

УДК 541.135.4

## СВОЙСТВА ЛИТИЙПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ<sup>1</sup>

© 2023 г. Г. Б. Куншина<sup>а</sup>, \*, О. О. Шичалин<sup>б</sup>, А. А. Белов<sup>б</sup>, Е. К. Папынов<sup>б</sup>,  
И. В. Бочарова<sup>а</sup>, О. Б. Щербина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья – обособленное подразделение ФИЦ  
“Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

<sup>б</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

\*e-mail: g.kunshina@ksc.ru

Поступила в редакцию 16.07.2022 г.

После доработки 19.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Представлены результаты получения литийпроводящей керамики состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  методом искрового плазменного спекания (ИПС). Предложенный подход позволяет на первом этапе синтезировать из нитратно-пероксидного прекурсора монофазные порошки твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , последующая консолидация которых методом ИПС обеспечивает формирование керамики с высокой Li-ионной проводимостью и плотностью на уровне 97–98%. Изучена микроструктура и электрохимические свойства керамики  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ .

**Ключевые слова:** литийпроводящий твердый электролит, искровое плазменное спекание, керамика, ионная проводимость, электрохимический импеданс, микроструктура

**DOI:** 10.31857/S0424857023030064, **EDN:** HWRSMR

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время появляется много публикаций о новых приложениях твердых электролитов с Li-ионной проводимостью в виде селективных твердоэлектролитных мембран в электрохимических устройствах для извлечения Li электролизом из морской воды или для извлечения металлического лития из отработанных литий-ионных аккумуляторов [1, 2]. Для этих целей необходимо применять плотные мембраны с высокой ионной проводимостью. Одним из подходов к решению этой проблемы является использование флюсов с низкой температурой плавления [3]. Для улучшения спекания литийпроводящей керамики применяют спекающие добавки ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), которые способствуют уплотнению образцов и повышают  $\text{Li}^+$ -ионную проводимость [4, 5]. Также уделяется внимание использованию различных методов для получения керамики без вспомогательных веществ для спекания.

Для приготовления литийпроводящей керамики с высокой плотностью и менее дефектной структурой используют различные способы спе-

кания (классическое, микроволновое, искровое плазменное спекание, горячее прессование). Метод искрового плазменного спекания (ИПС) представляет собой высокотехнологичный подход в новом поколении синтеза керамики и является мировым трендом в области создания современных керамических материалов функционального назначения [6]. Особенность технологии заключается в высокоскоростной консолидации дисперсных материалов различного химического и фракционного состава за счет электроимпульсного нагрева при механическом сдавливании [7]. Установленными преимуществами метода ИПС перед традиционными технологиями являются: 1) низкие температуры спекания, 2) короткое время цикла спекания (минуты), низкое энергопотребление, 3) однородный нагрев материала, 4) контроль градиента температуры, 5) отсутствие спекающих добавок и пластификаторов для формирования конечной таблетки, 6) спекание порошков с широким гранулометрическим составом, 7) достижение максимальной плотности материала (до 100% от теоретической), 8) одностадийное спекание, 9) очистка поверхности частиц под действием тока. Кроме того, высокоскоростной нагрев обеспечивает формирование уникальных физико-химических характеристик и свойств получаемых материалов [8]. Обеспечен синтез мета-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.

стабильных материалов с сохранением этого состояния. Управление фазовыми превращениями достигается за счет исключения или инициирования твердофазных химических взаимодействий в процессе обработки материала.

Преимущества метода ИПС могут быть использованы при изготовлении твердоэлектролитных мембран, композитных электродов и полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов [9, 10]. Авторы работы [11] использовали метод ИПС для спекания порошков твердого электролита со структурой NASICON состава  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$  и  $\text{Fe}$ ). Метод ИПС обеспечивает получение образцов  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  с высокой плотностью (98%) при более низкой температуре и коротком времени, чем классическое спекание, избегая сегрегации примесных фаз. Однако публикации о применении метода ИПС для получения литийпроводящей керамики со структурой NASICON немногочисленны и противоречивы [10–14].

Ранее мы изучали электрохимические, термические и механические свойства твердого электролита со структурой NASICON состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , приготовленного по традиционной керамической технологии (методом холодного прессования с последующим высокотемпературным спеканием) [15, 16].

Цель настоящей работы заключалась в консолидации методом искрового плазменного спекания высокоплотной литийпроводящей керамики  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) и изучении ее физико-химических характеристик и электрохимических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

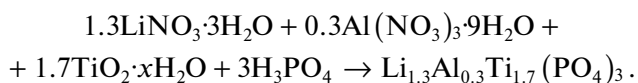
Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Для расшифровки дифрактограмм применяли международную базу данных ICDD PDF-4. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия). Удельную поверхность измеряли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300. Микроструктуру керамики LATP изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Carl Zeiss Ultra 55 (Германия) с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДС) Bruker (Германия). Удельную плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания на весах Adventurer TM “ОНАUS Corporation” (США). Гранулометрический состав исследовали на гранулометрическом анализаторе Analysette-22

NanoTec/MicroTec/XT “Fritsch” (Германия). Распределение зерен керамики по размерам определяли по сканам СЭМ с помощью программы Scan Master, которая позволяет выделять на изображении объекты, определять их характеристики и выполнять статистическую обработку совокупности выделенных объектов по выбранным критериям. Химический состав порошков и керамики LATP анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu, Япония). Пробы для анализа готовили разложением в смеси кислот ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Ионную проводимость ( $\sigma$ ) керамики LATP измеряли методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) в диапазоне частот от 10 Гц до 2 МГц в ячейке с блокирующими графитовыми электродами импедансметром Z-2000 (Elins, Россия). Электронную проводимость определяли методом потенциостатической хроноамперометрии (ПХА) [17, 18] с использованием потенциостата P-8 (Elins, Россия).

