

УДК 541.135.4

## ПРОВОДИМОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ NASICON<sup>1</sup>

© 2021 г. Г. Б. Куншина<sup>а</sup>, \*, О. Б. Щербина<sup>а</sup>, И. В. Бочарова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Апатиты, Россия

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

Поступила в редакцию 21.10.2020 г.

После доработки 16.12.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Изучены электрохимические и механические характеристики керамических твердых электролитов  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}(\text{Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  с высокой Li-ионной проводимостью с кристаллической структурой NASICON. Ионную проводимость твердых электролитов исследовали методом спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне частот  $10-2 \times 10^6$  Гц. Числа переноса иона  $\text{Li}^+$  и значение электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии. Упругие и механические свойства керамик исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера Nanoskan. Приводятся результаты изучения микротвердости методом сравнительной склерометрии и модуля Юнга, определяемого по кривым подвода кантилевера. Оценен критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода  $K_{IC}$  керамических твердых электролитов  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}(\text{Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

**Ключевые слова:** литийпроводящий твердый электролит, синтез, ионная проводимость, электрохимический импеданс, микроструктура, модуль Юнга, трещиностойкость

DOI: 10.31857/S0424857021080077

### ВВЕДЕНИЕ

Основными требованиями к литийпроводящим твердым электролитам для их практического применения являются высокая ионная проводимость ( $>0.1$  мСм/см) при комнатной температуре, униполярная катионная проводимость, химическая/электрохимическая устойчивость в контакте с металлическим литием и электродными материалами, низкая электронная проводимость (чтобы минимизировать саморазряд), термическая стабильность [1]. Во многих приложениях (в качестве мембран, медиаторов и ион-селективных электродов) для твердых электролитов требуются также определенные механические свойства. Изучению электрохимических свойств твердых электролитов посвящено большое количество публикаций, в то время как информация относительно механических свойств литий-ионных проводников ограничена [2]. Между тем, механические свойства будут играть важную роль при обработке, монтаже и функционировании элементов

аккумуляторной батареи. Твердые электролиты должны обладать достаточной механической прочностью для использования в качестве литий-проводящей мембраны в водных Li-воздушных батареях [3, 4]. Материал твердого электролита также должен иметь достаточную механическую прочность, чтобы выполнять функции сепаратора и препятствовать росту дендритов в аккумуляторах [5].

Промышленные перезаряжаемые литиевые аккумуляторы подвержены спонтанному воспламенению из-за огнеопасных жидких органических электролитов в их составе. Проблемы безопасности литиевых аккумуляторов возможно решить при использовании невоспламеняющихся твердых электролитов [6]. Несмотря на многочисленные усилия, среди тысяч литийсодержащих неорганических материалов были обнаружены лишь несколько разновидностей ионных проводников: семейство  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}(\text{Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON, группа перовскитов  $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{0.67-x}\text{TiO}_3$ , гранатов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , сульфидов  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  и аргиродитов  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X = Cl, Br, I) [7]. Среди них наиболее широко изучены твердые электролиты

<sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 30.11–07.12.2020.

со структурой типа NASICON [6–8]. В настоящее время в ИХТРЭМС ФИЦ Кольского научного центра РАН разработаны новые эффективные способы синтеза неорганических твердых электролитов с высокой литий-ионной проводимостью, защищенные патентами РФ, которые могут использоваться в массовом производстве. Подробно об особенностях синтеза твердых электролитов со структурой NASICON состава  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}(\text{Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  изложено в предыдущих работах [9, 10].

Цель настоящей работы заключалась в комплексном изучении и сравнении электрохимических и механических характеристик синтезированных керамических твердых электролитов  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) и  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) с высокой Li-ионной проводимостью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимальные составы твердых электролитов были выбраны нами на основе анализа литературных данных. Так, согласно данным работы [11], максимальная ионная проводимость для  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  достигается при  $x = 0.5$ , а для твердых растворов  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  – при  $x = 0.3$  [12], поэтому были выбраны составы  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  соответственно. Твердые электролиты номинального состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) синтезировали из жидкофазного пероксидного прекурсора, а  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) – из оксалатного прекурсора с кристаллизацией однофазных целевых продуктов в виде порошков субмикронного размера при температуре  $\geq 640^\circ\text{C}$  [9, 10].

Синтезированные твердые электролиты были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), совмещенного анализа дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии (ДСК/ТГ) и импедансной спектроскопии. Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Термические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия) в интервале 20–1400°C. Морфологию кристаллитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420 (Carl Zeiss, Германия). Микроструктуру керамики анализировали по сканам SEM с помощью программы Scan Master, предназначенной для математической обработки таких изображений.

Для изучения ионной проводимости твердых электролитов исследовали дисперсию комплексного импеданса в диапазоне частот  $10\text{--}2 \times 10^6$  Гц с амплитудой переменного сигнала до 0.1 В импедансметром Z-2000 (Elins, Россия). Измерения проводили по двухэлектродной схеме в экрани-

рованной ячейке зажимной конструкции. Число переноса иона  $\text{Li}^+$  и значение электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии [13–15] с использованием потенциостата Р-8 (Elins, Россия).

