
ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ИЗ ОКСАЛАТНОГО ПРЕКУРСОРА

© 2020 г. Г. Б. Куншина¹, *, И. В. Бочарова¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр РАН”, Академгородок, 2ба, Апатиты, 184209 Россия

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

Поступила в редакцию 25.02.2020 г.

После доработки 06.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Исследовано получение стеклокерамического твердого электролита состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON с литий-ионной проводимостью. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что использование оксалатного прекурсора значительно (на 200–300°C) снижает температуру плавления шихты для синтеза стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. После плавления при 1150°C и последующего охлаждения стекло было прозрачным и бесцветным. Температура стеклования составляла 512°C, а интенсивный экзотермический пик кристаллизации $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ наблюдался при 633°C. Монофазная стеклокерамика, не содержащая непроводящих примесей, была получена в результате кристаллизации стекла при температуре 850–900°C. Ионная проводимость стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ составила 2×10^{-4} См/см при комнатной температуре.

Ключевые слова: стеклокерамические твердые электролиты, литий-ионная проводимость, температура стеклования, температура кристаллизации

DOI: 10.31857/S0132665120060141

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время стеклокерамические твердые электролиты с униполярной Li-ионной проводимостью привлекают пристальное внимание материаловедов наряду с поликристаллическими порошками твердых электролитов. Это связано, прежде всего, с возможностью практического применения стеклокерамических твердых электролитов в качестве плотных мембран с высокими механическими прочностными характеристиками в тонкослойных литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) и в ион-селективных электродах [1–4]. Недавние сообщения о широком окне электрохимической стабильности и устойчивости стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ в контакте с металлическим литием расширяют возможности для ее использования в ЛИА [5].

Стеклокерамический твердый электролит состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON впервые был синтезирован в работе [6] с использованием метода закалки расплава, его ионная проводимость составила 4×10^{-4} См/см. Недостатками известных способов синтеза стеклокерамики состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ является высокая температура образования расплава. В большинстве случаев плавление стехиометрической смеси исходных компонентов (Li_2CO_3 , GeO_2 , Al_2O_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) происходило при

температуре 1350–1450°C с изотермической выдержкой в течение нескольких часов для гомогенизации расплава [4–11]. Подготовку шихты проводили перемешиванием и длительным многостадийным измельчением на шаровой мельнице исходных материалов в виде оксидов и промежуточных продуктов с последующим испарением изопропанола при 80°C в течение 12 ч [11]. Авторы [3] смешивали и измельчали реактивы (Li_2CO_3 , GeO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) в планетарной мельнице в течение 1 ч. Затем смесь спекали при 950°C в течение 12 ч. Конечный продукт плавляли водяной плазмой при 2500–3000°C и закаливали между вращающимися металлическими цилиндрами. Полученные стеклянные хлопья кристаллизовали при 630°C в течение 2 ч. Для осуществления указанных способов получения стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ требуются высокоэнергетические планетарные мельницы для размолва и высокотемпературные печи для плавления шихты.

Цель данной работы – разработка эффективного способа получения литийпроводящей стеклокерамики состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ при пониженной температуре.

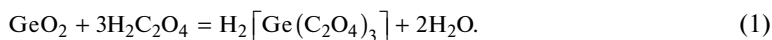
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированные стеклообразные и стеклокерамические образцы твердого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, совмещенного термического анализа ДСК/ТГ, ИК-спектроскопии, измерением ионной проводимости. Фазовый состав определяли с помощью дифрактометра XRD-6000 Shimadzu в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$. При расшифровке рентгенограмм использовали базу данных ICDD PDF-4. Дифференциально-термический анализ осуществляли на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 25–1200°C со скоростью нагревания 10 град./мин. Инфракрасные спектры в области частот 400–3800 cm^{-1} регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700. Образцы для съемки готовили прессованием таблеток с КВт.

