

УДК 546.05+544.6.018.4

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ВВЕДЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ ДОБАВОК НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ <sup>1</sup>

© 2023 г. А. А. Шиндров<sup>а</sup>, \*, Н. В. Косова<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Россия

\*e-mail: A.Shindrov@yandex.ru

\*\*e-mail: kosova@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование влияния механической активации в планетарной мельнице и легкоплавких добавок на проводящие свойства твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) со структурой NASICON. Согласно данным спектроскопии электрохимического импеданса, механическая активация приводит к увеличению общей проводимости материала с  $0.57 \times 10^{-4}$  до  $1.20 \times 10^{-4}$  См см<sup>-1</sup>, в то время как введение легкоплавких добавок  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  в количестве 5 мас. % увеличивает проводимость до  $1.53 \times 10^{-4}$  и  $1.50 \times 10^{-4}$  См см<sup>-1</sup> соответственно. Значение электронной проводимости образцов не превышает  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  См см<sup>-1</sup>. Согласно данным температурной зависимости проводимости, для образца LATP с добавкой  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  (5 мас. %) наблюдается наименьшее значение энергии активации, равное 0.29 эВ.

**Ключевые слова:** твердые электролиты,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , ионная проводимость, механическая активация, легкоплавкие добавки

**DOI:** 10.31857/S042485702303012X, **EDN:** HXIXJX

### ВВЕДЕНИЕ

Жидкие электролиты, традиционно используемые в литий-ионных аккумуляторах, являются токсичными и легко воспламеняемыми [1, 2]. По сравнению с жидкими электролитами, твердые электролиты являются более безопасными; они способны работать как при комнатной температуре, так и при повышенных температурах [3]. Однако твердые электролиты, как правило, имеют более низкую проводимость, чем жидкие электролиты. Тем не менее, некоторые типы материалов демонстрируют значительную подвижность ионов щелочных металлов. Ожидается, что твердотельные аккумуляторы на основе керамических электролитов, ионная проводимость которых соизмерима с проводимостью жидких электролитов, смогут достигать высокой энергоемкости и удельной мощности. В сравнении с полимерными электролитами, преимуществом керамических электролитов является высокое зна-

чение чисел переноса ионов щелочных металлов (~0.95), а также механическая прочность.

Среди керамических электролитов можно выделить ионные проводники со структурой типа NASICON, ионная проводимость которых приближается к проводимости жидких электролитов.  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) является перспективным твердым электролитом благодаря его высокой ионной проводимости, а также химической и термической стабильности при невысокой стоимости сырья. Несмотря на то, что объемная проводимость равна  $\sim 10^{-3}$  См см<sup>-1</sup>, значение общей ионной проводимости варьируется в пределах от  $10^{-8}$  до  $10^{-6}$  См см<sup>-1</sup> при комнатной температуре из-за низкой межзеренной проводимости [4–6].

Частичное замещение ионов  $\text{Ti}^{4+}$  на ионы  $\text{M}^{3+}$  меньшего радиуса может привести к получению высокоплотной керамики [7]. Например, введение ионов  $\text{Al}^{3+}$  приводит к увеличению прочности связи  $\text{Ti}-\text{O}$ , а также к уменьшению длины связи  $\text{Li}-\text{O}$  в структуре, что улучшает ионную проводимость [8]. Среди различных составов  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  с  $x = 0.3$  имеет наибольшую ионную проводимость и является наиболее изу-