Механические характеристики образцов исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера (Nanoskan, Россия). Перед измерениями образцы шлифовали и полировали. Для полировки использовали безводные суспензии с алмазным порошком 3 и 0.1 мкм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные порошкообразные твердые электролиты LATP и LAGP были идентифицированы методом РФА. Для расшифровки дифрактограмм применяли международную базу данных ICDD PDF-2. Однофазные по результатам РФА порошки, не содержащие непроводящих примесных фаз, прессовали в таблетки без связующих компонентов в пресс-форме диаметром 12 мм усилием 100 МПа и спекали в муфеле МИМП-3 в интервале температур 900–1100°C со скоростью нагрева 10 град./мин на воздухе для получения керамических таблеток с максимальной плотностью. Плотность таблеток рассчитывали, как частное от деления массы спеченного образца на его объем, вычисленный из геометрических размеров цилиндрической таблетки. Размеры предварительно отшлифованного образца измеряли микрометром с точностью  $\pm 0.01$  мм, взвешивали на электронных весах ЛВ-210А с точностью  $\pm 0.0005$  г. Плотность таблеток после спекания определяли также методом гидростатического взвешивания, основанном на законе Архимеда. Значения плотности ( $\rho_1$ ) рассчитывали по результатам двух взвешиваний (в воздухе и затем в дистиллированной воде) по формуле:

$$\rho_1 = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_2,$$

где  $m_1$  – масса таблетки на воздухе,  $m_2$  – масса таблетки в воде,  $\rho_2$  – плотность воды.

Далее таблетки твердых электролитов LAGP и LATP использовали для измерения механических, термических и электрохимических характеристик.

#### 1. Плотность и термические характеристики

Относительную плотность таблеток LAGP и LATP измеряли после спекания в интервале 800–1100°C. Плотность таблеток LAGP увеличивается с 75% при 800°C до 90% при 900°C и сильно уменьшается при температуре спекания выше 900°C (рис. 1а). Происхождение этого уменьше-

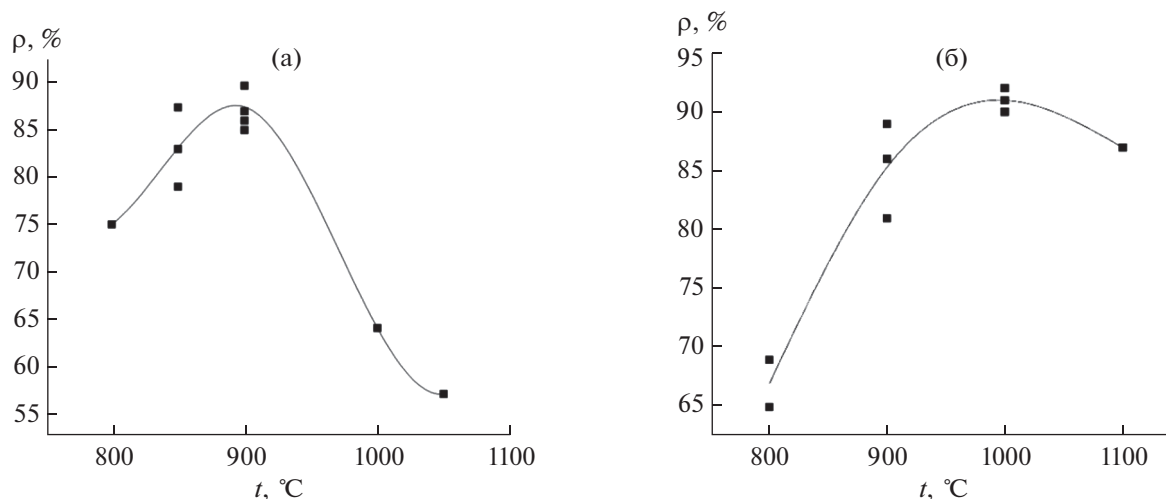


Рис. 1. Зависимость плотности таблеток LAGP (а) и LATP (б) от температуры спекания (теоретическая плотность составляла для LAGP – 3.43 г/см<sup>3</sup>, для LATP – 2.95 г/см<sup>3</sup>).

ния может быть связано с потерей лития и образованием примесных фаз GeO<sub>2</sub> и AlPO<sub>4</sub>, а также с образованием пор и пустот [16]. В результате спекания при 1000°C происходит увеличение диаметра таблетки, а при 1050°C наблюдалась деформация таблетки LAGP из-за частичного подплавления.

Плотность керамики LATP, синтезированной золь–гель методом, при спекании до 1100°C находится в диапазоне 85–93% [17, 18], что согласуется с представленными нами результатами (рис. 1б). Плотность керамики LATP после спекания при температуре 1100°C и выше уменьшается с появлением микропор, что может быть связано с частичной сублимацией Li<sub>2</sub>O. Подъем температуры спекания выше 1100°C и длительная выдержка могут приводить также к образованию вторичных фаз и нарушению стехиометрии образцов. Оптимальная температура спекания рекомендована на уровне ≤1050°C [18]. Для получения образцов керамики LATP и LAGP с более высокими относительными плотностями и снижения потерь лития рекомендуется использовать методы горячего прессования или плазменно-искрового спекания (SPS) [19, 20].

