

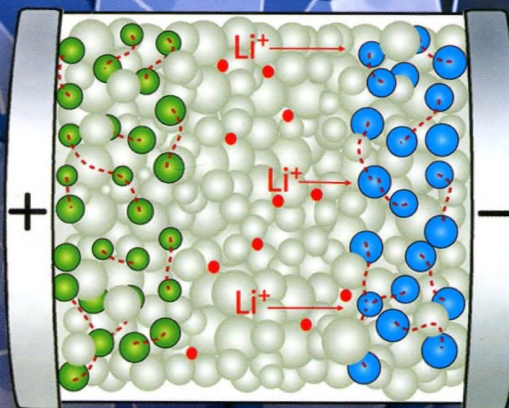
544.6.018

Б43



А.Г. БЕЛОУС,  
С.Д. КОБИЛЯНСКАЯ

# ОКСИДНЫЕ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ



НАЦИОНАЛЬНАЯ  
АКАДЕМИЯ НАУК  
УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

NATIONAL  
ACADEMY OF SCIENCES  
OF UKRAINE

V. I. VERNADSKII INSTITUTE  
OF GENERAL AND INORGANIC  
CHEMISTRY



A. G. BELOUS, S. D. KOBLYANSKA

**LITHIUM  
CONDUCTING  
SOLID OXIDE  
ELECTROLYTES**

---

*“SCIENTIFIC BOOK”  
PROJECT*

---

KYIV  
NAUKOVA DUMKA  
2018

А. Г. БЕЛОУС, С. Д. КОБИЛЯНСКАЯ

# **ОКСИДНЫЕ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ**

---

*ПРОЕКТ  
“НАУКОВА КНИГА”*

---

КИЕВ  
НАУКОВА ДУМКА  
2018

УДК 544.6.018.462+546.34

В монографии систематизированы литературные данные и результаты, полученные авторами по разработке твердотельных оксидных литийпроводящих материалов с высокой проводимостью, описано их возможное применение в твердотельных литиевых аккумуляторах. Проанализированы результаты исследований кристаллических литийпроводящих материалов на основе оксидных систем со структурами перовскита, NASICON, фаната, LIPON, которые демонстрируют высокую литиевую проводимость. Изложены методы синтеза и изучения электрофизических свойств, описаны некоторые возможные применения указанных материалов в твердотельных электрохимических устройствах.

Для научных сотрудников, инженеров, аспирантов, студентов, занимающихся синтезом, исследованием свойств литийпроводящих материалов и разработкой электрохимических устройств на их основе.

У монографії систематизовано літературні дані і результати, отримані авторами з розробки твердотільних оксидних літійпровідних матеріалів з високою провідністю, описано їх можливе застосування в твердотільних літєвих аккумуляторах. Проаналізовано результати досліджень кристалічних літійпровідних матеріалів на основі оксидних систем зі структурами перовськіту, NASICON, гранату, LIPON, які демонструють високу літєву провідність. Викладено методи синтезу і вивчення електрофізичних властивостей, описано деякі можливі застосування цих матеріалів у твердотільних електрохімічних пристроях.

Для наукових співробітників, інженерів, аспірантів, студентів, які займаються синтезом, дослідженням властивостей літійпровідних матеріалів та розробкою електрохімічних пристроїв на їх основі.

**Р е ц е н з е н т ы :**

академик НАН Украины, доктор химических наук,  
профессор *М. Т. Картель*,  
член-корреспондент НАН Украины, доктор технических наук,  
профессор *А. В. Рагуля*

*Рекомендовано к печати ученым советом  
Института общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины  
(протокол № 6 от 26.05.2016 г.)*

**Видання здійснено за кошти Цільової комплексної програми  
“Створення та розвиток науково-видавничого комплексу  
НАН України”**

Научно-издательский отдел медико-биологической,  
химической и геологической литературы

Редактор *Н. А. Серебрякова*

© А. Г. Белоус, С. Д. Кобилянская, 2018  
© НВП «Видавництво “Наукова думка”  
НАН України», дизайн, 2018