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

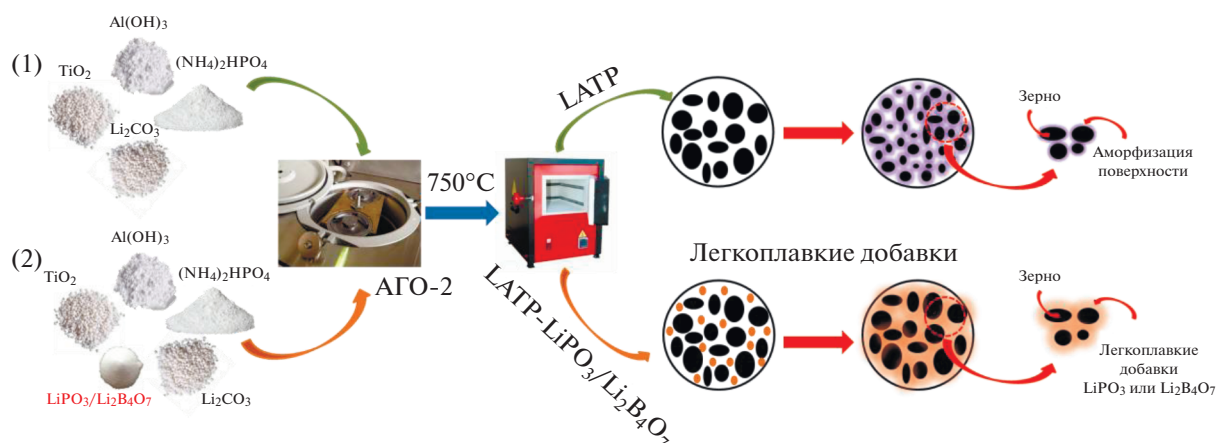


Рис. 1. Схема синтеза LATP с использованием МА и введением легкоплавких добавок  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

чаемым твердым электролитом со структурой типа NASICON [6, 7, 9, 10].

Проводящие свойства LATP сильно зависят от условий синтеза [4]. Традиционный твердофазный синтез LATP приводит к формированию частиц крупных размеров, отличающихся фазовой неоднородностью. Для синтеза LATP используют различные методы, включая жидкофазные [11–15] и высокотемпературные твердофазные методы синтеза, в том числе получение стеклокерамики через расплав реакционной смеси [16–18]. Авторы [7, 19] установили, что объемная проводимость LATP не зависит ни от метода синтеза, ни от условий спекания, а величина общей проводимости (объемной и межзеренной) практически соизмерима с проводимостью границ зерен. Это означает, что скорость миграции ионов щелочных металлов на границах зерен является лимитирующей. Улучшение общей проводимости может также быть достигнуто, например, путем уплотнения структуры в процессе спекания за счет введения легкоплавких добавок (liquid phase sintering) [20], либо с использованием механической активации (МА), приводящей к уменьшению размера и аморфизации поверхности частиц [21].

В данной работе проведено сравнительное исследование двух подходов к увеличению межзеренной проводимости  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ : с использованием механической активации и введением легкоплавких добавок, таких как  $\text{LiPO}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 656^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $T_{\text{пл}} = 917^\circ\text{C}$ ). Ожидалось, что механическая обработка будет способствовать аморфизации приповерхностных слоев частиц, а наличие легкоплавкой добавки увеличит контакт между частицами электролита за счет плавления, что позволит снизить межзеренное сопротивление.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) был синтезирован с использованием механически стимулированного твердофазного способа. Смесь реагентов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (избыток 10 мол. %) (Sigma Aldrich, 99.0%),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Sigma Aldrich, reagent grade),  $\text{TiO}_2$  (Sigma Aldrich, 99.8%) и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Sigma Aldrich, 99.5%) подвергали механической активации (МА) в планетарной мельнице АГО-2 (600 об./мин) в стальных барабанах с шарами из оксида циркония в течение 5 мин в инертной атмосфере. Массовое соотношение порошка к шарам составляло 1 : 40. Отжиг активированных смесей осуществляли в атмосфере воздуха. Сначала МА-смесь нагревали до  $350^\circ\text{C}$  и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч для удаления газов из смеси. Далее дегазированную смесь нагревали до температуры  $750^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 ч. Легкоплавкие добавки  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , полученные путем дегидратации  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  (при  $400^\circ\text{C}$  в течение 2.5 ч) и отжига смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--H}_3\text{BO}_3$  (при  $750^\circ\text{C}$  в течение 2 ч) соответственно, вводили на этапе МА реакционной смеси в количестве 2.5, 5.0 и 7.5 мас. % из расчета на массу продукта. МА синтезированного LATP проводили в течение 1.0, 2.5 и 5.0 мин с использованием стальных барабанов и шаров из оксида циркония. Схема синтеза LATP с использованием МА и введением легкоплавких добавок  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  представлена на рис. 1. Для получения таблеток LATP использовали холодное прессование. Диаметр стальной пресс-формы составлял 10 мм, давление 10 МПа. Полученные таблетки спекали при  $850^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе. Скорость нагрева составляла  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Плотность полученных таблеток находилась в пределах 70–85% от теоретического значения ( $\rho = 2.95 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили с помощью дифрак-