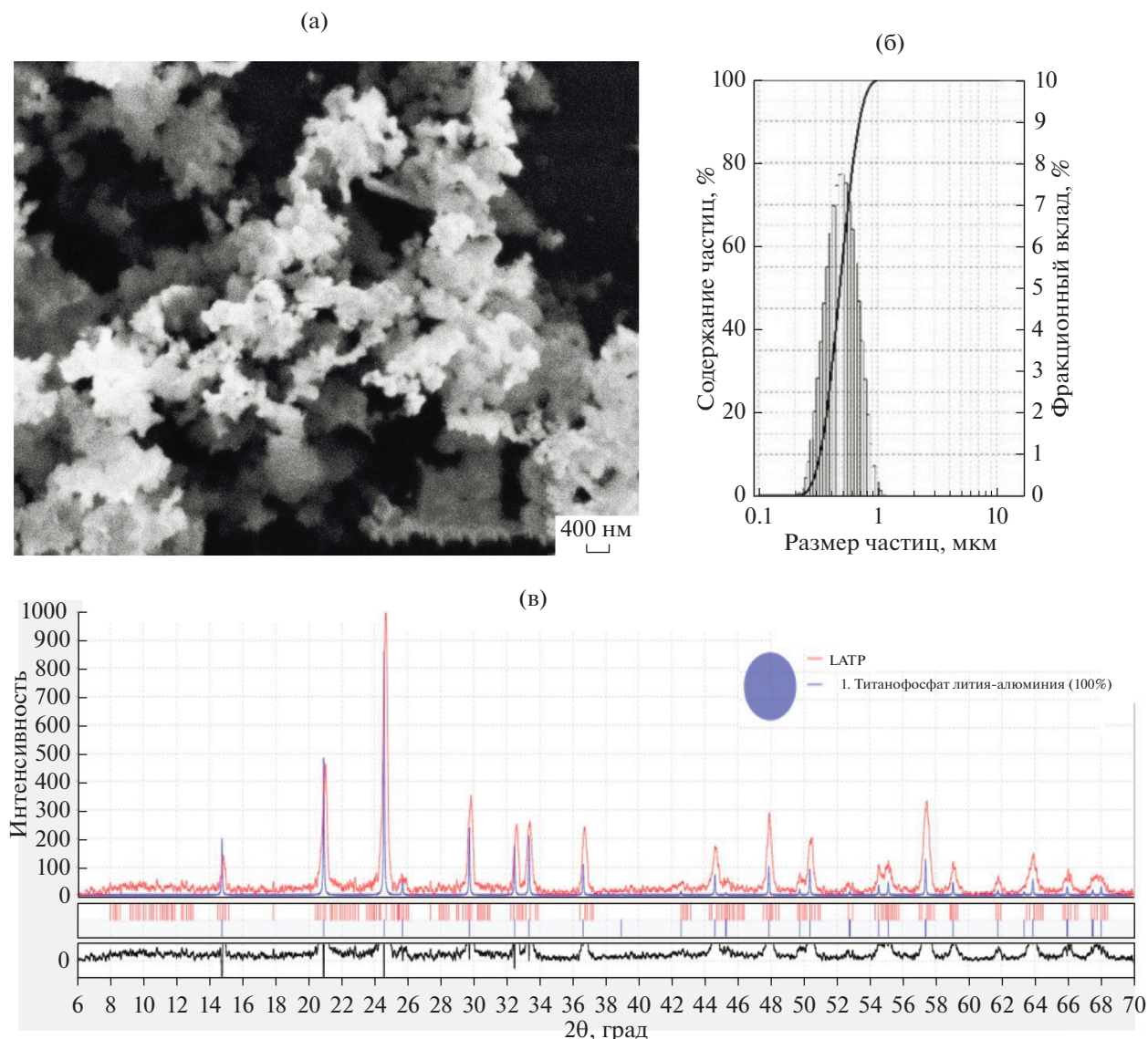
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Получение порошков LATP*

Монофазные, хорошо окристаллизованные порошки твердого электролита LATP были синтезированы из жидкофазного нитратно-пероксидного прекурсора при температуре 700–800°C [15]. В качестве исходных веществ для синтеза LATP использовали  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  “х. ч.”,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  “ос. ч.”,  $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  “ч.”,  $\text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  “ос. ч.”,  $\text{H}_2\text{O}_2$  “экстра”,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  “имп”. Все реактивы использовали без дополнительной очистки. Состав шихты на 15 г конечного продукта рассчитывали по стехиометрии твердофазной реакции:



Отличительной особенностью метода синтеза по сравнению с известными литературными данными является использование в качестве титансодержащего компонента свежесажженного гидратированного гидроксида титана  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , хорошо растворимого в  $\text{HNO}_3$ . В случае использования нерастворимого в воде алкоксида титана  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$  для получения гомогенного коллективного раствора требуется применение нерастворимых в воде органических дорогостоящих соединений алюминия ( $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ ) и органических растворителей [19]. Водно-пероксидный раствор-прекурсор, содержащий 200–220 г/л в пересчете на целевой продукт LATP выпаривали при температуре 200–250°C с последующим прокаливанием осадка при 800°C в течение 1 ч. Выход целевого продукта составил 95–96%. Преимуществом способа является простота масштабиро-



**Рис. 1.** СЭМ-изображение (а), гистограмма распределения частиц по размерам (б) и рентгенограмма (в) монофазного порошка LATP после кристаллизации при 800°C.

вания процесса в сравнении с разработанными авторами [20, 21] методами для широкомасштабного производства LATP, в которых требуется длительное высушивание (~24 ч) и измельчение в планетарной шаровой мельнице геля (>48 ч) или целевого продукта (~24 ч) после прокаливания.

Гранулометрический анализ порошков LATP после кристаллизации при 800°C (без дополнительного измельчения) демонстрирует мономодальное узкое распределение частиц по размерам в интервале 0.3–0.9 мкм с максимумом 0.5 мкм (рис. 1). Средний размер частиц порошков LATP, рассчитанный по величине удельной поверхности после кристаллизации при 800°C ( $6.1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), составлял 330 нм.