Термическую стабильность керамических электролитов LATP и LAGP исследовали методом дифференциально-термического анализа. На рис. 2 представлены результаты ДТА керамики LAGP (а) после спекания при 900°C и LATP (б) после спекания при 1000°C. Как следует из этих данных никаких термических эффектов, фазовых переходов и изменения массы не было обнаружено на термограмме синтезированной керамики LAGP вплоть до температуры плавления. Начало термического эффекта процесса плавления LAGP на кривой ДСК составляет 1029°C. Интен-

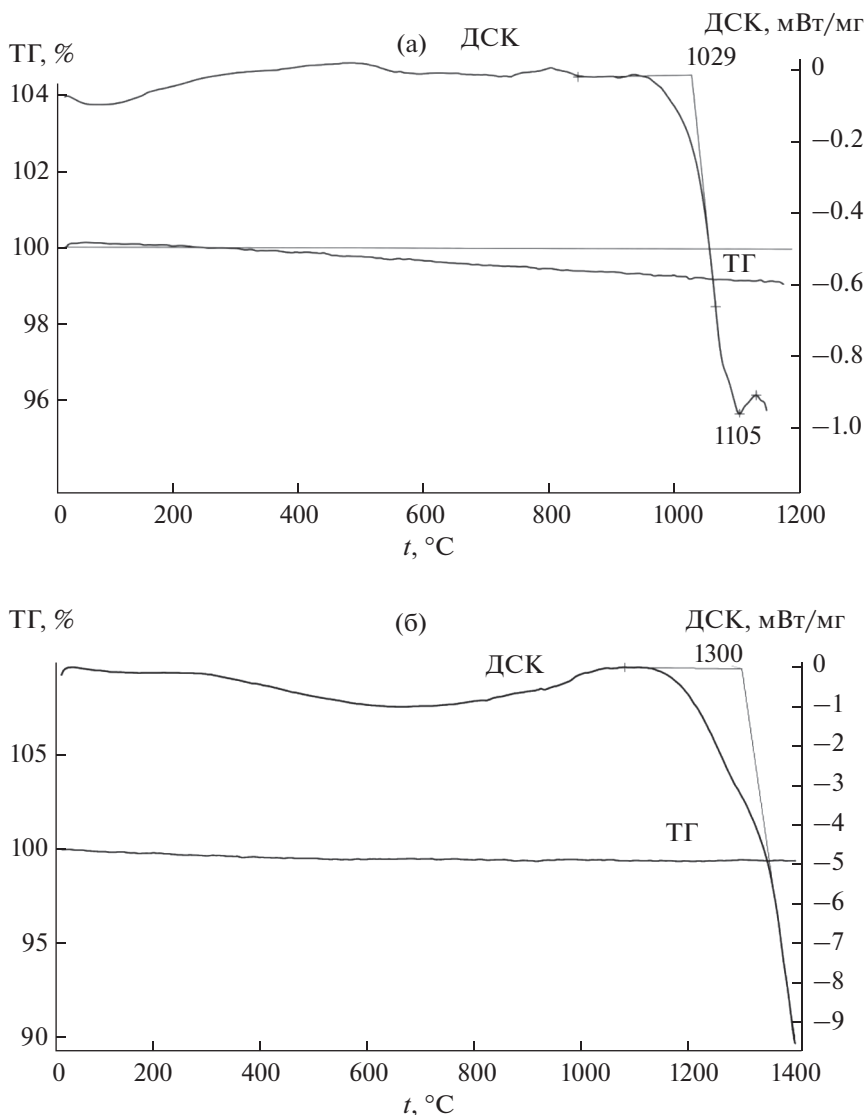
сивный эндотермический пик плавления ярко выражен при температуре 1105°C (рис. 2а). Изменение массы на кривой ТГ приближалось к 1%.

На термограмме керамики LATP также не было обнаружено никаких термических эффектов и фазовых переходов до температуры 1300°C (рис. 2б). Начало термического эффекта процесса плавления LATP на кривой ДСК составляет 1300°C, однако определить точно температуру плавления LATP (~1400°C) не представлялось возможным (из-за ограничения прибора). Незначительная убыль массы по данным ТГ (~0.5%) может быть связана с удалением при нагревании образца поверхностно адсорбированной H<sub>2</sub>O и атмосферного CO<sub>2</sub>. Таким образом, была подтверждена термическая стабильность керамик состава LATP и LAGP.

## 2. Электрохимические характеристики

Электрохимические измерения были выполнены методом импедансной спектроскопии в экранированных ячейках зажимной конструкции на таблетках диаметром 10–12 мм и толщиной 1–2 мм с нанесенными графитовыми электродами (которые используются при измерениях импеданса наряду с Au- или Ag-пастой). Для измерения электрохимических характеристик были выбраны таблетки LATP и LAGP с максимальной плотностью.

Типичный спектр импеданса поликристаллического твердого электролита  $Z^* = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$  на комплексной плоскости выглядит обычно как комбинация двух полуокружностей: высокочастотной, которая соответствует релаксации зарядов в объеме зерна, и низкочастотной, соответствующей переносу заряда через границу зерен



**Рис. 2.** Результаты термического анализа керамики LAGP (а) после спекания при 900°C и LATP (б) после спекания при 1000°C.

(в том случае, когда времена релаксации зарядов в объеме зерна и на границах зерен существенно различаются) [21].