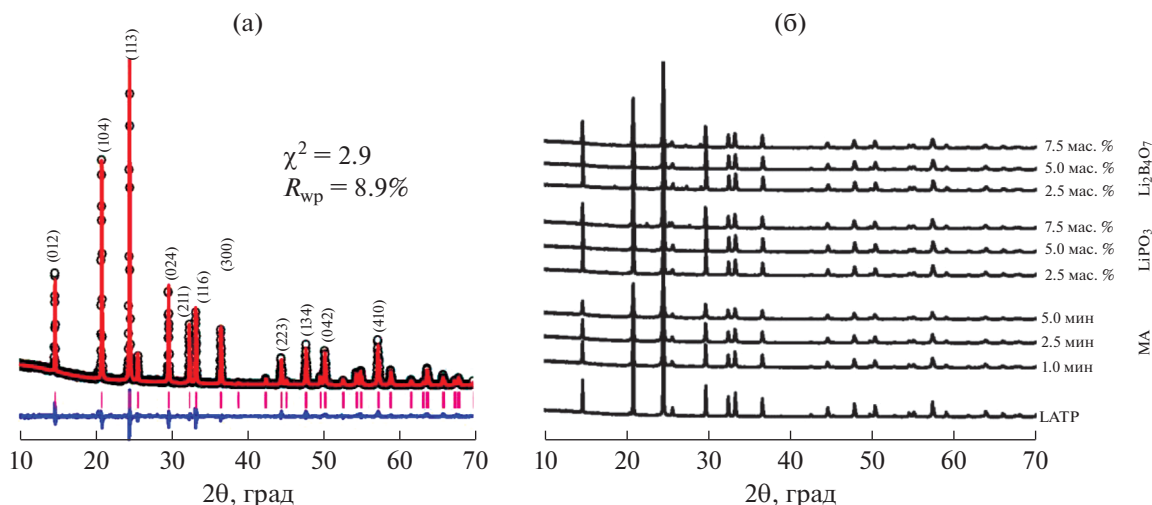


Рис. 2. Рентгенограмма LATP, уточненная с использованием метода Ритвельда (а), рентгенограммы LATP в зависимости от времени МА, типа и содержания легкоплавкой добавки (б).

тометра D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.5445 \text{ \AA}$ ). Уточнение параметров решетки проводили методом Ритвельда с использованием пакета программного обеспечения GSAS. Размер и морфологию частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (Япония). Гранулометрический анализ порошков проводили с использованием лазерного анализатора размеров частиц Микросайзер 201А (ООО «ВА Инсталт», Россия). Перед проведением анализа образцы подвергали ультразвуковой обработке (200 Вт) в течение 30 с. Ионную и электронную проводимость изучали с использованием спектроскопии электрохимического импеданса и поляризации на постоянном токе [22, 23] с использованием блокирующих серебряных электродов  $\text{Ag}||\text{LATP}||\text{Ag}$  соответственно. Спектры импеданса спеченных таблеток регистрировали с использованием импедансметра E7-25 RLC (Беларусь) в диапазоне частот от 1 МГц до 50 Гц. Для каждого образца измерения проводимости были выполнены для серии из пяти таблеток. При измерении электронной проводимости напряжение поляризации составляло от 0.1 до 0.4 В, определялся установившийся ток.