ISBN 978-966-00-1614-9

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
<b>Глава 1. ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА</b> .....	9
1.1. Стабилизация структуры перовскита титанатов лантана ионами щелочных металлов .....	9
1.2. Кристаллическая структура $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ .....	11
1.3. Синтез литийпроводящих материалов $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ .....	16
1.3.1. Метод твердофазных реакций .....	16
1.3.2. Методы осаждения .....	21
1.3.3. Синтез наночастиц $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ золь-гель-методом .....	27
1.3.4. Синтез наночастиц $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ из микроэмульсий .....	30
1.3.5. Синтез монокристаллического $\text{Li}_{0,27}\text{La}_{0,59}\text{TiO}_3$ .....	33
1.4. Свойства литийпроводящих материалов $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ .....	33
1.4.1. Электропроводимость .....	33
1.4.2. Влияние ионов натрия и калия на диэлектрические спектры $\text{M}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (M - Na, K) .....	41
1.4.3. Колебательные спектры соединений $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ .....	46
1.5. Возможные области применения перовскитов $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ .....	49
1.5.1. Твердотельный электрод сравнения .....	49
1.5.2. Термостабильные сверхвысокочастотные диэлектрики .....	52
1.6. Ниобаты и танталаты лития-лантана со структурой дефектного перовскита $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$ (M - Nb, Ta) .....	53
1.6.1. Кристаллическая структура $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$ (M - Nb, Ta) .....	53
1.6.2. Влияние условий синтеза на нестехиометрию по литию твердых растворов $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$ (M - Nb, Ta) со структурой дефектного перовскита .....	55
1.6.3. Влияние замещений в А-позициях перовскитов $\text{Li}_{3x-y}\text{La}_{2/3-x-y}\text{Sr}_{2y}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на структурные особенности и ионную проводимость .....	59
1.6.4. Структурные особенности и природа ионной проводимости в системе $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$ ( $0 \leq y \leq 0,5$ ) .....	60

## Оглавление

1.6.5. Влияние интеркаляционных процессов на структуру и электрофизические свойства литийпроводящих соединений со структурой дефектного перовскита .....	66
<b>Глава 2. ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ NASICON .....</b>	<b>74</b>
2.1. Особенности кристаллической структуры NASICON .....	75
2.1.1. Кристаллическая структура натрийсодержащих материалов $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ со структурой NASICON .....	75
2.1.2. Кристаллическая структура литийсодержащих материалов со структурой NASICON .....	76
2.2. Методы синтеза литийпроводящих материалов со структурой NASICON .....	82
2.2.1. Метод твердофазных реакций .....	82
2.2.2. Золь-гель-метод .....	82
2.2.3. Метод “быстрого формирования” (“flash creation method”) .....	83
2.2.4. Метод соосаждения .....	85
2.2.5. Высокоэнергетический помол (“high-energy ball-milling”) .....	85
2.2.6. Получение объемных образцов методом литья .....	86
2.2.7. Получение объемных образцов методом спекания в плазме .....	87
2.2.8. Получение объемных образцов методом горячего прессования .....	88
2.2.9. Методы получения пленочных материалов .....	90
2.3. Электрофизические свойства материалов со структурой NASICON .....	95
2.3.1. Электрофизические свойства $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ .....	95
2.3.2. Электрофизические свойства литийсодержащих материалов со структурой NASICON .....	95
2.3.3. Анализ электрофизических свойств систем $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ .....	100
<b>Глава 3. ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА .....</b>	<b>105</b>
3.1. Особенности кристаллической структуры граната .....	105
3.1.1. Кубическая структура граната .....	106
3.1.2. Тетрагональная структура граната .....	108
3.1.3. Положение лития в структуре граната .....	109
3.1.4. Влияние катионных замещений на свойства гранатов .....	111
3.2. Методы синтеза литийпроводящих материалов со структурой граната .....	117
3.2.1. Метод твердофазных реакций .....	117
3.2.2. Золь-гель-метод синтеза .....	120
3.2.3. Метод осаждения .....	121
3.2.4. Синтез монокристаллов .....	122
3.3. Электрофизические свойства литийпроводящих гранатов .....	124
3.3.1. Литий-ионная проводимость в гранатах $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ .....	124
3.3.2. Литий-ионная проводимость в гранатах $\text{Li}_3\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ .....	126
3.3.3. Литий-ионная проводимость в гранатах $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ .....	127
3.3.4. Механизм литий-ионной проводимости в обогащенных литием гранатах .....	129
3.4. Оптические свойства материалов со структурой граната .....	133