#### Получение керамики LATP методом ИПС

Полученные порошки LATP использовали для приготовления образцов керамики методом ИПС на установке Spark Plasma Sintering System SPS-515S (Dr.Sinter LAB™, Япония) по схеме: 1 г порошка LATP помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10 мм), подпрессовывали (давление 20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру ( $10^{-5}$  атм.) и спекали. Разогрев спекаемого материала осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме On/Off, с периодичностью 12 импульсов/2 паузы, т.е. длительность пакета импульсов составляла 39.6 мс и пауза 6.6 мс. Температуру ИПС процес-

**Таблица 1.** Плотность образцов LATP

Образец	Температура спекания, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, %
1	800	2.74	92.9
	900	2.84	96.3
	1000	2.85	96.6
2	800	2.75	93.2
	900	2.86	96.9
	1000	2.87	97.3
3	800	2.72	92.2
	900	2.88	97.6
	1000	2.88	97.6

са контролировали с помощью оптического пирометра (нижний предел определения 650°C). Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для беспрепятственного извлечения полученного образца использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения потерь тепла при разогреве. ИПС консолидацию порошков LATP проводили в диапазоне 800–1000°C; скорость разогрева регулировали стадиями: 300°C/мин в диапазоне температур 20–650°C, от 650°C и выше – 100°C/мин. Ранее методом ДТА было установлено, что на термограмме керамики LATP не было обнаружено никаких термических эффектов вплоть до температуры плавления. Начало термического эффекта процесса плавления LATP на кривой ДСК составляет 1300°C [16]. Устойчивость керамики LATP в изученном интервале температур важна для ее практического применения.

Основными параметрами, контролирующими микроструктуру материала при ИПС, являются: давление прессования, скорость нагрева, температура и продолжительность спекания. Получены данные о зависимости скорости усадки порошков LATP от времени и температуры спекания. По дилатометрическим зависимостям проведен подбор режимов спекания: образцы выдерживали 1, 5, 10 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования при консолидации составляло 50 МПа. Геометрические размеры полученных образцов цилиндрического типа: диаметр 10 мм, высота 4–5 мм.

Высокая относительная плотность керамики LATP (>92%) достигается уже в результате ИПС консолидации порошков из разных партий (1–3) одного состава при 800°C в течение 5 мин и плавно повышается до 97–98% от теоретического значения ( $\rho = 2.95 \text{ г/см}^3$  [22]) при повышении температуры до 900–1000°C (табл. 1). Оптимальной температурой ИПС можно считать  $T = 900^\circ\text{C}$ , по-

скольку практически не происходит повышения плотности таблеток при увеличении температуры до 1000°C. Достоинством метода ИПС является кратковременное (5–10 мин) спекание, которое позволяет избежать потери Li и нарушения стехиометрии образцов. Показано, что при оптимальном технологическом режиме (температура спекания 900°C, давление прессования 50 МПа, продолжительность спекания 5 мин) максимально достигнутые значения плотности таблеток LATP составляли 97–98% (измеряли гидростатическим взвешиванием с использованием  $\text{CCl}_4$  в качестве иммерсионной жидкости).

На рис. 2 представлен внешний вид керамики LATP после ИПС (1) и последующего отжига (2) на воздухе, на необходимость этой процедуры указывают авторы [11, 12]. Таблетки LATP непосредственно после ИПС порошков в вакуумной камере с использованием графитовой пресс-формы содержат на поверхности и внутри участки темно-синего цвета, что может быть вызвано карбо-термическим восстановлением четырехвалентного  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$  в составе твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  [23, 24]. Последующий после ИПС отжиг таблеток в течение 2 ч при 900°C на воздухе приводит к окислению  $4\text{Ti}^{3+} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-}$  и исчезновению синего окрашивания таблеток [25].

**Рис. 2.** Вид керамики LATP после ИПС (1) и после пост-отжига на воздухе (2).



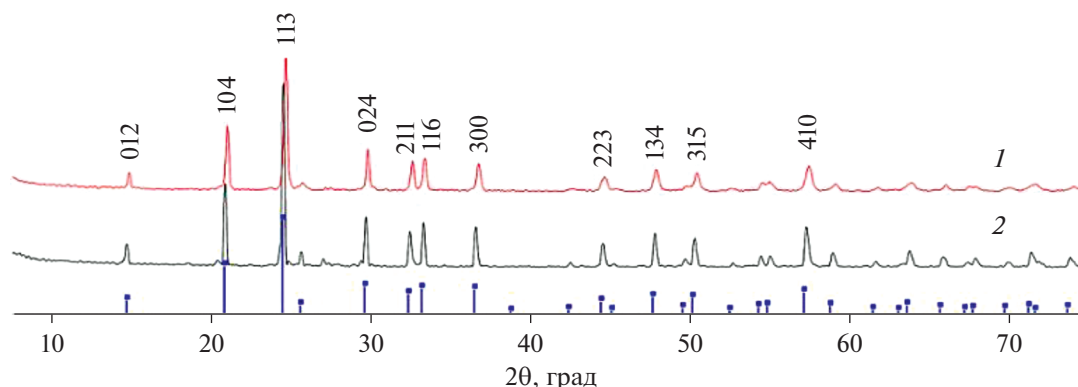


Рис. 3. Рентгенограммы LATP после ИПС (1) и после пост-отжига в течение 2 ч при 900°C (2).

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 3) фазовый состав керамики после консолидации методом ИПС не изменился по сравнению с исходным порошком, дифракционные пики полностью совпадают с  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (ICDD 04-023-6701). После последующего отжига в течение 2 ч при 900°C интенсивность рентгеновских пиков на дифрактограмме увеличивается, а ширина уменьшается, что свидетельствует о росте зерен и повышении кристалличности образца.

Химический состав исходных порошков, а также таблеток после ИПС и после пост-отжига, определенный методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, был одинаков (в пределах погрешности измерения) и соответствовал теоретическому содержанию (табл. 2). Близкие значения химического состава для LATP из разных партий свидетельствуют о том, что процедура синтеза дает воспроизводимые результаты.