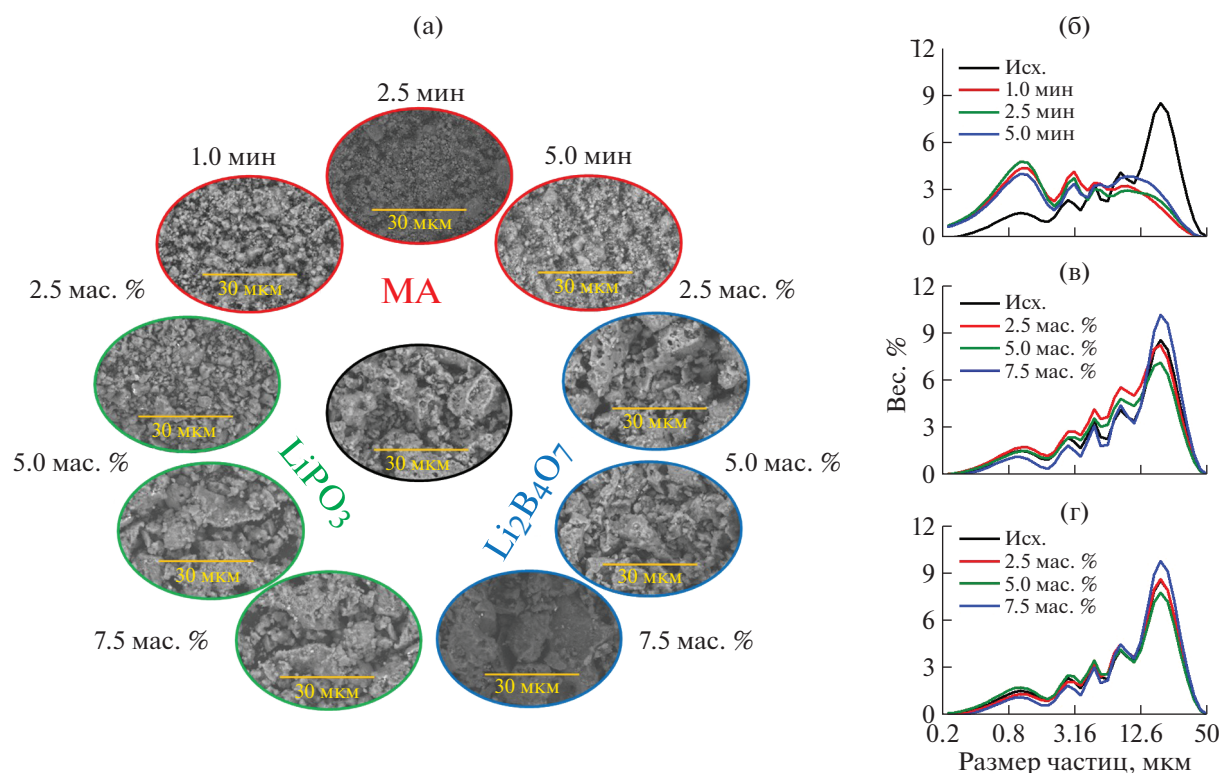
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а приведена рентгенограмма твердого электролита LATP, синтезированного при  $750^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. LATP кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}c$ . Параметры элементарной ячейки оценивали методом Ритвельда с использованием программы GSAS. Полученные параметры решетки  $a =$

$= 8.4826(1) \text{ \AA}$  и  $c = 20.7905(5)$  согласуются с литературными данными [9, 24]. Сравнение рентгенограмм LATP в зависимости от времени МА, типа и содержания легкоплавкой добавки представлено на рис. 2б. Как следует из рисунка, МА не сопровождается изменением рентгенограммы продукта, что говорит о стабильности структуры LATP к механическому воздействию. Введение легкоплавких добавок не приводит к появлению новых фаз в процессе синтеза.

Морфология и анализ распределения по размерам частиц исходного, механически активированного и LATP с добавками  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (2.5–7.5 мас. %) представлены на рис. 3. По данным СЭМ, размер первичных частиц исходного LATP варьируется в широких пределах. На гранулометрических кривых исходного LATP наблюдается несколько пиков при 1.0, 2.9, 5.1, 9.0 и 16 мкм, причем наиболее интенсивный пик соответствует размеру частиц 16 мкм (рис. 3б), которые, скорее всего, являются агломератами первичных частиц. МА приводит к разрушению данных агломератов и уменьшению среднего размера частиц (рис. 3б). МА-образцы демонстрируют двухмодальное распределение частиц по размерам со значениями мод 0.93 и 12.6 мкм.