## Оглавление

<b>Глава 4. ОКСИНИТРИД ФОСФАТА ЛИТИЯ</b> .....	134
4.1. Кристаллическая структура оксинитрида фосфата лития.....	138
4.2. Методы синтеза пленок LiPON .....	140
4.2.1. Метод высокочастотного магнетронного напыления .....	141
4.2.2. Метод азотного ионно-лучевого напыления пленок LiPON.....	153
4.2.3. Метод импульсного лазерного напыления пленок LiPON .....	153
4.2.4. Метод получения пленок LiPON плазменным осаждением реакционной смеси, испаренной электронным пучком (plasma- assisted deposition of E-beam reaction evaporation) .....	154
4.2.5. Метод получения пленок LiPON плазменным направленным осаждением из паровой фазы (plasma-assisted directed vapor deposition) .....	155
4.3. Получение объемных оксинитридов фосфата лития (в виде стекол).....	157
4.4. Особенности структуры тонких пленок оксинитрида фосфата лития .....	162
4.5. Возможные области применения тонких пленок оксинитрида фосфата лития .....	167
<b>Глава 5. ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЛИТИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ</b> .....	171
5.1. Анодные материалы .....	173
5.1.1. Недостатки анодных материалов.....	175
5.2. Катодные материалы .....	176
5.2.1. Катодные материалы на основе диоксидов переходных ме- таллов .....	177
5.2.2. Катодные материалы на основе халькогенидов металлов .....	180
5.2.3. Катодные материалы на основе $\text{LiFePO}_4$ .....	180
5.2.4. Катодные материалы на основе $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	181
5.2.5. Катодные материалы на основе оксидов $\text{V}_2\text{O}_5$ .....	184
5.3. Твердые электролиты .....	184
5.4. Натриевые аккумуляторы .....	187
<b>Глава 6. МОНОЛИТНЫЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЛИТИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b> .....	190
6.1. Анодные материалы для твердотельных монокристаллических литиевых ак- кумуляторов на основе сульфидов.....	190
6.2. Катодные материалы для монокристаллических твердотельных литиевых ак- кумуляторов .....	193
6.3. Твердые электролиты на основе сульфидов и окисульфидов.....	197
<b>Глава 7. ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫЕ ЛИТИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ</b> .....	200
7.1. Толсто пленочные литиевые аккумуляторы с твердым электролитом на основе $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ .....	201
7.2. Толсто пленочные литиевые аккумуляторы с твердым электролитом на основе $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ .....	203
7.3. Толсто пленочные литиевые аккумуляторы с твердым электролитом на основе граната .....	205



## Оглавление

<b>Глава 8. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЛИТИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ</b> .....	212
8.1. Анодные материалы для тонкопленочных аккумуляторов .....	216
8.1.1. Аноды, работающие на основе реакций преобразования .....	216
8.2. Катодные материалы для тонкопленочных аккумуляторов .....	221
8.2.1. Катодные материалы типа LiMO, работающие на основе ре- акций интеркаляции .....	221
8.2.2. Тонкопленочные электроды со структурой оливина .....	223
8.2.3. Катоды на основе углеродных тонких пленок .....	223
8.3. Свойства интерфейса тонкопленочных электрода/электролита .....	224
8.4. Твердотельные тонкопленочные литиевые аккумуляторы и их ос- новные характеристики.....	225
<b>Глава 9. ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ</b> .....	228
9.1. Принцип работы литий-воздушного аккумулятора.....	228
9.2. Полимерные и полимер-керамические композиты, применяемые в литий-воздушном аккумуляторе .....	234
9.3. Неорганические материалы на основе неоксидных систем, приме- няемые в литий-воздушном аккумуляторе.....	235
9.4. Неорганические материалы на основе оксидных систем, приме- няемые в литий-воздушном аккумуляторе.....	236
9.4.1. Оксиды со структурой перовскита, применяемые в литий- воздушном аккумуляторе .....	237
9.4.2. Оксиды со структурой NASICON, применяемые в литий- воздушном аккумуляторе .....	239
9.4.3. Оксиды со структурой граната, применяемые в литий-воз- душном аккумуляторе .....	242
9.4.4. Оксинитрид фосфата лития, применяемый в литий-воздуш- ном аккумуляторе .....	242
9.4.5. Защитные мембраны, применяемые для предотвращения контакта керамической мембраны с анодом.....	243
9.5. Особенности конструкции литий-воздушного аккумулятора.....	245
9.5.1. Проблемы воздушного электрода.....	247
9.5.2. Проблемы, связанные с анодом и электролитом.....	251
9.5.3. Фильтрация воздуха от паров воды.....	254
9.5.4. Удельная мощность литий-воздушного аккумулятора .....	255
9.6. Лабораторные примеры литий-воздушных аккумуляторов .....	257
9.7. Пути дальнейших исследований литий-воздушных аккумуляторов .....	263
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	265
<b>SUMMARY</b> .....	267
<b>СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ</b> .....	269
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	271