Ионную проводимость $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ изучали методом импедансной спектроскопии в интервале частот $2 \times 10^6 - 10$ Гц с амплитудой переменного сигнала до 100 мВ. Измерения проводили импедансметром Z-2000 по 2-х электродной схеме в ячейке зажимной конструкции с графитовыми электродами. Число переноса иона Li^+ и значение электронной проводимости $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ определяли методом потенциостатической хроноамперометрии потенциостатом Р-8 (Elins, Россия).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее был разработан эффективный способ синтеза керамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ из оксалатного прекурсора, обеспечивающий получение порошкообразного твердого электролита при температуре 650°C, что значительно ниже температуры, необходимой для получения указанной керамики в результате спекания из оксидов [12]. В связи с этим для получения стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ также предполагалось использовать оксалатный прекурсор. Шихту готовили следующим образом. Использовали доступные реактивы: Li_2CO_3 “ч. д. а.”, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ “ч. д. а.”, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ “ч. д. а.”, и триоксалатогерманиевую кислоту $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ в качестве германийсодержащего компонента. Триоксалатогерманиевую кислоту $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ получали растворением $\alpha\text{-GeO}_2$ (гексагональной модификации) в концентрированном растворе щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “х. ч.” по уравнению (1) с избытком 40% для ускорения процесса растворения.



К полученному устойчивому раствору $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (концентрацией 20–50 г/л по GeO_2 и плотностью 1.1 г/см³) добавляли при перемешивании в соответствии со стехиометрией водные растворы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Раствор нитрата лития, полученный при растворении Li_2CO_3 в HNO_3 , брали с 10%-м избытком для компенсации потери лития во время плавления и спекания при высокой температуре. В результате образовался коллективный прозрачный раствор, содержащий 38–40 г/л в пересчете на $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. В ходе выпаривания при температуре 300°C густой сиропообразный раствор разлагался с образованием вспененной массы, что обусловлено разложением нитратов лития и алюминия, а также гидрофосфата аммония и оксалатного комплекса германия. По данным термического анализа аморфного прекурсора $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ практически вся потеря массы за счет термического разложения указанных соединений происходит в интервале до 600°C.

На рис. 1 представлены ИК-спектры прекурсора $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, полученного из растворов после их упаривания в интервале 210–280°C. На ИК-спектре прекурсора $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ после упаривания при 210°C (кривая 1) проявляются интенсивные полосы поглощения при 1736 и 1401 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям оксалат-иона. На ИК-спектре прекурсора $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ после упаривания при 280°C (кривая 2) отсутствуют полосы поглощения, характерные для оксалат-иона, что может свидетельствовать о разложении оксалатного комплекса германия с образованием оксида германия в более активном аморфном состоянии [12]. Повышение температуры до 300°C приводило к образованию прекурсора $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ в виде мелкодисперсного рентгеноаморфного порошка. Прекурсор массой 2 г нагревали в корундовом тигле в муфельной печи до температуры 1150°C и выдерживали 30 мин, затем прозрачный расплав выливали из тигля и формировали таблетку между двумя стальными пластинами, предварительно нагретыми до 300°C. После плавления шихты при 1150°C и последующего охлаждения стекло было прозрачным и бесцветным.

На рис. 2 представлены рентгенограмма и термограмма неотожженного стекла $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Рентгенограмма стекла (рис. 2а) похожа на гало без дифракционных пиков, что подтверждает аморфную природу стекла. Согласно данным ДСК (рис. 2б) температура стеклования составляла ~512°C, интенсивный экзотермический пик кристаллизации $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ наблюдался при 633°C, а температура плавления стекла $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ составляла 1069°C.

Для получения стеклокерамики из указанного стекла проводили отжиг прозрачных таблеток в муфельной печи при температуре 820–900°C в течение 2–6 ч. В этих условиях стекло превращалось в матовую стеклокерамику. По результатам РФА на рентгенограммах образцов, закристаллизованных при 850°C в течение 2 ч (рис. 3а), присутствует только фаза $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (PDF-4, № 04-022-7674) со структурой NASICON, не содержащая непроводящих примесных фаз (GeO_2 , AlPO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$), которые снижают ионную проводимость [11, 13]. Особенности кристаллической структуры NASICON обуславливают высокую ионную проводимость сложных фосфатов $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [14, 15]. На термограмме стеклокерамики, закристаллизованной при 850°C (рис. 3б), отсутствуют термические эффекты вплоть до температуры плавления стеклокерамики (1080°C).