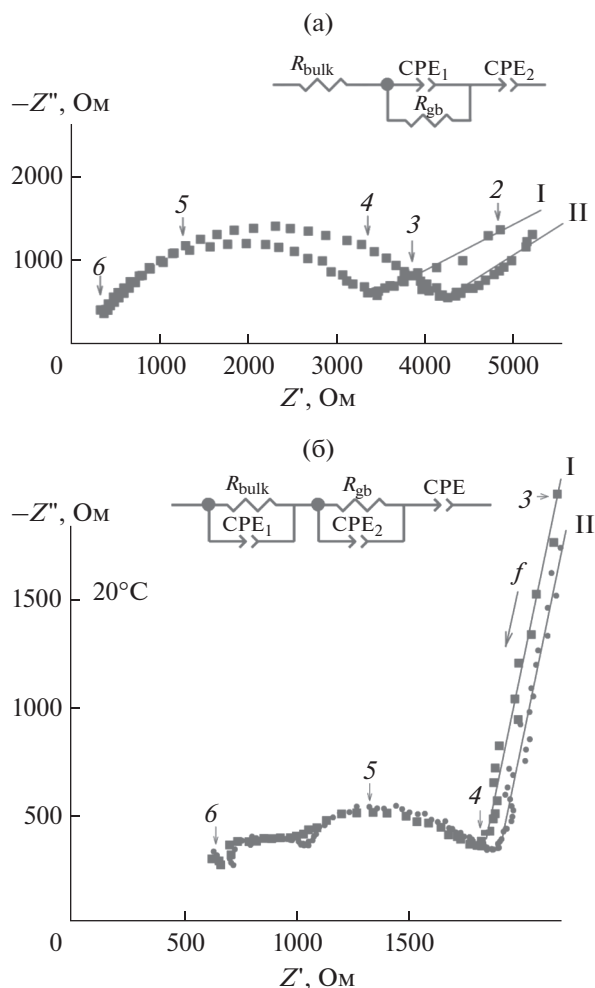
На рис. 3 представлены спектры электрохимического импеданса керамических LATP и LAGP в интервале частот  $10^2 - 2 \times 10^6$  Гц. Спектр импеданса LATP на комплексной плоскости  $Z'' = f(Z')$ , представлял собой единичную полуокружность (рис. 3а). Для ионного проводника с высокой ионной проводимостью ( $10^{-3} - 10^{-5}$  См/см) при использовании блокирующих электродов полуокружность в высокочастотном (МГц) диапазоне, обусловленная объемным импедансом, обычно закрывается областью зернограничного импеданса [22]. Величину объемного ( $R_{bulk}$ ) и общего

( $R_{total}$ ) 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 ( $R_{gb}$ ) сопротивления твердого электролита  $R_{total} = R_{bulk} + R_{gb}$  (рис. 3а).

Значение удельной ионной проводимости ( $\sigma$ ) рассчитывали с учетом геометрических размеров таблеток по формуле (1):

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi d^2}, \tag{1}$$

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



**Рис. 3.** Спектры электрохимического импеданса исходных (I) LATP (а) и LAGP (б) и спустя 30 мес. хранения (II) на воздухе в обычных условиях при 20°C (на вставке – эквивалентная электрическая схема). Цифрами обозначен показатель степени частоты в Гц.

Объемная ионная проводимость LATP  $\sigma_{\text{bulk}}$  достигала  $9 \times 10^{-4}$  См/см при 20°C, а общая удельная проводимость  $\sigma_{\text{total}}$  составила  $0.8 \times 10^{-4}$  См/см.

Спектр импеданса LAGP на комплексной плоскости  $Z'' = f(Z')$  представлял собой две последовательные слабо разрешенные полуокружности, соответствующие измерениям импеданса на высоких и средних частотах, и прямую линию, соответствующую измерениям импеданса на низких частотах (рис. 3б). Появление низкочастотного луча при использовании блокирующих электродов служит подтверждением того, что проводимость является ионной по своей природе. В этом случае спектр импеданса может быть смоделирован эквивалентной схемой, состоящей из двух последовательно соединенных ( $R$ ,  $CPE$ ) контуров, один из которых связан с объемом зерен,

а другой – с границей зерен. Объемная ионная проводимость LAGP  $\sigma_{\text{bulk}}$  составила  $4.9 \times 10^{-4}$  См/см при 20°C, а общая удельная проводимость  $\sigma_{\text{total}}$  достигала  $1.6 \times 10^{-4}$  См/см. Как следует из анализа литературы, значения ионной проводимости  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.5$ ) в зависимости от способов синтеза находятся в интервале от  $1.16 \times 10^{-4}$  до  $4.18 \times 10^{-4}$  См/см [23], т.е. значение проводимости синтезированного нами LAGP ( $1.6 \times 10^{-4}$  См/см) находится в указанном интервале.

Керамические образцы LATP и LAGP тестировали относительно сохранности при длительной выдержке на воздухе в обычных условиях. Мониторинг показал практически отсутствие изменений общей ионной проводимости для LAGP (с  $1.6 \times 10^{-4}$  до  $1.5 \times 10^{-4}$  См/см) и для LATP (с  $0.8 \times 10^{-4}$  до  $0.7 \times 10^{-4}$  См/см) при хранении на воздухе в виде спеченных таблеток в течение 30 мес. (рис. 3), что является существенным преимуществом по сравнению с представителями нового семейства литийпроводящих твердых электролитов со структурой граната [24, 25].