# CONTENTS

INTRODUCTION.....	5
<i>Chapter 1. LITHIUM ION CONDUCTING MATERIALS WITH PEROVSKITE</i>	
<b>STRUCTURE</b> .....	9
1.1. Perovskite structure stabilization of lanthanum titanates with alkali ions.....	9
1.2. Crystal structure of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ .....	11
1.3. Synthesis of lithium ion conducting $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ materials .....	16
1.3.1. Solid-state reaction method .....	19
1.3.2. Precipitation method.....	21
1.3.3. Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ nanoparticles .....	27
1.3.4. Synthesis of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ nanoparticles from microemulsions .....	30
1.3.5. Synthesis of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ single crystals .....	33
1.4. Properties of lithium ion conducting $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ materials .....	33
1.4.1. Electrical conductivity.....	33
1.4.2. Effect of sodium and potassium ions on dielectric spectra of $\text{M}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (M - Na, K) .....	41
1.4.3. Vibration spectra of $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ compounds .....	46
1.5. Possible applications of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ perovskites.....	49
1.5.1. Solid-state reference electrode .....	49
1.5.2. Thermostable MW dielectrics.....	52
1.6. Lanthanum-lithium niobates and tantalates with defect $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$ perovskite structure (M – Nb, Ta).....	53
1.6.1. Crystal structure of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$ (M – Nb, Ta).....	53
1.6.2. Effect of synthesis conditions on the lithium nonstoichiometry of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\square_{4/3-2x}\text{M}_2\text{O}_6$ solid solutions (M – Nb, Ta) with defect perovskite structure .....	55
1.6.3. Effect of substitutions in the A positions of $\text{Li}_{3x-y}\text{La}_{2/3-x-y}\text{Sr}_{2y}\square_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ perovskites on structure peculiarities and ionic conductivity .....	59
1.6.4. Structure peculiarities and the nature of ionic conduction in the $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\square\text{Nb}_2\text{O}_6$ system ( $0 \leq y \leq 0.5$ ).....	60
1.6.5. Effect of intercalation processes on the structure and electrophysical properties of lithium ion conducting compounds with defect-perovskite structure .....	66
<i>Chapter 2. LITHIUM ION CONDUCTING MATERIALS WITH NASICON</i>	
<b>STRUCTURE</b> .....	74
2.1. Peculiarities of the NASICON crystal structure.....	75
2.1.1. Crystal structure of sodium-containing $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ materials with NASICON structure .....	75

## Contents

2.1.2. Crystal structure of lithium-containing materials with NASICON structure .....	76
2.2. Methods for the synthesis of lithium ion conducting materials with NASICON structure .....	82
2.2.1. Solid-state reaction method .....	82
2.2.2. Sol-gel method.....	82
2.2.3. Flash creation method.....	83
2.2.4. Co-precipitation method .....	85
2.2.5. High-energy ball milling.....	85
2.2.6. Preparation of bulk samples by casting.....	86
2.2.7. Preparation of bulk samples by plasma sintering .....	87
2.2.8. Preparation of bulk samples by hot pressing.....	88
2.2.9. Methods for the preparation of film materials.....	89
2.3. Electrophysical properties of materials with NASICON structure .....	95
2.3.1. Electrophysical properties of $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ .....	95
2.3.2. Electrophysical properties of lithium-containing materials with NASICON structure .....	95
2.3.3. Analysis of the electrophysical properties of $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ systems.....	100
<b>Chapter 3. LITHIUM ION CONDUCTING MATERIALS WITH GARNET STRUCTURE .....</b>	<b>105</b>
3.1. Peculiarities of the garnet crystal structure .....	105
3.1.1. Cubic garnet structure .....	106
3.1.2. Tetragonal garnet structure.....	108
3.1.3. Position of lithium in the garnet structure .....	109
3.1.4. Effect of cation substitutions on the properties of garnets.....	111
3.2. Methods for the synthesis of lithium ion conducting materials with garnet structure.....	117
3.2.1. Solid-state reaction method .....	117
3.2.2. Sol-gel synthesis method .....	120
3.2.3. Precipitation method.....	121
3.2.4. Synthesis of single crystals.....	122
3.3. Electrophysical properties of lithium ion conducting garnets.....	124
3.3.1. Lithium ion conduction in $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ garnets .....	124
3.3.2. Lithium ion conduction in $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ garnets .....	126
3.3.3. Lithium ion conduction in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ garnets .....	127
3.3.4. Lithium ion conduction mechanism in lithium-rich garnets .....	129
3.4. Optical properties of materials with garnet structure.....	133
<b>Chapter 4. LITHIUM PHOSPHATE OXYNITRIDE.....</b>	<b>134</b>
4.1. Crystal structure of lithium phosphate oxynitride .....	138
4.2. Methods for the synthesis of LIPON films .....	140
4.2.1. High-frequency magnetron sputtering method .....	141
4.2.2. Nitrogen ion-beam sputtering method of LIPON films .....	153
4.2.3. Pulsed laser deposition method of LIPON films .....	153
4.2.4. Method of plasma-assisted deposition of E-beam reaction evaporation .....	154
4.2.5. Plasma-assisted directed vapor deposition method .....	155