На рис. 4 представлены для сравнения ИК-спектры керамического образца $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, полученного спеканием порошка при 850°C (1) и стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (2), полученной после отжига стекла при такой же температуре. Видно, что спектры образцов типичны для двойных ортофосфатов, кристаллизующихся в структурном типе NASICON с ромбоэдрической симметрией, и абсолютно идентичны. Полосы ИК-спектра в области 1000–1270 см⁻¹ относятся к валентным асимметричным колебаниям фосфатных тетраэдров. Деформационные асимметричные коле-

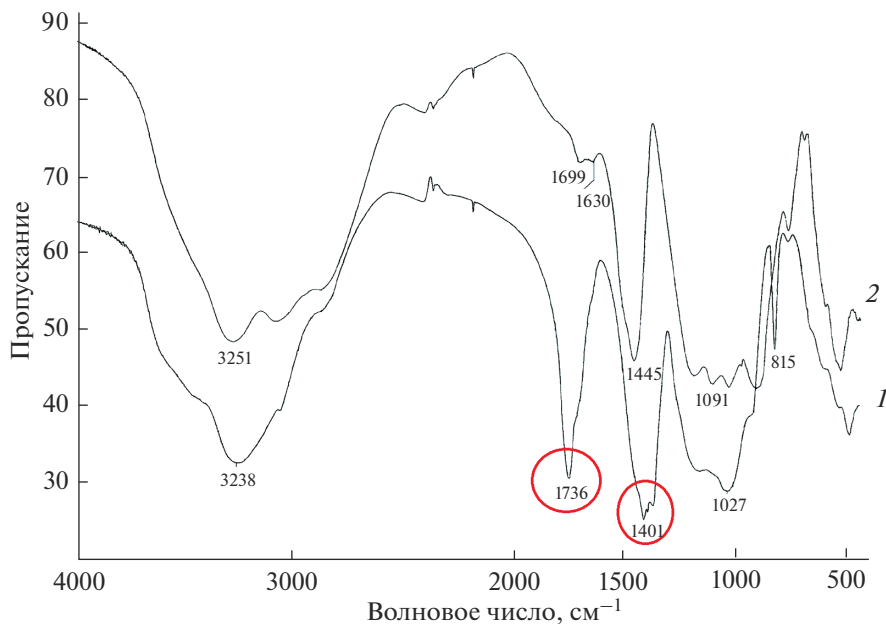


Рис. 1. ИК-спектры аморфного прекурсора $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, полученного из растворов после упаривания при 210 (1) и 280°C (2).

бания связей P–O тетраэдра PO_4 представлены полосами в области 500–700 cm^{-1} . Аналогичные колебания PO_4 -групп двойных фосфатов приводят авторы [16] при изучении титанофосфата лития-алюминия $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON. Кроме того, в области 1480–1430 cm^{-1} отсутствуют полосы поглощения, характерные для CO_3^{2-} -иона, что в совокупности с результатами РФА может служить подтверждением чистоты синтезированного $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.

Далее образцы стеклокерамики готовили для измерения ионной проводимости методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) в симметричной экранированной ячейке $\text{C}/\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. Метод СЭИ основан на изучении отклика электрохимической системы на возмущение малой амплитуды в широком диапазоне частот и относится к группе релаксационных методов. На торцы таблеток $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (диаметром 10–12 мм и толщиной 1–2 мм) наносили в виде тонкого слоя блокирующие графитовые электроды. Удельную ионную проводимость $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ определяли экстраполяцией годографа импеданса $Z'' = f(Z')$ на ось активных сопротивлений и рассчитывали с учетом геометрических размеров таблетки по формуле:

$$\sigma = \frac{h}{RS}, \quad (2)$$

где h – толщина таблетки, S – площадь таблетки, R – сопротивление таблетки.

На рис. 5 показан полный спектр электрохимического импеданса стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ в интервале частот 1×10^3 – 2×10^6 Гц, а на вставке рисунка представлен высокочастотный (10^4 – 2×10^6 Гц) участок годографа и эквивалентная электрическая схема, используемая для анализа импедансного отклика исследуемой элек-

