نمونه S2 با فشار پرس مشابه و زمان زینتر ۱۲ ساعت رشد افراطی در بسیاری از دانه‌ها دیده می‌شود. در نمونه S3 همان‌گونه که در **Error! Reference source not found.** اندازه متوسط دانه‌ها ۳۰۰ نانومتر بوده و چگالی آن  $۲/۶۸ g.cm^{-3}$  است که چگالی نسبتاً بالایی محسوب می‌گردد. نمونه S1 از منظر هدایت یونی با مقدار



شکل ۶- الف) ریزساختار نمونه S3 در بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر ب) ریزساختار نمونه S1 در بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر ج) ریز ساختار نمونه S1 در بزرگنمایی ۲۰۰ برابر د) ریزساختار نمونه S4 در بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر ه) ریز ساختار نمونه S4 با بزرگنمایی ۶۵۳ برابر و) ریزساختار نمونه S2 در بزرگنمایی ۱۶۰۰۰ برابر





شکل ۷- الف) توزیع اندازه دانه‌ها در نمونه S3 ب) توزیع اندازه دانه‌ها در نمونه S1 ج) توزیع اندازه دانه‌ها در نمونه S4

همچنین وجود این چندوجهی‌ها می‌تواند عاملی برای رشد افراطی دانه‌ها باشد در ساختارهایی که در آن‌ها دانه‌ها به شکل چندوجهی هستند، رشد افراطی دانه‌ها ناشی از تحرک بیش‌تر بعضی مرزدانه‌ها نسبت به بعضی دیگر است. این تفاوت در تحرک مرزدانه‌ها خود می‌تواند ناشی از تفاوت در نیروی محرکه آن‌ها یا وجود عیوب در مرزدانه‌ها باشد [۳۳]. در واقع تفاوت در رشد دانه‌ها برای دانه‌های ناصاف و چند وجهی در تفاوت در وابستگی سرعت رشد با نیروی محرکه است که در دانه‌های ناصاف به صورت خطی و در دانه‌های چندوجهی به صورت غیر خطی است. در این وابستگی غیر خطی اگر نیروی محرکه کم‌تر یک مقدار بحرانی باشد، رشد قابل ملاحظه نبوده و بعد از آن مقدار بحرانی رشد به صوت خطی به نیروی محرکه وابسته است [۳۴].

### نتیجه گیری

پودر LATP بدون فازهای ناخالصی با روش رسوب‌دهی درجا با موفقیت سنتز شد و بهترین بلورینگی با آنیل کردن پودر در دمای  $800^\circ\text{C}$  به دست آمد. بیش‌ترین هدایت یونی به دست آمده مربوط به نمونه پرس شده با فشار ۵۰ Mpa و زمان زینتر ۳ ساعت و برابر با  $1.0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  است.

در بررسی اثر میکروساختار بر هدایت یونی مشخص شد، رشد افراطی دانه‌ها و همگن نبودن ریز ساختار تأثیر زیادی بر هدایت یونی نمونه‌ها می‌گذارد. همچنین ترک‌ها و میکروتورک‌هایی که در طول فرآیند ساخت در قطعه به وجود می‌آیند نیز بر هدایت یونی اثر زیادی داشته و آن را کاهش می‌دهد. این ترک‌ها در نمونه‌های S1 (زینتر شده با فشار

بعد از آن نمونه S2 دارای بیش‌ترین میزان هدایت یونی و برابر با  $2.9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  است. در این نمونه نیز مانند نمونه S1 رشد افراطی در مورد بسیاری از دانه‌ها دیده شده است. (Error! Reference source not found.) این رشد افراطی همان‌گونه که برای نمونه S1 ذکر شد از جهت کاهش تعداد مرزدانه‌ها مثبت و از این جهت که یک رشد غیرعادی محسوب شده و ریزساختار را ناهمگن می‌کند منفی است.

مقایسه دقیق‌تر بین هدایت یونی نمونه‌ها نیازمند بررسی کیفی و کمی فازهای ناخالصی ایجاد شده و دیگر پارامترهای ریزساختاری مانند ثوابت شبکه و اثر آن‌ها بر هدایت یونی می‌باشد؛ اما به طور کلی مقایسه نمونه‌ها با شرایط زینتر مختلف و چگالی متفاوت در تطابق با نتیجه پژوهش‌هایی نظیر پژوهش انجام شده توسط Ma و Yang است. Ma و همکارانش بالاترین هدایت یونی را برای قرصی با بالاترین چگالی به دست نیاوردند. آن‌ها علت این امر را رشد بیش از حد بعضی دانه‌ها و در نتیجه به وجود آمدن میکروتورک‌هایی در طول مرزدانه‌ها دانستند [۲۹]. Yang نیز با تغییر زمان زینتر به این نتیجه رسید که با افزایش زمان زینتر، از بین رفتن یون لیتیم و دانه‌های با اندازه بیش از حد دو اثر بد هستند که هدایت یونی را پایین می‌آورند. او بهترین هدایت یونی را در زمان زینتر ۷ ساعت و در دمای زینتر  $900^\circ\text{C}$  به دست آورد [۳۰].