## Contents

4.3. Preparation of bulk lithium phosphate oxynitrides (in the form of glasses) .....	157
4.4. Structure peculiarities of lithium phosphate oxynitride thin-films .....	157
4.5. Possible applications of lithium phosphate oxynitride thin-films .....	167
<b>Chapter 5. SOLID-STATE LITHIUM BATTERIES</b> .....	171
5.1. Anodic materials .....	173
5.1.1. Main problems of anodic materials .....	175
5.2. Cathodic materials .....	176
5.2.1. Cathodic materials based on transition metal dioxides .....	177
5.2.2. Cathodic materials based on transition metal chalcogenides .....	180
5.2.3. $\text{LiFePO}_4$ – based cathodic materials .....	180
5.2.4. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ – based cathodic materials .....	181
5.2.5. Cathodic materials based on metal oxides .....	184
5.3. Solid electrolytes .....	184
5.4. Solid-state sodium batteries .....	187
<b>Chapter 6. MONOLITHIC SOLID-STATE LITHIUM BATTERIES BASED ON SULFIDE SOLID ELECTROLYTES</b> .....	190
6.1. Anodic materials for the negative electrode of monolithic solid-state lithium Batteries based on sulfides .....	190
6.2. Cathodic materials for the positive electrode of monolithic solid-state lithium batteries .....	193
6.3. Electrolytes based on sulfides and oxysulfides .....	197
<b>Chapter 7. THICK-FILM LITHIUM BATTERIES BASED ON OXIDES</b> .....	200
7.1. Thick-film lithium batteries with $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ — based electrolyte .....	201
7.2. Thick-film lithium batteries with $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ — based electrolyte .....	203
7.3. Thick-film lithium batteries with $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet based electrolyte .....	205
<b>Chapter 8. THIN-FILM LITHIUM BATTERIES BASED ON OXIDES</b> .....	212
8.1. Anodic materials for thin-film batteries .....	216
8.1.1. Anodes operating on the basis of conversion reactions .....	216
8.2. Cathodic materials for thin-film batteries .....	221
8.2.1. $\text{LiMO}$ cathodic materials functioning on the basis of intercalation reactions. Main types of cathodic materials and methods of obtaining them in the form of thin films .....	221
8.2.2. Thin-film electrodes with olivine structure .....	223
8.2.3. Cathodes based on carbon thin films .....	223
8.3. Properties of the thin-film electrode/electrolyte interface .....	224
8.4. Solid-state thin-film lithium batteries and their main characteristics .....	225
<b>Chapter 9. LITHIUM-AIR BATTERIES</b> .....	228
9.1. Operating principle of lithium-air battery .....	228
9.2. Polymer and polymer-ceramic composites used in lithium-air battery .....	234
9.3. Inorganic materials based on nonoxide systems, which are used in lithium-air battery .....	235

## Contents

---

9.4. Inorganic materials based on oxide systems, which are used in lithium-air battery.....	236
9.4.1. Use of oxides with perovskite structure in lithium-air battery .....	237
9.4.2. Use of oxides with NASICON structure in lithium-air battery .....	239
9.4.3. Use of oxides with garnet structure in lithium-air battery .....	242
9.4.4. Use of lithium phosphate oxynitride in lithium-air battery .....	242
9.4.5. Use of protective membranes for the prevention of contact of the ceramic membrane with the anode .....	243
9.5. Design features of lithium-air battery .....	245
9.5.1. Problems of air electrode .....	247
9.5.2. Problems pertaining to the anode and electrolyte .....	251
9.5.3. Filtering of air from water vapor .....	254
9.5.4. Specific power of lithium-air battery.....	255
9.6. Laboratory examples of lithium-air battery .....	257
9.7. Ways of further research of lithium-air battery .....	263
CONCLUSION .....	265
SUMMARY .....	267
LIST OF A DOPTED ABBREVIATIONS .....	269
REFERENCES .....	271