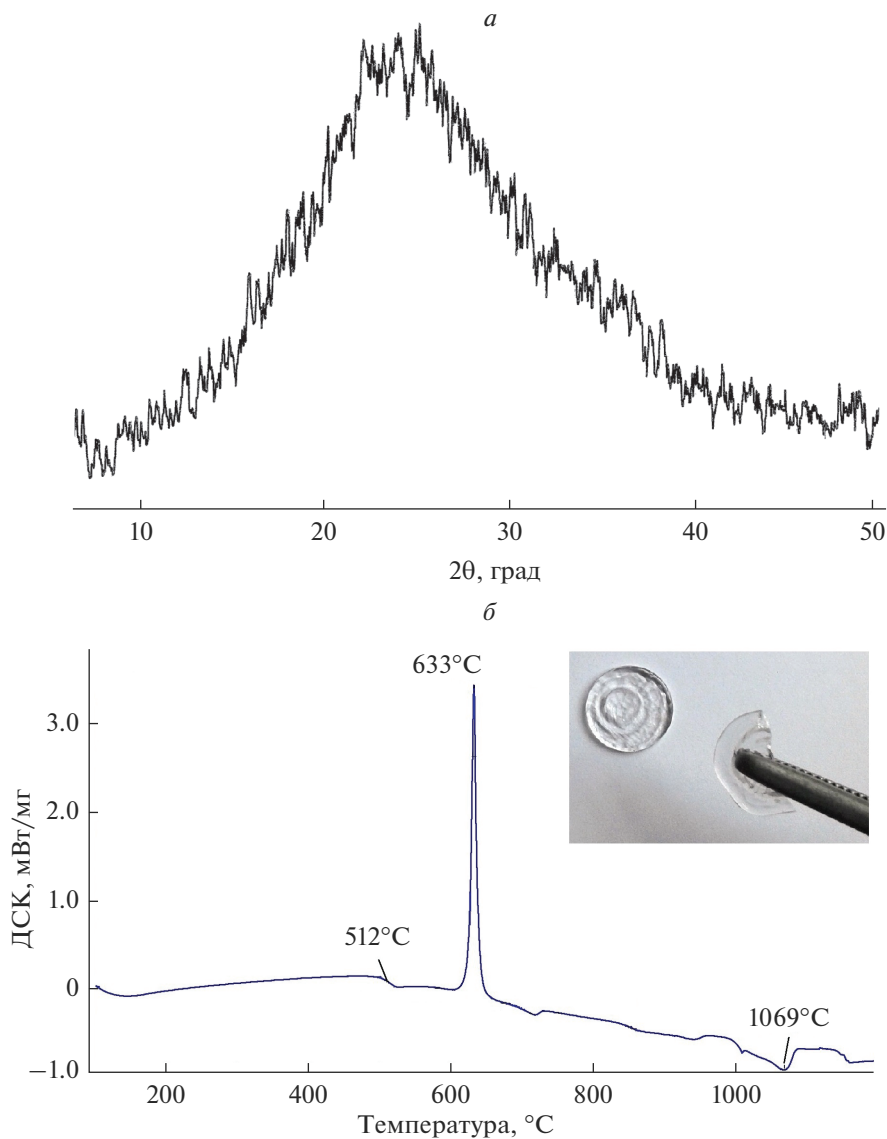


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и термограмма (б) неотожженного стекла $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. На вставке – образцы неотожженного стекла, полученные закаливанием расплава между стальными пластинами.

трохимической системы. Суперпозиция трех элементов: двух последовательных полуокружностей, соответствующих измерениям импеданса на высоких и средних частотах, и прямой линии (луча), соответствующей измерениям импеданса на низких частотах, является типичной формой годографов поликристаллических твердых электролитов [17–19]. Как правило, высокочастотная полуокружность на годографе связана с переносом иона Li^+ внутри объема зерна, тогда как полуокружность, соответствующая более низким частотам, отражает вклад межзеренной границы [13]. Спектр им-