Двухмодальное распределение оказывает положительное влияние на процесс прессования, поскольку мелкие частицы заполняют пустоты между крупными частицами. Напротив, форма кривых распределения размеров частиц для LATP- $\text{LiPO}_3$  (рис. 3в) и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (рис. 3г) аналогична форме исходного LATP. Стоит отметить, что для LATP- $\text{LiPO}_3$  и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  размер агломератов незначительно больше, чем для исходного LATP. Причиной этому может служить наличие легкоплавкой добавки в МА-смеси, что



**Рис. 3.** Микрофотографии синтезированных LATP в зависимости от времени МА, типа и содержания легкоплавкой добавки (а), распределение по размерам частиц после МА (б), с добавкой  $\text{LiPO}_3$  (в) и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (г).

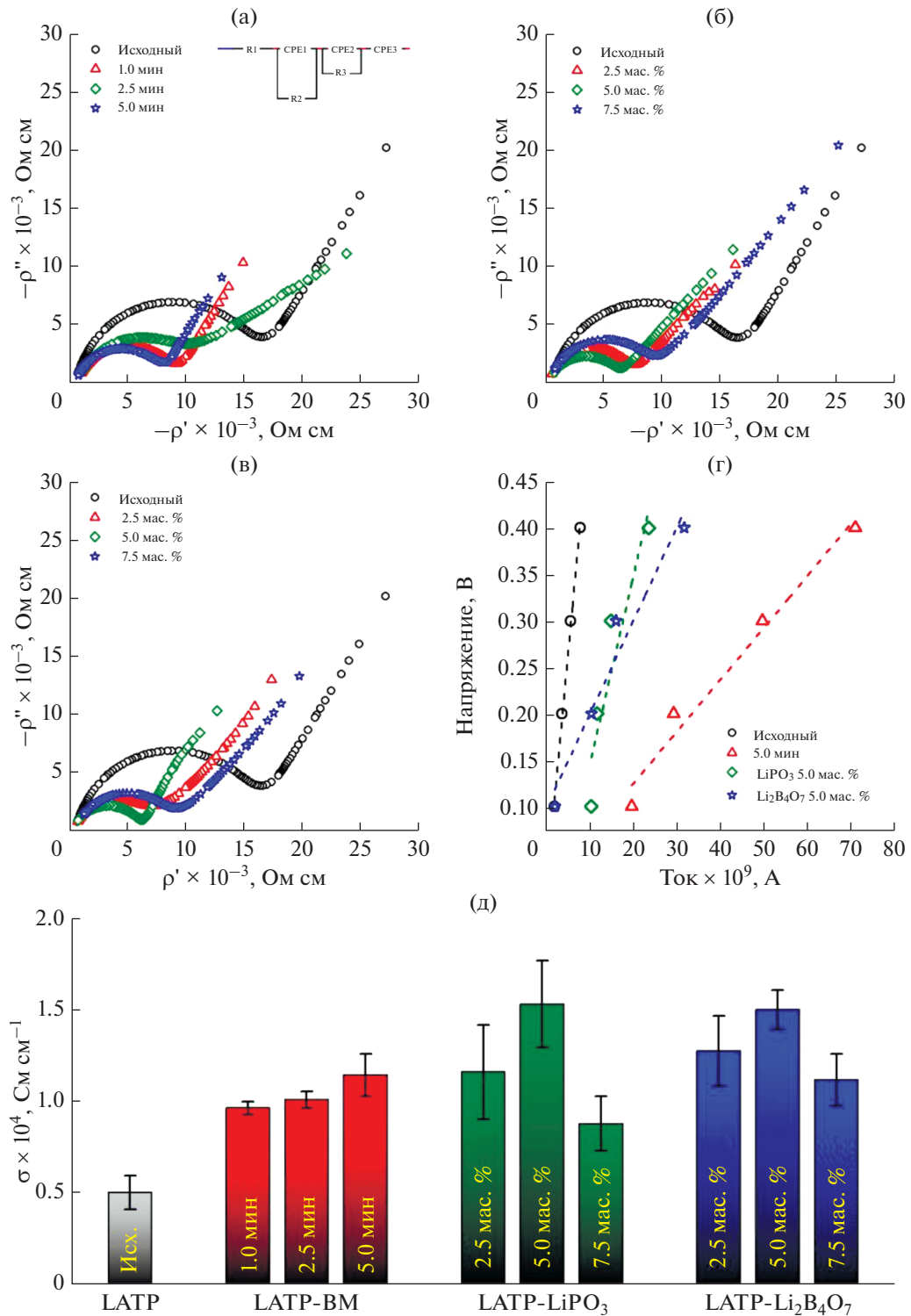
приводит к сплавлению частиц между собой в ходе синтеза. Несмотря на разницу в размерах частиц, все образцы хорошо прессуются.