به طور کلی کریستال‌های مشاهده شده در نمونه‌ها به شکل چندوجهی هستند. وجود این چندوجهی‌ها در بعضی از دیگر پژوهش‌های انجام شده نیز گزارش شده است [۳۲، ۳۱].



بر میکروساختار ماده می‌گذارد، احتمال تشکیل فازهای ناخالصی را در آن افزایش می‌دهد که این فازها خود عامل دیگری برای کاهش هدایت یونی هستند. لذا ارزیابی دقیق وجود حضور و میزان فازهای ناخالصی جهت تفسیر هدایت یونی مورد نیاز است.

#### References:

1. I. Abrahams and E. Hadzifejzovic, "Lithium ion conductivity and thermal behaviour of glasses and crystallised glasses in the system  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ ," *Solid State Ionics*, vol. 134, pp. 249–257, 2000.
2. S. Soman, Y. Iwai, J. Kawamura, and A. Kulkarni, "Crystalline phase content and ionic conductivity correlation in LATP glass-ceramic," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 5, pp. 1761–1766, Nov. 2011.
3. J. L. Narváez-Semanate and a. C. M. Rodrigues, "Microstructure and ionic conductivity of  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  NASICON glass-ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 25–26, pp. 1197–1204, Aug. 2010.
4. T. Salkus, A. Dindune, Z. Kanepė, J. Ronis, A. Urcinskas, A. Kezionis, and A. Orliukas, "Lithium ion conductors in the system  $\text{Li}_{1+y}\text{Ge}_{2-x-y}\text{Ti}_x\text{Al}_y(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0.1\div 0.3$ ,  $y=0.07\div 0.21$ )," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1282–1287, Jul. 2007.
5. H. Rusdi, A. A. Rahman, R. H. Y. Subban, and N. S. Mohamed, "Characterisation of Lithium Aluminium Titanium Phosphate as Solid Electrolytes Synthesized by Mechanical Milling Method," *Adv. Mater. Res.*, vol. 545, pp. 190–194, 2012.
6. H. Peng, H. Xie, and J. B. Goodenough, "Use of  $\text{B}_2\text{O}_3$  to improve  $\text{Li}^+$ -ion transport in  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based ceramics," *J. Power Sources*, vol. 197, pp. 310–313, Jan. 2012.
7. A. K. et al. F. Orliukas, □, T. Šalkus, "Structure and broadband

پرس  $300\text{Mpa}$  و زمان زینتر ۱۲ ساعت) و  $\text{S}_4$  (زینتر شده با فشار پرس  $300\text{Mpa}$  و زمان زینتر ۳ ساعت) که سطح بالایی از فشار را تحمل کرده‌اند مشاهده شده است. چگالی قطعات در این بررسی تفاوت زیادی با یکدیگر نداشته که همین امر می‌تواند علت اثر کم چگالی بر هدایت یونی باشد.

- واضح است که افزایش زمان زینتر علاوه بر اثراتی که impedance spectroscopy of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_y\text{Y}_x\text{-yTi}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.3$ ;  $y = 0.1, 0.2$ ) solid electrolyte ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 620–625, 2012.
8. S. Branch, "Lithium Titanium Phosphate as Cathode, Anode and Electrolyte for Lithium Rechargeable Batteries," *Chem. Sustain. Dev.*, vol. 2, pp. 253–260, 2005.
  9. N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, a. P. Stepanov, and a. L. Buzlukov, "Lithium conductivity and lithium diffusion in NASICON-type  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0; 0.3$ ) prepared by mechanical activation," *Ionics (Kiel)*, vol. 14, no. 4, pp. 303–311, Jan. 2008.
  10. Y. Yoon, J. Kim, C. Park, and D. Shin, "The relationship of structural and electrochemical properties of NASICON structure  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  electrolytes by a sol-gel method," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 14, no. 4, pp. 563–566, 2013.
  11. G. Vijayan, Lakshmi; Govindaraj, "ELECTRICAL RELAXATION STUDIES OF HIGH ENERGY BALL-MILLED NASICON TYPE MATERIALS," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 72, no. 6, pp. 613–619, 2011.
  12. S. Duluard, A. Paillassa, L. Puech, P. Vinatier, V. Turq, P. Rozier, P. Lenormand, P.-L. Taberna, P. Simon, and F. Ansart, "Lithium conducting solid electrolyte  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  obtained via solution chemistry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 6, pp. 1145–1153, Jun. 2013.
  13. B. Key, D. J. Schroeder, B. J. Ingram, and J. T. Vaughey, "Solution-Based

Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Conducting Phosphate Ceramics for Lithium Metal Batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 24, pp. 287–293, 2012.