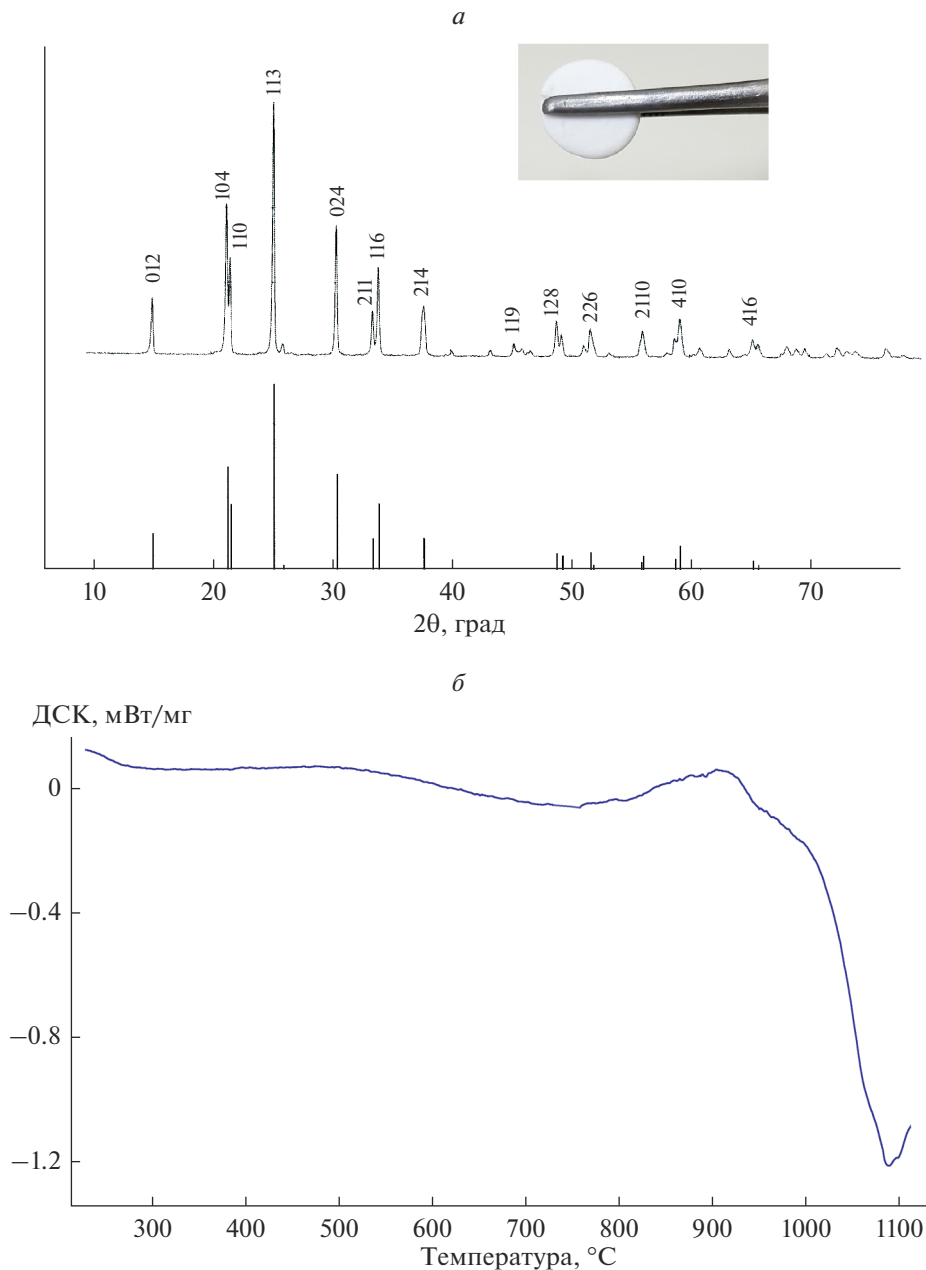


Рис. 3. Рентгенограмма (*a*) и термограмма (*b*) стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ после отжига при 850°C в течение 2 ч.

педанса может быть смоделирован эквивалентной схемой, состоящей из двух последовательно соединенных (R , C) контуров, один из которых связан с объемом зерен (R_{06} , C_{06}), а другой – с границей зерен ($R_{\text{гр. зер.}}$, $C_{\text{гр. зер.}}$).

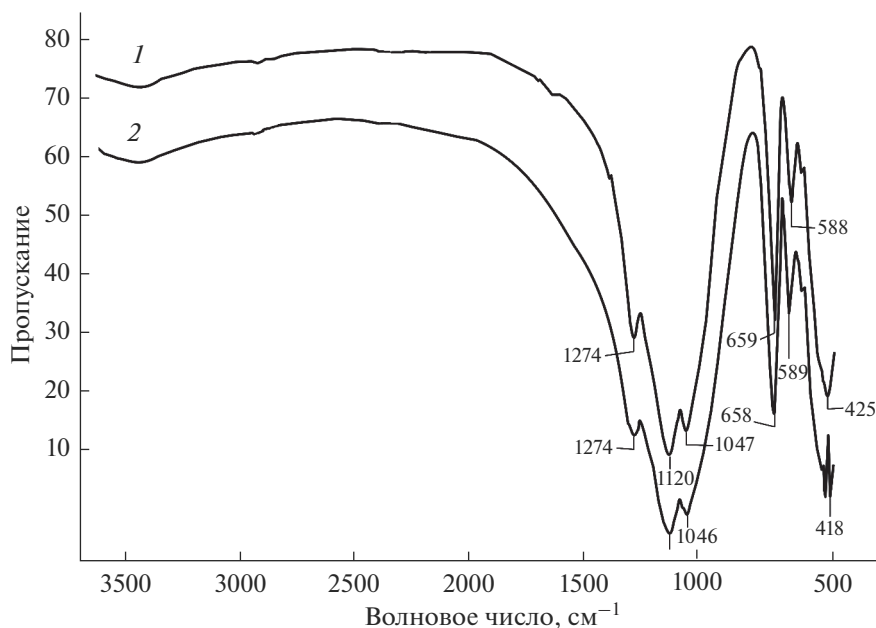


Рис. 4. ИК-спектры керамического образца $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, полученного спеканием порошка при 850°C (1) и стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (2), полученной после отжига стекла при 850°C .