На рис. 4 представлено СЭМ-изображение и распределение элементов спеченной керамики LATP после ИПС и пост-отжига в течение 2 ч на основе энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДС). Характеристическая энергия рентгеновского излучения элемента Li находится за пределами диапазона обнаружения ЭДС, поэтому приводятся данные только по элементар-

ным Ti, P, Al и O. Как следует из представленного рисунка, равномерное распределение элементов по объему частиц предполагает однородный химический состав образца LATP в объеме и на границах зерен.

Ионную проводимость ( $\sigma$ ) керамики LATP измеряли методом спектроскопии электрохимического импеданса, который получил широкое распространение в электрохимических исследованиях [26]. Спектры регистрировали в интервале частот  $1-2 \times 10^6$  Гц в ячейке с блокирующими графитовыми электродами. Годографы импеданса LATP на комплексной плоскости  $Z'' = f(Z')$  представляли собой комбинацию единичной полуокружности и луча, соответствующего измерениям импеданса на низких частотах (рис. 5). Для ионного проводника с высокой ионной проводимостью ( $10^{-3}-10^{-5}$  См/см) при использовании блокирующих электродов полуокружность в высокочастотном (МГц) диапазоне, обусловленная объемным импедансом, обычно закрывается областью зернограничного импеданса [16, 27]. Величину объемного ( $R_{\text{bulk}}$ ) и общего ( $R_{\text{total}}$ ) сопротивления твердого электролита LATP рассчитывали экстраполяцией левой и правой частей полуокружности на ось активных сопротивлений ( $Z'$ ) соответственно. Правая (низкочастотная отсечка) соответствует сумме объемного и зернограничного сопротивления твердого электролита  $R_{\text{total}}$  (рис. 5, кривые *a* и *b*).

Удельную общую ионную проводимость ( $\sigma_{\text{total}}$ ) рассчитывали с учетом геометрических размеров таблеток по формуле:

$$\sigma_{\text{total}} = \frac{4h}{R\pi d^2}, \quad (1)$$

где  $h$  – толщина таблетки,  $d$  – диаметр таблетки,  $R$  – сопротивление таблетки.

На рис. 5 представлены годографы импеданса LATP после ИПС (*a*) и после пост-отжига на воздухе в течение 2 ч (*b*) соответственно. Значение

Таблица 2. Химический состав порошков и керамики LATP

Образец	Содержание, мас. %			
	Li	Al	Ti	P
LATP (теор.)	2.35	2.11	21.53	24.24
Исходный порошок1	2.47	2.27	19.7	23.7
Исходный порошок2	2.27	2.12	19.87	24.0
После ИПС	2.30	2.08	20.3	23.9
+ отжиг 2 ч	2.30	2.12	20.0	23.7

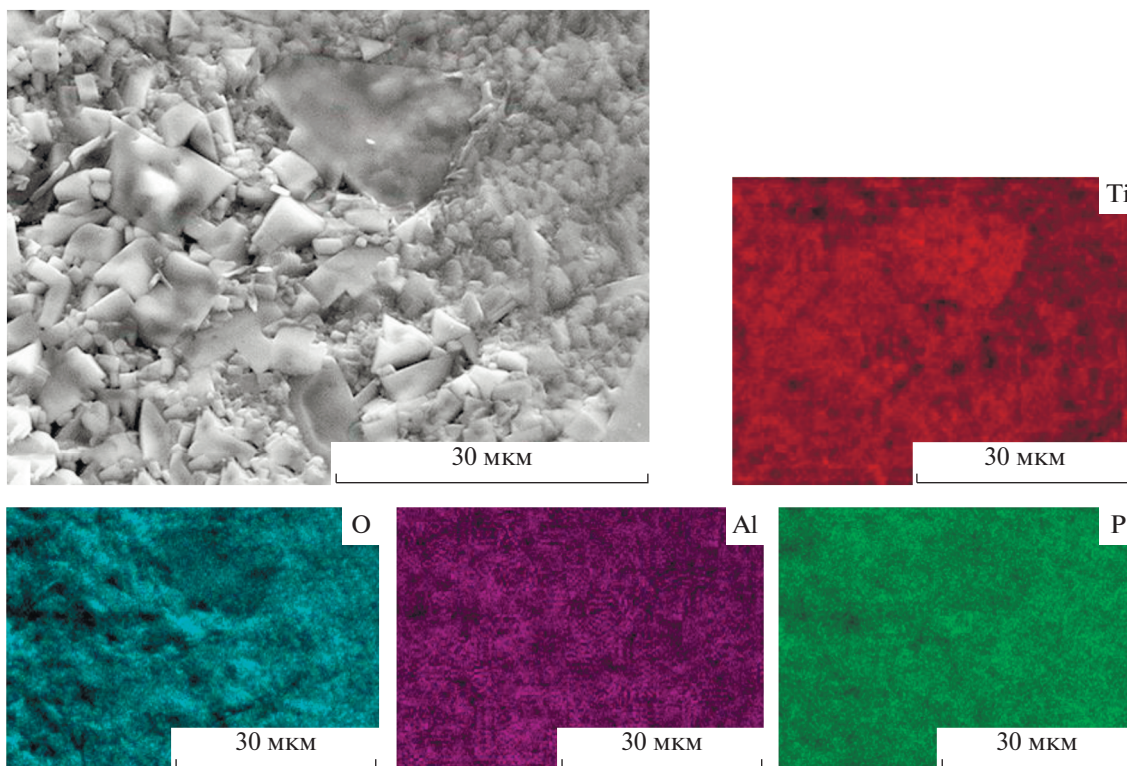


Рис. 4. СЭМ-изображение и соответствующие карты распределения элементов керамики LATP.