Важными характеристиками для твердых электролитов наряду с величиной ионной проводимости являются число переноса иона  $\text{Li}^+$  ( $t_i$ ) и электронная проводимость ( $\sigma_e$ ). С электронными токами связан саморазряд батарей и конденсаторов с твердыми электролитами, поэтому зачастую электронной проводимостью лимитируется надежность работы и срок сохранности таких устройств. Снижение электронной проводимости имеет решающее значение для успеха полностью твердотельных Li-аккумуляторов, поскольку высокая электронная проводимость в основном ответственна за образование дендритов [26].

Число переноса иона  $\text{Li}^+$  в керамических твердых электролитах определяли методом потенциостатической хроноамперометрии по формуле:

$$t_i = \frac{I_0 - I_{\text{ст}}}{I_0}, \quad (2)$$

где  $I_0$  – начальный ток,  $I_{\text{ст}}$  – стационарный ток, А.

Постоянное напряжение 1.0 В от потенциостата прикладывали к симметричной ячейке  $\text{C/LATP(LAGP)/C}$  с блокирующими графитовыми электродами. Число переноса иона  $\text{Li}^+$  ( $t_i$ ) рассчитывали по величине первоначального тока ( $I_0$ ) и тока стабилизации ( $I_{\text{ст}}$ ), который устанавливался в течение 3600 с. Резкое снижение тока происходило в первые 10 мин и затем происходило постепенное снижение и устанавливалось стационарное значение. Поляризационные кривые для соответствующих твердых электролитов представлены на рис. 4а, 4б).

Рассчитанное по формуле (2) число переноса иона  $\text{Li}^+$  составило 0.98–0.99 (табл. 1), что указы-

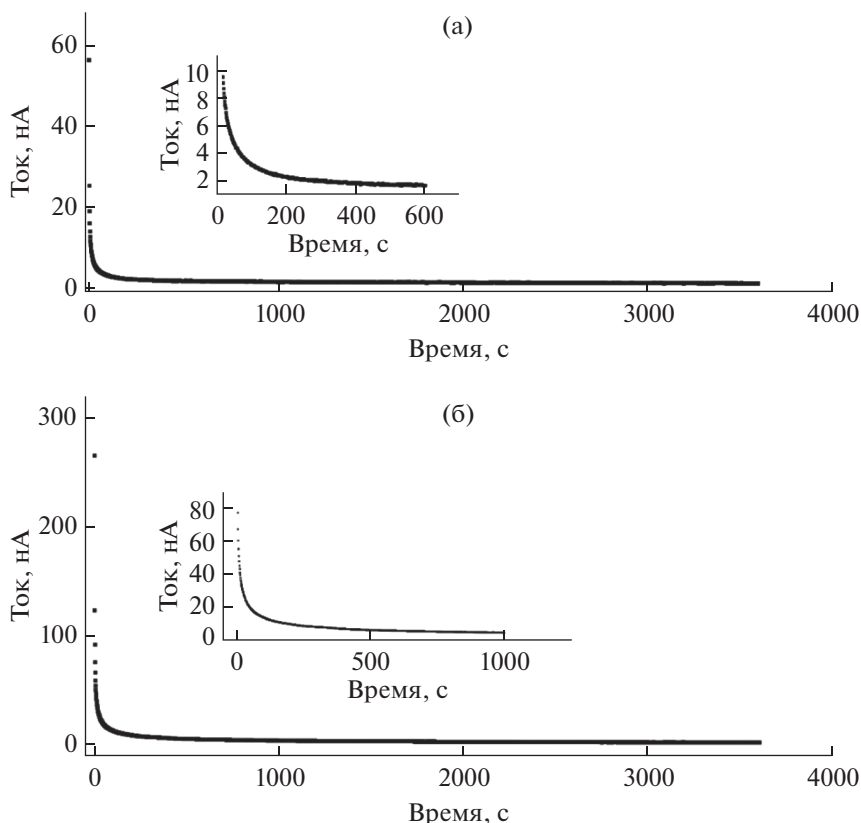


Рис. 4. Хроноамперометрическая кривая LAGP (а) и LATP (б), измеренная при приложенном напряжении 1 В.

вает на то, что твердые электролиты LATP и LAGP являются чисто ионными проводниками [13]. Электронную проводимость рассчитывали по формуле :

$$\sigma_e = \frac{I_{ст}h}{US}, \quad (3)$$

где  $I_{ст}$  – ток стабилизации (А),  $U$  – приложенное постоянное напряжение (В),  $h$  – толщина таблетки,  $S$  – площадь поперечного сечения таблетки.

В табл. 1 представлены значения чисел переноса иона  $Li^+$ , рассчитанные по формуле (2), и значения электронной проводимости для твердых электролитов LATP и LAGP. Значение электронной проводимости  $\sigma_e$  составило  $5.5 \times 10^{-10}$  и  $2.2 \times 10^{-10}$  См/см, соответственно, что коррелирует с литературными данными [14, 15] и на 5–6 порядков ниже величины ионной проводимости. Соотношение между ионной и электронной про-

водимостью LATP и LAGP удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для разработки твердотельных устройств на их основе.