Из соотношения (3)

$$C_{\max} = 1/2\pi f_{\max} R_{\max} \quad (3)$$

определили значение емкости для первой полуокружности годографа ($C_{06} = 2.6 \times 10^{-10}$ Ф) и для второй полуокружности ($C_{\text{гр. зер.}} = 1.7 \times 10^{-9}$ Ф), которые характеризуют емкость зерен и емкость границ зерен стеклокерамики соответственно [17]. Значение f в точке максимума на полуокружности на годографе импеданса соответствует частоте релаксации и составило 8×10^5 Гц, что характерно для чистой фазы со структурой NASICON [2].

Активные сопротивления определяли по точкам пересечения дуг полуокружностей с осью абсцисс. Суммарный диаметр указанных полуокружностей соответствует общему сопротивлению образца (1100 Ом). Удельная общая ионная проводимость стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ составила 2×10^{-4} См/см при комнатной температуре. Как показывает анализ литературы, значение ионной проводимости твердых электролитов $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ находится в интервале 10^{-3} – 10^{-4} См/см в зависимости от способа синтеза [20]. Такой уровень ионной проводимости делает перспективной стеклокерамику состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ для практического применения в качестве материала для ЛИА.

Для изучения температурной зависимости и определения энергии активации проводимости $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ на образец наносили платиновые электроды методом магнетронного напыления, измерения проводили в режиме ступенчатого нагревания в интервале 25 – 120°C . По наклону линейного графика в координатах Аррениуса рассчитывали энергию активации E_a ионной проводимости $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ по уравнению:

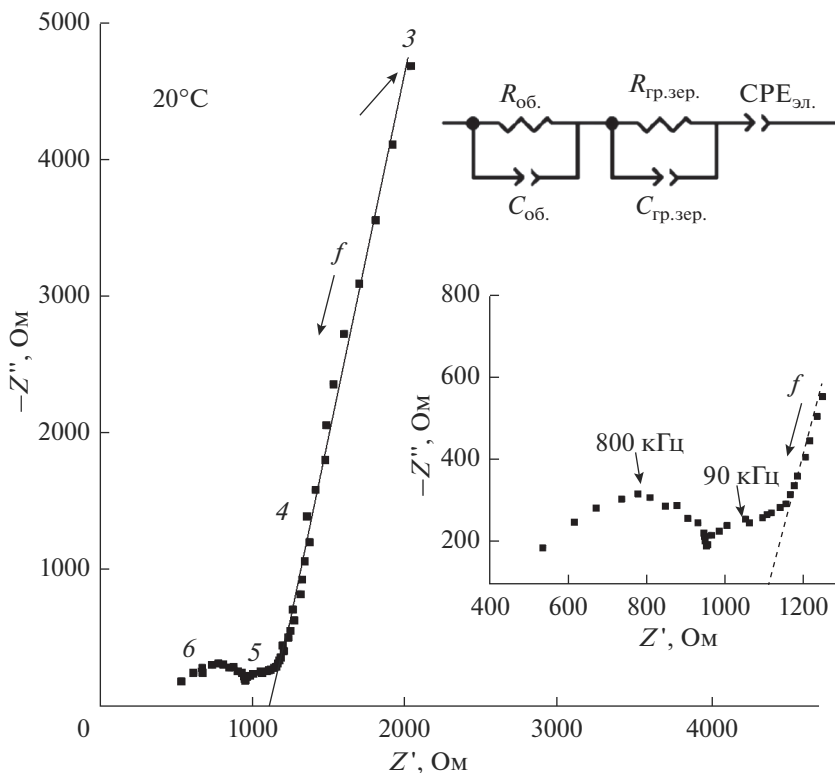


Рис. 5. Годограф импеданса стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ в интервале частот $1 \times 10^3 - 2 \times 10^6$ Гц. На вставке – высокочастотный ($1 \times 10^4 - 2 \times 10^6$ Гц) участок годографа и эквивалентная электрическая схема. Цифрами обозначен показатель степени частоты в Гц.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный фактор, E_a – энергия активации проводимости электролита, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Вычисленная энергия активации проводимости E_a составляет 0.28 эВ, что согласуется с известными данными для $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [9, 10, 20].