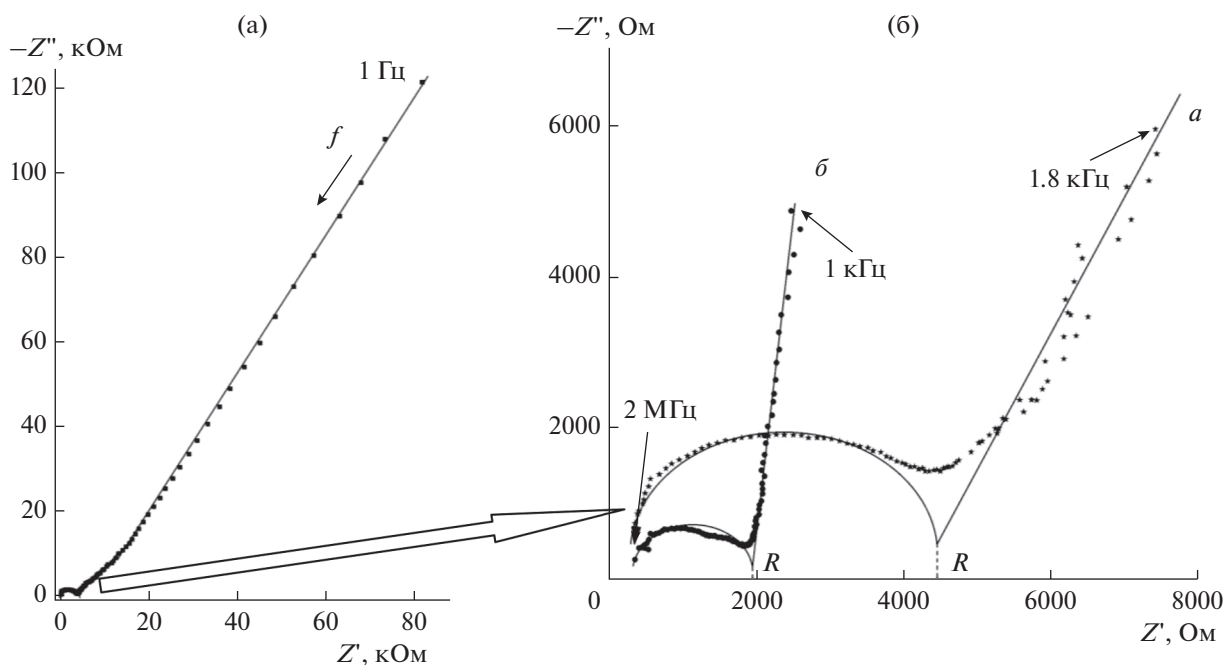
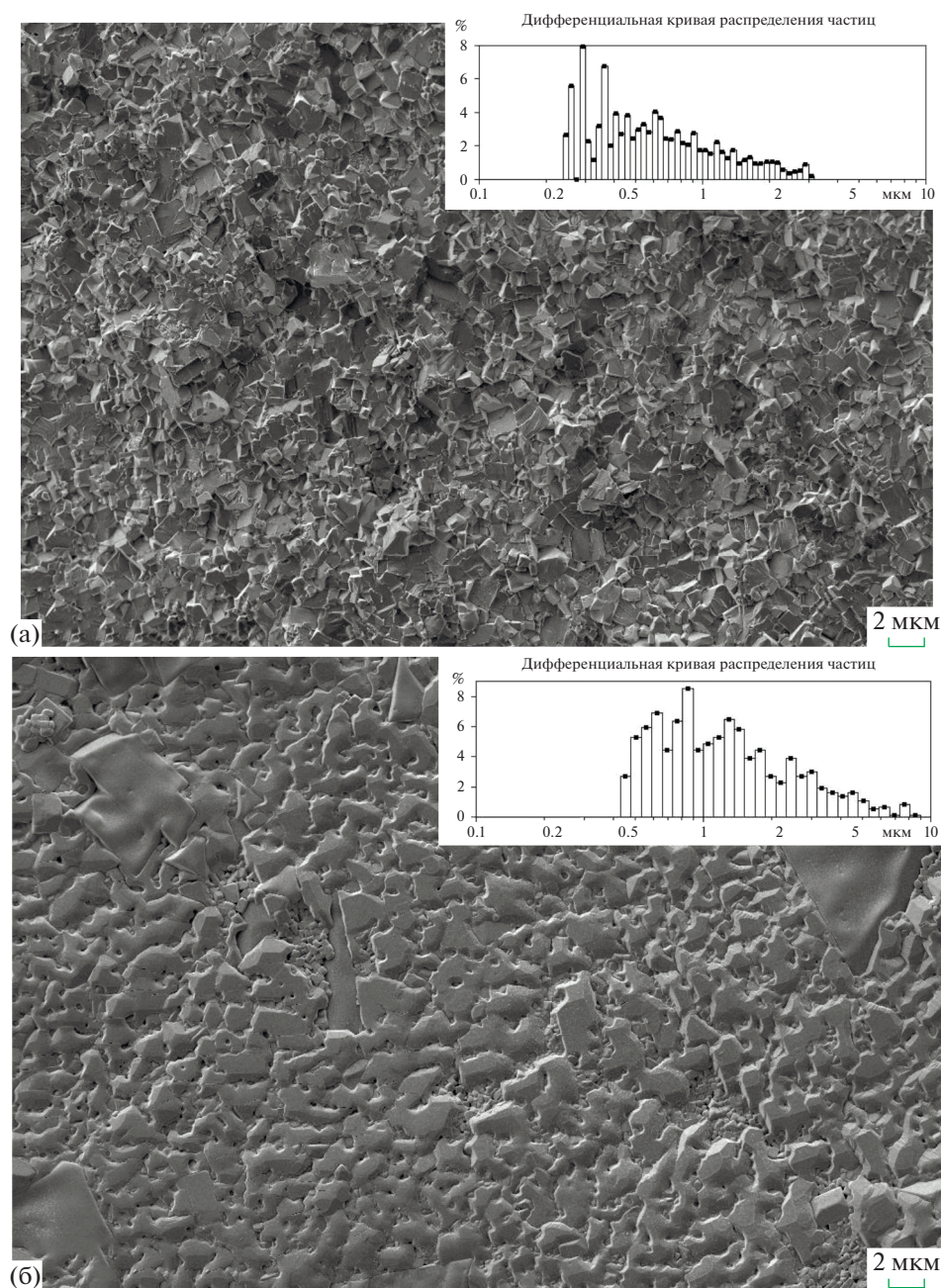


Рис. 5. Годографы импеданса LATP после ИПС (а) и после пост-отжига на воздухе в течение 2 ч (б). Слева – общий вид, справа – увеличенный участок годографов.