### 3. Микроструктура и механические характеристики

Микроструктуру керамики LATP и LAGP с максимальной плотностью (90–91%) исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. С помощью программы ScanMaster, предназначенной для математической обработки СЭМ-изображений, были оценены размеры зерен и пор керамики (рис. 5). Микроструктура керамики LAGP состоит в основном из зерен размером 0.15–2 мкм, практически неограниченных, «оплавленных», часто не имеющих между собой четких границ (рис. 5а), в результате чего адгезия между кристаллитами достаточно велика. Встречаются немногочисленные поры, сравнимые с

Таблица 1. Результаты хроноамперометрии твердых электролитов LATP и LAGP

Образцы	$U$ , В	Время, мин	$I_0 \times 10^{-9}$ , А	$I_{ст} \times 10^{-9}$ , А	$t_i$	$h/S$	$\sigma_e$ , См/см
LATP	1	60	264.7	3.2	0.988	0.172	$5.5 \times 10^{-10}$
LAGP	1	60	56.63	1.2	0.980	0.186	$2.2 \times 10^{-10}$

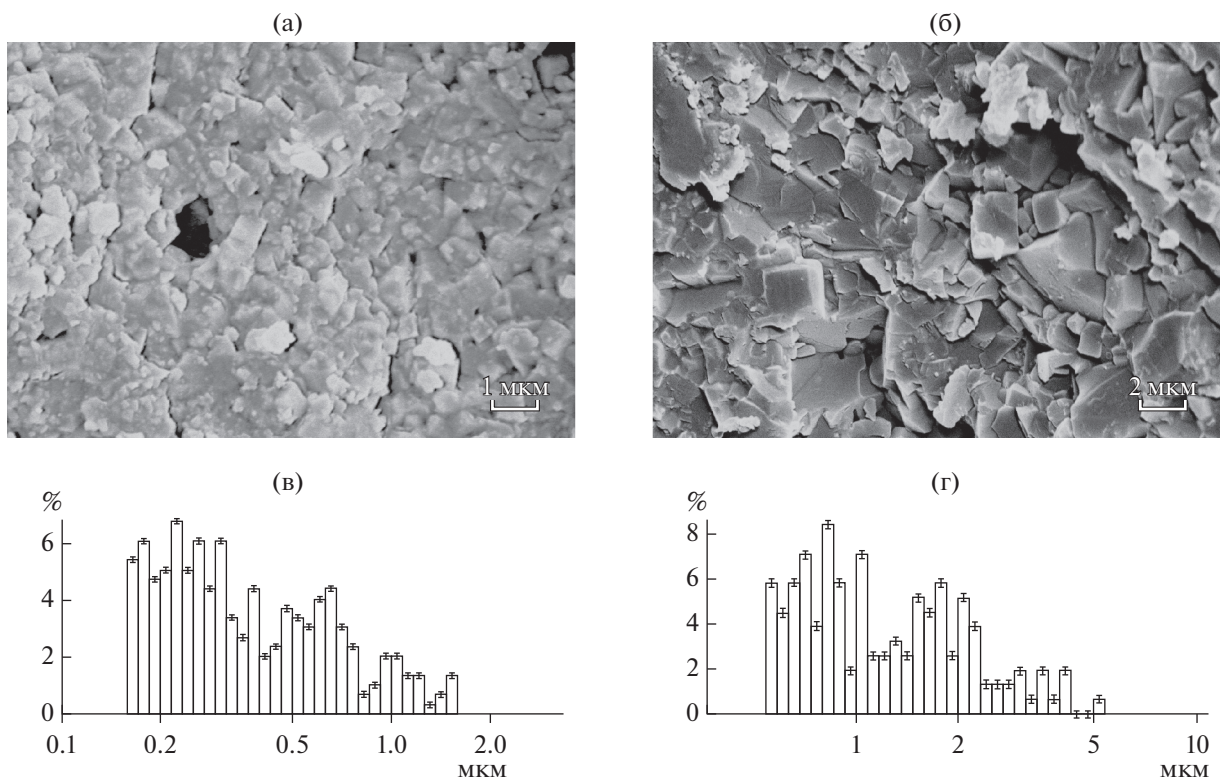


Рис. 5. Электронные микрофотографии поперечного скола таблеток LAGP (а) и LATP (б) и дифференциальные кривые распределения зерен керамики LAGP (в) и LATP (г) по размерам.

размером зерен. В целом, структура керамики LAGP более однородна, чем LATP. Для керамики LATP, напротив, характерно наличие границ (микротрещин) между зернами, имеющими элементы гранки (рис. 5б). Соответственно, в керамике LATP более выражены зернограничные эффекты. Размер кристаллитов от 0.5 до 5 мкм. Различия в микроструктуре нашло отражение в разнице механических характеристик керамик.

Микротвердость ( $H$ ) керамик LAGP и LATP определяли методом сравнительной склерометрии [27]. В качестве меры твердости использовался образец плавленого кварца, аттестованный на Государственном эталоне твердости (ГЭТ 31-2006) в ФГУП «ВНИИФТРИ». Царапание керамик LAGP и LATP при нагрузках на индентор 5–15 мН и последующее сканирование поверхности осуществлялись одним и тем же зондом с индентором в виде трехгранной алмазной пирамидки (индентор Берковича) с радиусом закругления острия ~50 нм. Для расчетов использовали модель для случая индентирования пирамидой Викерса [27, 28]. Значение твердости исследуемого материала определяли по формуле:

$$H = k \frac{P}{b^2}, \quad (4)$$

где  $P$  – нормальное усилие, с которым была нанесена царапина,  $b$  – среднеарифметическое значение ширины царапины,  $k$  – коэффициент формы индентора для данной ширины царапины. Коэффициент формы индентора  $k$  определяли, нанося царапины на меру с известной твердостью и рассчитывая по формуле:

$$k = \frac{H_c b^2}{P}, \quad (5)$$

где  $H_c$  – значение твердости меры.