Ионную и электронную проводимость LATP изучали с использованием спектроскопии электрохимического импеданса и поляризации на постоянном токе (рис. 4). Из рисунка следует, что МА приводит к увеличению проводимости твердого электролита с  $0.57 \times 10^{-4}$  до  $1.20 \times 10^{-4}$   $\text{См см}^{-1}$ . При этом значения проводимости практически не зависят от времени МА (рис. 4а). Введение легкоплавких добавок также увеличивает проводимость образцов до  $1.53 \times 10^{-4}$  и  $1.50 \times 10^{-4}$   $\text{См см}^{-1}$  для LATP- $\text{LiPO}_3$  (5 мас. %) и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (5 мас. %) соответственно (рис. 4б, 4в). Оптимальное содержание добавки составляет 5 мас. %. Данное содержание легкоплавкой добавки является оптимальным, поскольку позволяет спекать таблетки, сохраняя при этом наибольшую проводимость. Поскольку ионная проводимость самих легкоплавких добавок ниже проводимости LATP, увеличение содержания легкоплавкой добавки может привести к увеличению толщины слоя добавки, который связывает частицы между собой, что приводит к замедлению движения ионов лития через межзеренную границу.

Результаты измерения электронной проводимости представлены на рис. 4г. Согласно полученным данным, значение электронной проводимости для исходного LATP, после МА (5 мин), LATP- $\text{LiPO}_3$  (5 мас. %) и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (5 мас. %) составляет  $3.5 \times 10^{-9}$ ,  $1.1 \times 10^{-8}$ ,  $7.5 \times 10^{-9}$  и  $1.8 \times 10^{-9}$   $\text{См см}^{-1}$  соответственно. На рис. 4д представлены сравнительные данные ионной проводимости исходного LATP, МА-LATP и образцов LATP- $\text{LiPO}_3$  и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Видно, что проводимость МА-образцов LATP незначительно уступает образцам LATP- $\text{LiPO}_3$  и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Температурная зависимость проводимости для LATP после МА (5 мин) (а) и с введенными легкоплавкими добавками  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (5 мас. %) представлена на рис. 5. Наименьшее значение энергии активации, равное 0.29 эВ, наблюдается для образца LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Согласно литературным данным, объемная проводимость LATP [25] не зависит от метода синтеза, включая механически стимулированный твердофазный способ [6, 7, 19]. Таким образом, увеличение общей ионной проводимости (рис. 4д) и уменьшение энергии активации (рис. 5) напрямую связаны с увеличением межзеренной проводимости. МА приводит не только к уменьшению размера частиц, но и постепенной аморфизации



**Рис. 4.** Годографы LATP после МА (а) и с добавлением легкоплавких добавок  $\text{LiPO}_3$  (б) и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (в), зависимость постоянного напряжения от тока (г), сравнение средних значений проводимости исходного LATP, после МА и образцов LATP- $\text{LiPO}_3$  и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (д).

LATP, начиная с поверхности частиц. Авторы [21] показали, что измельчение в шаровой мельнице приводит к полной аморфизации LATP в течение

4 ч. Введенные легкоплавкие добавки способствуют увеличению контакта между частицами и спеканию.