общей ионной проводимости LATP, рассчитанное по формуле (1), составляло после ИПС  $\sigma_{\text{total}} = 1.2 \times 10^{-4}$  См/см. Значение общей ионной про-

водимости LATP после пост-отжига увеличилось и составило  $\sigma_{\text{total}} = 2.9 \times 10^{-4}$  См/см. Эти результаты сопоставимы со значениями проводимости





**Рис. 6.** СЭМ-изображения и дифференциальные кривые распределения зерен керамики LATP, полученной методом ИПС (а) и после пост-отжига (б).

образцов LATP идентичного состава, представленными в новейшей литературе [28]. В то же время значение объемной ионной проводимости (зерен) LATP, как характеристика материала с заданным составом и кристаллической структурой, практически не менялось и составляло  $1.6 \times 10^{-3}$  См/см. Объемная ионная проводимость (в отличие от общей проводимости) характеризует транспортные свойства, присущие собственно материалу, и не зависит от способа приготовления образца. В соответствии с механизмом проводимости в поли-

кристаллических твердых электролитах [29] перенос ионов лития через границы зерен в LATP снижается в сравнении с быстрой диффузией  $\text{Li}^+$  внутри зерен и становится блокирующим фактором, а проводимость на границах зерен является определяющей скоростью миграции ионов  $\text{Li}^+$ .

С помощью программы Scan Master, предназначенной для математической обработки СЭМ-изображений, были оценены размеры зерен керамики LATP, полученной методом ИПС и после

последующего отжига. Как продемонстрировала обработка СЭМ-изображений, в результате пост-отжига происходит рост зерен. Рост зерен может приводить к уменьшению общей площади поверхности зерен и снижению зернограничного сопротивления, и, как следствие, к росту ионной проводимости  $\sigma$ , как показано на рис. 5. Такие процессы логичны и наблюдались нами ранее при изучении классического твердофазного спекания прессованных таблеток LATP при анализе годографов импеданса [30]. Этот факт может свидетельствовать об уменьшении резистивной межзеренной границы в результате роста зерен кристаллитов, что подтверждается исследованиями микроструктуры таблеток LATP методом СЭМ-микроскопии.

Представленные на рис. 6 СЭМ-изображения демонстрируют, что микроструктура LATP, полученная методом ИПС, состоит из трудно разделимых зерен с элементами огранки, присущими ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ). Основную массу составляют зерна до 1.0 мкм, а средний размер зерен  $\sim 0.6$  мкм. В микроструктуре присутствуют участки, где нет четких границ между зернами, и наблюдается скопление пор от 100 нм до 1 мкм (рис. 6а).

В результате пост-отжига при  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в микроструктуре LATP увеличилась доля более крупных (свыше 1 мкм) зерен, средний размер зерен составляет 1.1 мкм. Адгезионная способность зерен керамики выше, чем до отжига. Границы между зернами сглажены и часто трудноразделимы (рис. 6б).

Значение частоты  $f$  в точке максимума на полуокружности на годографе импеданса соответствует частоте релаксации и составило  $2.7 \times 10^5$  и  $4.3 \times 10^5$  Гц после ИПС и пост-отжига соответственно, что характерно для чистой фазы со структурой NASICON при комнатной температуре [31].

Значения эффективной удельной емкости можно определить по формуле:

$$C = 1/2 \pi f_{\max} R_{\max}, \quad (2)$$

где  $f_{\max}$  — частота максимума годографа,  $R_{\max}$  — действительное сопротивление при этой частоте.

На основе значений эффективной удельной емкости основывается идентификация природы соответствующих релаксационных процессов. По формуле (2) определили значения емкости для полуокружности годографов образцов LATP после ИПС ( $C = 2.5 \times 10^{-10}$  Ф) и после пост-отжига ( $C = 3.6 \times 10^{-10}$  Ф) соответственно, которые характеризуют емкость границ зерен керамики, поскольку обычно в диапазоне  $10^{-11}$ – $10^{-8}$  Ф находится зернограничная емкость поликристаллических твердых электролитов [32].

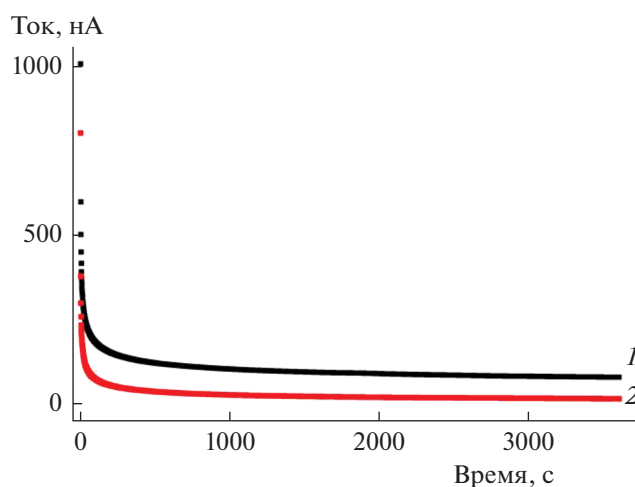


Рис. 7. Хроноамперометрическая кривая LATP после ИПС (1) и после пост-отжига (2).

Важной характеристикой для практического использования является величина электронной проводимости твердого электролита. Вклад электронной проводимости ( $\sigma_e$ ) LATP оценивали методом потенциостатической хроноамперометрии и рассчитывали по формуле:

$$\sigma_e = \frac{Ih}{US}, \quad (3)$$

где  $I$  — ток стабилизации,  $U$  — приложенное постоянное напряжение,  $h$  — толщина таблетки,  $S$  — площадь таблетки.