Для измерения абсолютного значения модуля Юнга ( $E$ ) керамик LAGP и LATP пользовались методом силовой спектроскопии [28]. Индентор, колеблющийся в направлении нормали к поверхности образца с амплитудой менее 10 нм и частотой ~12 кГц, вводили в контакт с поверхностью. В качестве иглы индентора использовали трехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине ~60°, радиус закругления острия составляет ~100 нм. Значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона иглы, используемые при вычислениях, равны  $E = 1140$  ГПа и  $\nu = 0.07$ , соответственно. В результате взаимодействия индентора с материалом частота колебаний зонда возрастает по мере прижима к поверхности. В соответствии с математическим описанием на основе модели Герца, угол наклона зависимости частоты колебаний от

**Таблица 2.** Механические характеристики керамик LATP и LAGP

Образцы	Плотность $\rho$ , %	Продолжительность спекания $\tau$ , ч	Микротвердость $H$ , ГПа	Модуль Юнга $E$ , ГПа	Трещиностойкость, $K_{IC}$ , МПа м <sup>0.5</sup>
LAGP	90	6	5.43 ± 2.3	193.2 ± 3.0	1.06 ± 0.2
LATP-1	91	1	5.8 ± 1.18	76.8 ± 0.4	0.88 ± 0.2
LATP-2	91	6	4.5 ± 0.58	117.4 ± 2.0	0.96 ± 0.22

глубины внедрения (кривой подвода) пропорционален модулю упругости исследуемого материала [28]. Значение модуля упругости определяли по соотношению углов наклона кривых подвода для исследуемого и эталонного материалов. Для каждого образца определяли значения модуля Юнга, как среднее значение по 16-ти измерениям. Результаты измерений твердости и модуля Юнга испытываемых керамик представлены в табл. 2.

Полученные результаты позволили оценить критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода  $K_{IC}$ , являющийся критерием трещиностойкости материала [28, 29]. Это важное свойство для твердых электролитов, поскольку оно характеризует сопротивление быстрому разрушению, которое может произойти во время сборки аккумулятора [5].

Методики оценки трещиностойкости при склерометрии основаны на количественном изучении зоны хрупкой повреждаемости в районе царапины, включающей в себя всевозможные нарушения испытываемого материала от воздействия на него сосредоточенной нагрузки – трещины, сколы [21, 29]. Размеры зоны повреждаемости зависят как от интенсивности внешнего воздействия на материал, так и от его прочностных свойств. Зону повреждаемости оценивали по максимальному размеру повреждения исследуемого участка царапины, в каком бы направлении оно не проходило.

Трещиностойкость  $K_{IC}$  определялась в соответствии с моделью [29] по формуле:

$$K_{IC} = 0.016 \left( \frac{E}{H} \right)^{0.5} \frac{P}{c^{1.5}}, \quad (6)$$

где  $P$  – прикладываемая нагрузка,  $E$  – модуль Юнга,  $H$  – микротвердость,  $c$  – среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины. Для уменьшения стандартной ошибки данных полученные значения микротвердости и трещиностойкости усреднялись по десяти измерениям.

Полученные нами значения механических характеристик (табл. 2) для керамики LATP хорошо согласуются со значениями модуля Юнга (81–115 ГПа) и трещиностойкости ( $1.1 \pm 0.3$  МПа м<sup>0.5</sup>), представленными авторами [2, 30], и несколько ниже, чем в работе [31], но это объяснимо экспериментальными различиями исследований. Наи-

лучшим сочетанием механических характеристик, из рассмотренных в нашей работе твердых электролитов со структурой NASICON, обладает керамический LAGP плотностью 90% (табл. 2). Информация о механических характеристиках керамического LAGP в литературе практически отсутствует.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спектроскопии электрохимического импеданса и потенциостатической хроноамперометрии изучены основные электрохимические характеристики (ионная и электронная проводимость, число переноса  $Li^+$ ) твердых электролитов со структурой NASICON состава  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  (LATP) и  $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$  (LAGP), синтезированных из жидкофазных прекурсоров. Показаны стабильность и практически отсутствие изменений ионной проводимости твердых электролитов LATP и LAGP при длительном хранении на воздухе в обычных условиях.

Впервые определены механические свойства (микротвердость, модуль Юнга и трещиностойкость) керамики LAGP плотностью 90% после твердофазного спекания при 900°C. Керамики LATP и LAGP демонстрируют невысокие значения трещиностойкости  $K_{IC}$ , что типично для материалов с ковалентной связью, ограничивающей подвижность дислокаций и приводящей к внутренним микронапряжениям и, как следствие, повышенной хрупкости. Улучшение механических свойств LATP и LAGP возможно за счет уплотнения микроструктуры материала: снижения пористости и уменьшения зерна керамик.

Основной целью дальнейших исследований является получение твердых электролитов LATP и LAGP с оптимальным сочетанием механических свойств материалов без существенного снижения электрохимических характеристик.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Электронно-микроскопические и термографические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ИХТРЕМС КНЦ РАН.



### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu, R.C., Xia, X.H., Zhang, S.Z., Xie, D., Wang, X.L., and Tu, J.P., Interfacial challenges and progress for inorganic all-solid-state lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 284, p. 177.
- Wolfenstine, J., Allen, J.L., Sakamoto, J., Siegel, D.J., and Choe, H., Mechanical behavior of Li-ion-conducting crystalline oxide-based solid electrolytes: a brief review, *Ionics*, 2018, vol. 24, p. 1271. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2314-4>
- Yu, X. and Manthiram, A., Electrochemical Energy Storage with Mediator-Ion Solid Electrolytes, *Joule*, 2017, vol. 1, iss. 3, p. 453.
- Manthiram, A., Yu, X., and Wang, S., Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nature Reviews Mater.*, 2017, vol. 2, p. 16103. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>
- Deiner, L.J., Bezerra, C.A.G., Howell, T.G., and Powell A.S., Digital Printing of Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Adv. Eng. Mater.*, 2019, vol. 21, p. 1900737. <https://doi.org/10.1002/adem.201900737>
- Goodenough, J.B. and Singh, P., Review – Solid Electrolytes in Rechargeable Electrochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2387.
- Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M.O., and Lu, L., Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 389, p. 198. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>
- Hou, M., Liang, F., Chen, K., Dai, Y., and Xue, D., Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all solid-state lithium batteries, *Nanotechnology*, 2020, vol. 31, p. 132003.
- 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.]
- Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Ivanenko, V.I., Preparation of the  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  Solid Electrolyte with High Ionic Conductivity, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2017, vol. 8, no. 2, p. 238. <https://doi.org/10.1134/S2075113317020137>
- Fu, J., Fast  $\text{Li}^+$  ion conducting glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1997, vol. 104, p. 191.
- 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, no. 4, p. 1023.
- Kotobuki, M., Lei, H., Chen, Y., Song, S., Xu, C., Hu, N., Molenda, J., and Lu, L., Preparation of thin solid electrolyte by hot-pressing and diamond wire slicing, *RSC Adv.*, 2019, vol. 9, p. 11670.
- 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.
- 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.
- Mariappan, C.R., Yada, C., Rosciano, F., and Roling, B., Correlation between micro-structural properties and ionic conductivity of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  ceramics, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6456.
- 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.
- Lu, X., Wang, R., Zhang, F., and Li, J., The influence of phosphorus source on the properties of NASICON lithium-ion conductor  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , *Solid State Ionics*, 2020, vol. 354, p. 115417.
- Yan, B. Zhu, Y., Pan, F., Liu, J., and Lu, L.,  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  Li-ion conductor prepared by melt-quench and low temperature pressing, *Solid State Ionics*, 2015, vol. 278, p. 65.
- Perez-Estebanez, M., Isasi-Marín, J., Rivera-Calzada, Leon, A.C., and Nygren, M., Spark plasma versus conventional sintering in the electrical properties of Nasicon-type materials, *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 651, p. 636.
- Куншина, Г.Б., Ефремов, В.В., Беляевский, А.Т. Изучение ионного переноса в твердых электролитах со структурой NASICON методом импедансной спектроскопии. *Тр. Кольск. научн. центра РАН*. 2015. № 5(31). С. 389. [Kunshina, G.B., Efremov, V.V., and Belyaevsky, A.T., Ionic transport study of the solid electrolytes with NASICON structure by the impedance spectroscopy method, *Tr. Kol'sk. Nauchn. Tsentra Ross. Akad. Nauk* (in Russian), 2015, no. 31, p. 389.]
- 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. Am. Ceram. Soc.* 2007, vol. 90, no.9, p. 2802. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01827.x>
- Sun, Z., Liu, L., Lu, Y., Shi, G., Li, J., Ma, L., Zhao, J., and An, H., Preparation and ionic conduction of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte using inorganic germanium as precursor, *J. Eur. Ceram., Soc.* 2019, vol. 39, issues 2–3, p. 402.
- Kobi, S. and Mukhopadhyay, A., Structural (in)stability and spontaneous cracking of Li–La-zirconate cubic garnet upon exposure to ambient atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 38, p. 4707.
- Куншина, Г.Б., Иваненко, В.И., Бочарова, И.В. Синтез и изучение проводимости Al-замещенного  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 734. [Kunshina, G.B., Ivanenko, V.I., and Bocharova, I.V., Synthesis and study of Conductivity of Al-substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 558.]

26. Han, F., Westover, A.S., Yue, J., Fan, X., Wang, F., Chi, M., Leonard, D.N., Dudney, N.J., Wang, H., and Wang, C., High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes, *Nature Energy*, 2019, vol. 4, p. 187.
27. Oliver, W.C. and Pharr, G.M., Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Research*, 2004, vol. 19, iss. 1, p. 3. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
28. Maslenikov, I.I., Reshetov, V.N., and Useinov, A.S., Mapping the elastic modulus of a surface with a NanoScan 3D scanning microscope, *Instrum. Exp. Tech.*, 2015, vol. 58, p. 711. <https://doi.org/10.1134/S0020441215040223>
29. Chantikul, P., Anstis, G.R., Lawn B.R., and Marshall, D.B., A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, vol. 64, iss. 9, p. 539. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10321.x>
30. 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>
31. Yan, G., Yu, S., Nonemacher, J.F., Tempel, H., Kungl, H., Malzbender, J., Eichel, R.-A., and Kruger, M., Influence of sintering temperature on conductivity and mechanical behavior of the solid electrolyte LATP, *Ceram. International*, 2019, vol. 45, iss. 12, p. 14697. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.191>