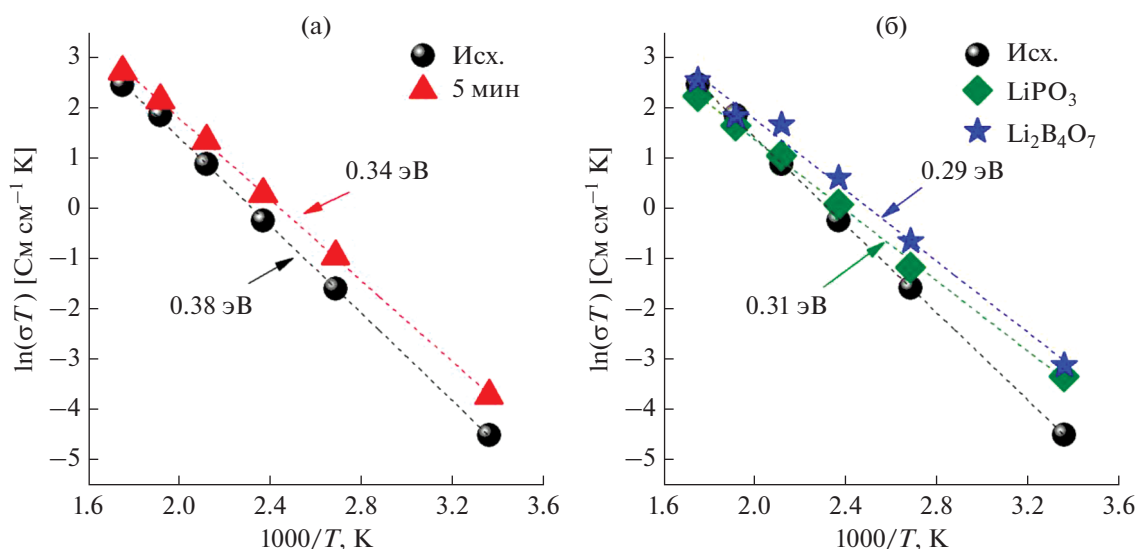


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости для LATP после МА (а) и с введенными легкоплавкими добавками  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (5 мас. %) (б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе проведено сравнительное исследование влияния механической активации и введения легкоплавких добавок на ионную проводимость LATP. Установлено, что МА, как и введение легкоплавких добавок, оказывает положительное влияние на увеличение общей проводимости LATP за счет уменьшения межзеренного сопротивления. Наличие неоднородного распределения частиц по размерам, а также аморфизация поверхности в ходе механической активации, позволяют улучшить усадку таблеток при спекании, благодаря распределению мелких частиц в пустотах, создаваемых крупными частицами. С другой стороны, использование легкоплавких добавок  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  позволяет улучшить контакт между частицами за счет процессов плавления в ходе спекания. Согласно данным спектроскопии электрохимического импеданса, механическая активация позволяет увеличить проводимость материала с  $0.57 \times 10^{-4}$  до  $1.20 \times 10^{-4}$   $\text{Cm cm}^{-1}$ , в то время как введение легкоплавких добавок увеличивает проводимость до  $1.53 \times 10^{-4}$  и  $1.50 \times 10^{-4}$   $\text{Cm cm}^{-1}$  для LATP- $\text{LiPO}_3$  (5 мас. %) и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (5 мас. %) соответственно. Для образца LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  наблюдается наименьшее значение энергии активации, равное 0.29 эВ. Значение электронной проводимости находится в пределах  $10^{-9}$ – $10^{-8}$   $\text{Cm cm}^{-1}$ . По результатам исследования видно, что ионная проводимость МА-образцов LATP незначительно уступает образцам LATP- $\text{LiPO}_3$  и LATP- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , что говорит о конкурентоспособности метода МА. С другой стороны, МА-метод не требует использования добавочного компонента.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-43-02028.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4303.
- Choi, N.S., Chen, Z., Freunberger, S.A., Ji, X., Sun, Y.K., Amine, K., Yushin, G., Nazar, L.F., Cho, J., and Bruce, P.G., Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, p. 9994.
- Tan, D.H.S., Banerjee, A., Chen, Z., and Meng, Y.S., From nanoscale interface characterization to sustainable energy storage using all-solid-state batteries, *Nature Nanotechnology*, 2021, vol. 15, p. 170.
- Kosova, N.V., Devyatkina, E.T., Stepanov, A.P., and Buzlukov, A.L., 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*, 2008, vol. 14, p. 303.
- Kobayashi, Yo., Takeuchi, T., Tabuchi, M., Ado, K., and Kageyama, H., Densification of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based solid electrolytes by spark-plasma-sintering, *J. Power Sources*, 1999, vol. 81–82, p. 853.
- Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., and Adachi, G., Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 1023.

7. Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., and Adachi, G., Ionic conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system, *Solid State Ionics*, 1990, vol. 40/41, p. 38.
8. Arbi, K., Lazarraga, M.G., Ben Hassen Chehimi, D., Ayadi-Trabelsi, M., Rojo, J.M., and Sanz, J., Lithium Mobility in  $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{R}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$  Compounds (R = Al, Ga, Sc, In) as Followed by NMR and Impedance Spectroscopy, *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, p. 255.
9. Dias, J.A., Santagneli, S.H., and Messaddeq, Y., Methods for Lithium Ion NASICON Preparation: From Solid-State Synthesis to Highly Conductive Glass-Ceramics, *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, p. 26518.
10. Xiao, W., Wang, J., Fan, L., Zhang, J., and Li, X., Recent advances in  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  solid-state electrolyte for safe lithium batteries, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 19, p. 379.
11. Bai, F., Kakimoto, K., Shang, X., Mori, D., Taminato, S., Matsumoto, M., Takeda, Y., Yamamoto, O., Minami, H., Izumi, H., and Imanishi, N., Synthesis of NASICON type  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte by rheological phase method, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2020, vol. 8, p. 476.
12. Ming, X., Xin, W., Li, H., Zhang, Y.H., Xu, M.F., and He, Z.Q., Synthesis of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  by sol-gel technique, *Mater. Lett.*, 2004, vol. 58, p. 1227.
13. Bucharsky, E.C., Schell, K.G., Hintennach, A., and Hoffmann, M.J., 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*, 2015, vol. 274, p. 77.
14. Schroeder, M., Glatthaar, S., and Binder, J.R., 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*, 2011, vol. 201, p. 49.
15. Kunshina, G.B., Gromov, O.G., Lokshin, E.P., and Kalinnikov, V.T., Sol-gel synthesis of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, p. 424.
16. Xu, X., Wen, Z., Yang, X., Zhang, J., and Gu, Z., High lithium ion conductivity glass-ceramics in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  from nanoscaled glassy powders by mechanical milling, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2611.
17. Fu, J., Superionic conductivity of glass-ceramics 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*, 1997, vol. 96, p. 195.
18. Zhang, M., Liu, J., and He, W., Preparation, characterization and conductivity studies of  $\text{Li}_{1.3}\text{M}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (M = Al, Cr and Fe) glass-ceramics, *Adv. Mater. Res.*, 2013, vol. 602-604, p. 548.
19. Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., and Adachi, G., Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate ( $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , M = Al, Sc, Y, and La) systems, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, p. 590.
20. German, R.M., Suri, P., and Park, S.J., Review: liquid phase sintering, *J. Mater. Sci.*, 2009, vol. 44, p. 1.
21. Kozawa, T., Combined wet milling and heat treatment in water vapor for producing amorphous to crystalline ultrafine  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte particles, *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, p. 14796.
22. 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.
23. 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.
24. Xiao, W., Wang, J., Fan, L., Zhang, J., and Li, X., Recent advances in  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  solid-state electrolyte for safe lithium batteries, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 19, p. 379.
25. Rettenwander, D., Welzl, A., Pristat, S., Tietz, F., Taibl, S., Redhammer, G.J., and Fleig, J., A microcontact impedance study on NASICON type  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 0.5$ ) single crystals, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 1506.