14. M. Kotobuki, “Preparation of Li-ion conductive ceramics through a sol-gel route,” in 2nd International Conference on Electrical, Electronics and Civil Engineering, 2012, vol. 3, pp. 165–167.

15. [P. Zhang, H. Wang, Q. Si, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, “High lithium ion conductivity solid electrolyte of chromium and aluminum co-doped NASICON-type  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,” *Solid State Ionics*, vol. 272, pp. 101–106, Apr. 2015.

16. Z. Xiao, S. Chen, and M. Guo, “Influence of  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  addition on properties of lithium ion-conductive electrolyte  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 21, no. 11, pp. 2454–2458, Nov. 2011.

17. K. Takahashi, J. Ohmura, D. Im, D. J. Lee, T. Zhang, N. Imanishi, a. Hirano, M. B. Phillipps, Y. Takeda, and O. Yamamoto, “A Super High Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte of Grain Boundary Modified  $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ ,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, p. A342, 2012.

18. M. Schroeder, S. Glatthaar, and J. R. Binder, “Influence of spray granulation on the properties of wet chemically synthesized  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) powders,” *Solid State Ionics*, vol. 201, no. 1, pp. 49–53, Oct. 2011.

19. [M. Kotobuki, M. Koishi, and Y. Kato, “Preparation of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte via a co-precipitation method,” *Ionics (Kiel)*, vol. 19, no. 12, pp. 1945–1948, Oct. 2013.

20. M. Kotobuki and M. Koishi, “Preparation of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 4645–4649, May 2013.

21. G. B. Kunshina, O. G. Gromov, E. P. Lokshin, and V. T. Kalinnikov, “Preparation of powders and films of the lithium ion conducting solid electrolyte  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ,” *Inorg. Mater.*, vol. 49, no. 1, pp. 95–100, Dec. 2012.

22. S. Breuer, D. Prutsch, Q. Ma, V. Epp, F. Preishuber-Pflügl, F. Tietz, and M. Wilkening, “Separating bulk from grain boundary Li ion conductivity in the sol-gel prepared solid electrolyte  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 42, pp. 21343–21350, 2015.

23. B.O. Linova, S.D. Kobylanska, A.G. Bilous, A.V. Ragulya, I.O. Dulina, “SYNTHESIS OF  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  FILMS WITH NASICON STRUCTURE BY «TAPE CASTING» METHOD,” *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, vol. 7, no. 4, pp. 389–394, 2016.

24. Leopold Hallopeau, Damien Bregiroux, Gwenaëlle Rouse, David Portehault, Philippe Stevens, Gwenaëlle Toussaint, Christel Laberty-Robert, “Microwave-assisted reactive sintering and lithium ion conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte,” *Journal of Power Sources*, no. 378, p. 48–52, 2018.

25. Shicheng Yu, Andreas Mertens, Xin Gao, Deniz Cihan Gunduz, “Influence of microstructure and  $\text{AlPO}_4$  secondary-phase on the ionic conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid-state electrolyte,” *Functional Materials Letters*, vol. 9, no. 5, pp. 1650066–6, 2016.

26. M. Gellert, K. I. Gries, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, and B. Roling, “Grain Boundaries in a Lithium Aluminum Titanium Phosphate-Type Fast Lithium Ion Conducting Glass Ceramic: Microstructure and Nonlinear Ion Transport Properties,” *J. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 22675–22678, 2012.

27. E. C. Bucharsky, K. G. Schell, a. Hintennach, and M. J. Hoffmann,

“Preparation and characterization of sol-gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,” *Solid State Ionics*, vol. 274, pp. 77–82, Jun. 2015.

28. Qianli Ma, Qi Xu, Chih-Long Tsai, Frank Tietz, Olivier Guillon, "A Novel Sol-Gel Method for Large-Scale Production of Nanopowders: Preparation of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  as an Example," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, no. 2, pp. 410-414, 2016.

29. J. YANG, "Synthesis and Characterizations of Lithium Aluminum Titanium Phosphate ( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ) Solid Electrolytes for All-Solid-State Li-ion Batteries," Wright State University, Dayton, 2017.

30. B. Le Gorrec and C. Montella, *Handbook of Electrochemical Impedance*

*Spectroscopy ELECTRICAL CIRCUITS*. 2013, p. 5.

31. V. T. Gromov, O.G., Kunshina, G.B., Kuz'min, A.P., Kalinnikov, "Ionic conductivity of solid electrolytes based on  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 69, no. 3, pp. 385–388, 1996.

32. [C.-M. Chang, Y. Il Lee, S.-H. Hong, and H.-M. Park, "Spark Plasma Sintering of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Solid Electrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 7, pp. 1803–1807, Jul. 2005.

33. S.-J. L. Kang, *Sintering Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Burlington: Elsevier, 2005, pp. 39–74.

34. S.-J. L. Kang, "Normal and Abnormal Grain Growth in Polycrystals," *DAEJEON*, 2009.