На рис. 7 представлена хроноамперометрическая кривая LATP после ИПС (1) и после пост-отжига (2), измеренная при приложенном напряжении 1 В, которое подавали на ячейку от потенциостата Р-8. Рассчитанное значение  $\sigma_e$  для керамики LATP после ИПС находилось на уровне  $4 \times 10^{-8}$  См/см, а после пост-отжига на воздухе снижалось в 4 раза до  $0.9 \times 10^{-8}$  См/см, что свидетельствует о том, что наличие частично восстановленного титана ( $\text{Ti}^{3+}$ ) в образцах LATP приводит к повышению электронной проводимости [33].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения методом искрового плазменного спекания высокоплотных керамик ( $\sim 97$ – $98\%$ ) из порошков твердого электролита LATP со структурой NASICON с узким гранулометрическим составом при оптимальном технологическом режиме (температура спекания  $900^\circ\text{C}$ , давление прессования 50 МПа, продолжительность спекания 5 мин).

Установлено, что в процессе ИПС не происходит изменения в фазовом составе образцов LATP, возможно образование в составе керамики ча-



стично восстановленного титана ( $Ti^{3+}$ ) на этой стадии.

Использование метода ИПС позволяет существенно сократить время консолидации, снизить температуру спекания и достичь повышения значений плотности и ионной проводимости литий-проводящей керамики LATP. Максимальная ионная проводимость ( $\sigma_{total} = 2.9 \times 10^{-4}$  См/см и  $\sigma_{bulk} = 1.6 \times 10^{-3}$  См/см) достигается для монофазных образцов LATP в сочетании с максимальной плотностью (97–98%). Установлено, что функциональные свойства LATP (ионная и электронная проводимость) зависят от последующей после ИПС температурной обработки, в результате которой происходит рост зерен LATP. Рост зерен в результате спекания может приводить к уменьшению общей площади поверхности зерен и снижению зернограничного сопротивления, и, как следствие, к росту общей ионной проводимости  $\sigma$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (тема FMEZ-2022-0015 и тема № FZNS-2023-0003).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yang, S., Zhang, F., Ding, H., He, P., and Zhou, H., Lithium Metal Extraction from Seawater, *Joule*, 2018, vol. 2, p. 1648.
- Xie, N., Li, D., Li, Y., Gong, J., and Hu, X., Solar-assisted lithium metal recovery from spent lithium iron phosphate batteries, *Chem. Eng. J. Adv.*, 2021, vol. 8, 100163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100163>
- Yen, P.-Y., Lee, M.-L., Gregory, D. H., and Liu, W.-R., Optimization of sintering process on  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, p. 20529.
- Lee, S.-D., Jung, K.-N., Kim, H., Shin, H.-S., Song, S.-W., Park, M.-S., and Lee, J.-W., Composite Electrolyte for All-Solid-State Lithium Batteries: Low-Temperature Fabrication and Conductivity Enhancement, *ChemSusChem.*, 2017, vol. 10, p. 2175. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700104>
- Kwatek, K., Ślubowska, W., Trébosc, J., Lafon, O., and Nowiński, J.L., Structural and electrical properties of ceramic Li-ion conductors based on  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ -LiF, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, vol. 40, p. 85.
- Папынов, Е.К., Шичалин, О.О., Майоров, В.Ю., Модин, Е.Б., Портнягин, А.С., Ткаченко, И.А., Белов, А.А., Гридасова, Е.А., Тананаев, И.Г., Авраменко, В.А. Искровое плазменное спекание как высокотехнологичный подход для синтеза наноструктурированных функциональных керамик нового поколения. *Рос. нанотехнологии*. 2017. Т. 12. № 1–2. С. 38. [Papynov, E.K., Shichalin, O.O., Mayorov, V.Y., Modin, E.B., Portnyagin, A.S., Tkachenko, I.A., Belov, A.A., Gridasova, E.A., Tananaev, I.G., and Avramenko, V.A., Spark Plasma Sintering as a High-Tech Approach in a New Generation of Synthesis of Nanostructured Functional Ceramics, *Nanotechnol. Russ.*, 2017, vol. 12, no. 1–2, p. 49.]
- Папынов, Е.К., Шичалин, О.О., Майоров, В.Ю., Ткаченко, И.А., Голуб, А.В., Тананаев, И.Г., Авраменко, В.А. Технология искрового плазменного спекания как перспективное решение для создания функциональных наноструктурированных керамик. *Вестник ДВО РАН*. 2016. № 6. С. 15.
- Папынов, Е.К., Шичалин, О.О., Буравлев, И.Ю., Портнягин, А.С., Белов, А.А., Майоров, В.Ю., Скурихина, Ю.Е., Меркулов, Е.Б., Главинская, В.О., Номеровский, А.Д., Голуб, А.В., Шапкин, Н.П. Реакционный искровой плазменный синтез пористого биокерамического волластонита. *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 2. С. 261. [Papynov, E.K., Shichalin, O.O., Buravlev, I.Yu., Portnyagin, A.S., Belov, A.A., Mayorov, V.Yu., Skurikhina, Yu.E., Merkulov, E.B., Glavinskaya, V.O., Nomerovskii, A.D., Golub, A.V., and Shapkin, N.P., Reactive Spark Plasma Synthesis of Porous Bioceramic Wollastonite, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 2, p. 263. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020138> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020130>
- Delaizir, G., Viallet, V., Aboulaich, A., Bouchet, R., Tortet, L., Seznec, V., Morcrette, M., Tarascon, J.-M., Rozier, P., and Dollé, M., The Stone Age Revisited: Building a Monolithic Inorganic Lithium-Ion Battery, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, vol. 22, p. 2140. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102479>
- Tong, H., Liu, J., Qiao, Y., and Song, X., Characteristics of interface between solid electrolyte and electrode in all-solid-state batteries prepared by spark plasma sintering, *J. Power Sources*, 2022, vol. 521, 230964.
- Perez-Estebanez, M., Isasi-Marín, J., Rivera-Calzada, A., Leon, C., and Nygren, M., Spark plasma versus conventional sintering in the electrical properties of NASICON-type materials, *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 651, p. 636.
- Xu, X., Wen, Z., Yang, X., and Chen, L., Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique, *Mater. Res. Bull.*, 2008, vol. 43, p. 2334.
- Waetzig, K., Rost, A., Heubner, C., Coeler, M., Nikolowski, K., Wolter, M., and Schilm, J., Synthesis and sintering of  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  (LATP) electrolyte for ceramics with improved  $Li^+$  conductivity, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 818, 153237.
- Kali, R. and Mukhopadhyay, A., Spark plasma sintered/synthesized dense and nanostructured materials for solid-state Li-ion batteries: Overview and perspective, *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, p. 920.
- Куншина, Г.Б., Ефремов, В.В., Локшин, Э.П. Микроструктура и ионная проводимость титанофосфата лития-алюминия. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 808. [Kunshina, G.B., Efremov, V.V., and