Число переноса иона Li^+ в стеклокерамике $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ определяли методом потенциостатической хроноамперометрии [10, 21, 22] по формуле (5):

$$t_i = \frac{I_0 - I_{\text{ст}}}{I_0} \quad (5)$$

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

Постоянное напряжение 1.0 В от потенциостата Р-8 прикладывали к симметричной ячейке $\text{C}/\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ с блокирующими графитовыми электродами. В первые 10 мин происходило резкое снижение тока и затем постепенно в течение 60 мин устанавливалось стационарное значение. Хроноамперометрическая кривая ячейки $\text{C}/\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ представлена на рис. 6. Рассчитанное по формуле (5) число

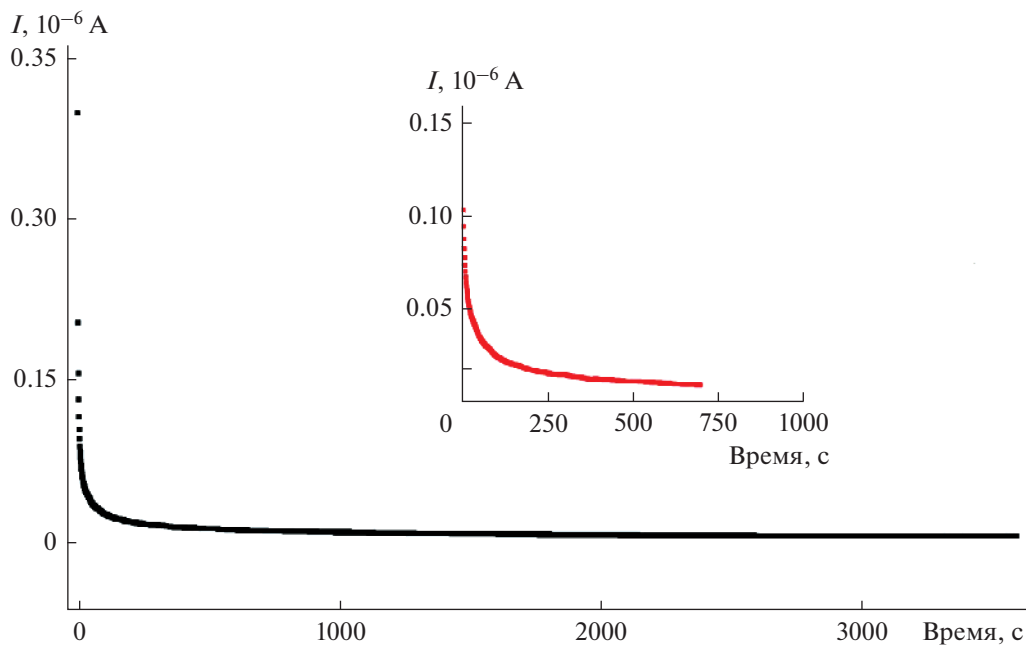


Рис. 6. Хроноамперометрическая кривая ячейки $\text{C}/\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, измеренная при приложенном напряжении 1 В.

переноса иона Li^+ составило 0.99, что указывает на то, что стеклокерамика $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ является чисто ионным проводником.

Электронную проводимость рассчитывали по формуле (6):

$$\sigma_{\text{el}} = \frac{I_{\text{ст}}h}{US}, \quad (6)$$

где $I_{\text{ст}}$ – ток стабилизации, U – приложенное постоянное напряжение, h – толщина таблетки, S – площадь поперечного сечения таблетки.

Значение электронной проводимости для стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ составило 1.3×10^{-9} См/см, что коррелирует с литературными данными и на 5 порядков ниже величины ионной проводимости [21]. Соотношение между ионной и электронной проводимостью $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для разработки твердотельных устройств на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен новый способ синтеза стеклокерамики состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ с использованием доступных водорастворимых солей $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и триоксалатогерманиевой кислоты $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ в качестве германий-содержащего компонента.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что использование оксалатного прекурсора $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ значительно (на 200–300°C) снижает температуру плавления шихты для синтеза стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON с литий-ионной проводимостью.