- Lokshin, E.P., Microstructure and Ionic Conductivity of Lithium-Aluminum Titanophosphate, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 725.]
16. Куншина, Г.Б., Щербина, О.Б., Бочарова, И.В. Проводимость и механические свойства керамических литийпроводящих твердых электролитов со структурой NASICON. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 554. [Kunshina, G.B., Shcherbina, O.B., and Bocharova, I.V., Conductivity and Mechanical Properties of Lithium-Conducting Ceramic Solid Electrolytes with the NASICON Structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 953.]  
<https://doi.org/10.31857/S0424857021080077>
17. He, S. and Xu, Y., Hydrothermal-assisted solid-state reaction synthesis of high ionic conductivity  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ceramic solid electrolytes: The effect of  $\text{Al}^{3+}$  doping content, *Solid State Ionics*, 2019, vol. 343, p. 115078.
18. Huang, Y., Jiang, Y., Zhou, Y., Hu, Z., and Zhu, X., Influence of Liquid Solutions on the Ionic Conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  Solid Electrolytes, *ChemElectroChem.*, 2019, vol. 6, p. 6016.
19. Kotobuki, M. and Koishi, M., Preparation of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources, *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, p. 4645.
20. Ma, Q., Xu, Q., Tsai, C.-L., Tietz, F., and Guillon, O., 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, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, issue 2, p. 410.
21. Rossbach, A. and Neitzel-Grieshammer, S., Preparation, characterization and conductivity of NASICON-type  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x^{(\text{III})}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{(\text{III})} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}; 0.5 \leq x \leq 2.0$ ) materials via modern, scalable synthesis routes, *Open Ceramics*, 2022, vol. 9, 100231.  
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100231>
22. Jackman, S.D. and Cutler, R.A., Effect of microcracking on ionic conductivity in LATP, *J. Power Sources*, 2012, vol. 218, p. 65.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.081>
23. Waetzig, K., Rost, A., Langklotz, U., Matthey, B., and Schilm, J., An explanation of the microcrack formation in  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 36, p. 1995.
24. Wolfenstine, J., Allen, J.L., Sumner, J., and Sakamoto, J., Electrical and mechanical properties of hot-pressed versus sintered  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , *Solid State Ionics*, 2009, vol. 180, p. 961.
25. Narváez-Semanate, J.L. and Rodrigues, A.C.M., 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*, 2010, vol. 181, p. 1197.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.010>
26. Krasnikova, I.V., Pogosova, M.A., Sanin, A.O., and Stevenson, K.J., Methods & Protocols: Towards Standardization of Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies of Li-Ion Conductive Ceramics, *Chem. Mater.*, 2020, vol. 32, p. 2232.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04899>
27. Xu, X., Wen, Z., Wu, X., Yang, X., and Gu, Z., Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-x\text{Li}_2\text{O}$  ( $x = 0.0-0.20$ ) with Good Electrical and Electrochemical Properties, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 90, no.9, p. 2802.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01827.x>
28. Ren, Y., Deng, H., Zhao, H., Zhou, Z., and Wei, Z., A simple and effective method to prepare dense  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid-state electrolyte for lithium-oxygen batteries, *Ionics*, 2020, vol. 26, p. 6049.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03781-5>
29. Свитанько, А.И., Новикова, С.А., Стенина, И.А., Скопец, В.А., Ярославцев, А.Б. Микроструктура и ионный перенос в материалах  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ ) со структурой NASICON. *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. № 3. С. 295. [Svitan'ko, A.I., Novikova, S.A., Stenina, I.A., Skopets, V.A., and Yaroslavtsev, A.B., Microstructure and ion transport in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ ) NASICON-type materials, *Inorg. Mater.*, 2014, vol. 50, no. 3, p. 273.]
30. Куншина, Г.Б., Бочарова, И.В., Иваненко, В.И. Влияние режимов термообработки на ионпроводящие свойства титанофосфата лития-алюминия. *Журн. прикл. химии*. 2017. Т. 90. Вып. 3. С. 312. [Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Ivanenko, V.I., Effect of Thermal Treatment Modes on Ion-Conducting Properties of Lithium-Aluminum Titanophosphate, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 3, p. 374.]
31. Cretin, M. and Fabry, P., Comparative Study of Lithium Ion Conductors in the System  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{A}_{2-x}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$  with  $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ti}$  or  $\text{Ge}$  and  $0 \leq x \leq 0.7$  for Use as  $\text{Li}^+$  Sensitive Membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 19, p. 2931.
32. Irvin, J.T.S., Sinclair, D.C., and West, A.R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.*, 1990, vol. 2, no. 3, p. 132.
33. Yang, G. and Park, S.-J., The formation mechanism of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-y}$  solid solutions prepared by carbothermal reduction and the effect of  $\text{Ti}^{3+}$  on electrochemical performance, *Sci. Rep.*, 2019, vol. 9, 4774.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-41206-0>