Общая ионная проводимость стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ составила 2×10^{-4} См/см, а электронная проводимость – 1.3×10^{-9} См/см при комнатной температуре. Число переноса Li^+ составляет 0.99. Способ получения стеклокерамического твердого электролита характеризуется меньшими энергозатратами по сравнению с известными способами получения $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ методом закалки расплава.

Исследования методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа выполнены с использованием оборудования ЦКП ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН “Перспективные физико-химические технологии специального назначения”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun Y. Lithium ion conducting membranes for lithium-air batteries // *Nano Energy*. 2013. V. 2. P. 801–816.
2. Cretin M., 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 Ge and $0 \leq x \leq 0.7$ for Use as Li^+ Sensitive Membranes // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. P. 2931–2940.
3. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Y.D. Protected anodes for lithium-air batteries // *Solid State Ionics*. 2011. V. 184. P. 62–64.
4. Safanama D., Damiano D., Rao R.P., Adams S. Lithium conducting solid electrolyte $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ membrane for aqueous lithium air battery // *Solid State Ionics*. 2014. V. 262. P. 211–215.
5. Pershina S.V., Il'ina E.A., Druzhinin K.V., Farlenkov A.S. Effect of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass crystallization on stability versus molten lithium // *J. Non-Crystalline Solids*. 2020. V. 527. 119708.
6. Fu J. Fast 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. V. 104. P. 191–194.
7. Illbeigi M., Fazlali A., Kazazi M., Mohammadi A.H. Ionic conduction and crystal structure of aluminum doped NASICON-type $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramic crystallized at different times and temperatures // *J. Electroceram.* 2018. V. 40. № 3. P. 180–189.
8. Pershina S.V., Pankratov A.A., Vovkotrub E.G., Antonov B.D. Promising high-conductivity $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes: the effect of crystallization temperature on the microstructure and transport properties // *Ionics*. 2019. V. 25. № 10. P. 4713–4725. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03021-5>
9. Xu X., Wen Z., Wu X., Yang X., Gu Z. Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3 - x\text{Li}_2\text{O}$ ($x = 0.00-0.20$) with Good Electrical and Electrochemical Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 9. P. 2802–2806.
10. Kotobuki M., Lei H., Chen Y., Song S., Xu C., Hu N., Molenda J., Lu L. Preparation of thin solid electrolyte by hot-pressing and diamond wire slicing // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 11670–11675.
11. Meesala Y., Chen C.-Y., Jena A., Liao Y.-K., Hu S.-F., Chang H., Liu R.-S. All-Solid-State Li-Ion Battery Using $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ As Electrolyte Without Polymer Interfacial Adhesion // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. № 26. P. 14383–14389.
12. Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Локишин Э.П. Синтез и исследование проводимости твердого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ // *Неорган. матер.* 2016. Т. 52. № 3. С. 320–326.
13. Kubanska A., Castro L., Tortet L., Schäf O., Dollé M., Bouchet R. Elaboration of controlled size $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ crystallites from glass-ceramics // *Solid State Ionics*. 2014. V. 266. P. 44–50.
14. Zhu Y., Zhang Y., Lu L. Influence of crystallization temperature on ionic conductivity of lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramic // *J. Power Sources*. 2015. V. 290. P. 123–129.
15. Leo C.J., Chowdari B.V.R., Subba Rao G.V., Souquet J.L. Lithium conducting glass ceramic with Nasicon structure // *Mater. Res. Bull.* 2002. V. 37. P. 1419–1430.
16. Kosova N.V., Devyatkina E.T., Stepanov A.P., 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. V. 14. P. 303–311.
17. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // *Adv. Mater.* 1990. V. 2. № 3. P. 132–138.
18. Куншина Г.Б., Ефремов В.В., Беляевский А.Т. Изучение ионного переноса в твердых электролитах со структурой NASICON методом импедансной спектроскопии // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2015. № 5(31). С. 389–393.
19. Kunshina G.B., Bocharova I.V., 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. V. 8. № 2. P. 238–244.

20. Sun Z., Liu L., Lu Y., Shi G., Li J., Ma L., Zhao J., 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. V. 39. P. 402–408.
21. Pershina S.V., Antonov B.D., Farlenkov A.S., Vovkotrub E.G. Glass-ceramics in $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system: The effect of Al_2O_3 addition on microstructure, structure and electrical properties // J. Alloys and Compounds. 2020. V. 835. 15528.
22. He S., 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 Al^{3+} doping content // Solid State Ionics. 2019. V. 343. P. 115078.