

УДК 546.185+546.831.4+544.623

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ФОСФАТОВ $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

© 2022 г. В. Ю. Бедин<sup>1</sup>, О. В. Казачинер<sup>1</sup>, Е. А. Асабина<sup>1</sup>, \*, В. И. Петьков<sup>1</sup>,  
И. А. Стенина<sup>2</sup>, А. М. Ковальский<sup>3</sup>, А. Б. Ярославцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: elena.asabina@inbox.ru

Поступила в редакцию 27.08.2021 г.

После доработки 29.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Фосфаты состава  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  синтезированы золь–гель-методом с последующей термообработкой. В изученной системе получен ограниченный твердый раствор ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) структурного типа NASICON. Уточнение кристаллической структуры  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  методом Ритвелда показало, что основу составляет смешанный каркас из соединенных вершинами  $(\text{Zr}/\text{Zn})\text{O}_6$ -октаэдров и  $\text{PO}_4$ -тетраэдров. Ионы  $\text{Na}^+$  частично занимают полости двух типов. Методом импедансной спектроскопии исследована натрий-ионная проводимость фосфатов  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ . Показано, что она увеличивается с ростом концентрации носителей заряда и для  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  достигает  $2.7 \times 10^{-4}$  См/см при 723 К. Показано, что с ростом степени замещения циркония меняется механизм дефектообразования в исследуемых материалах от собственной разупорядоченности при  $x = 0$  до примесной при  $x > 0.2$ . Проведены оценки энтальпии собственной разупорядоченности ионов натрия (72 кДж/моль) и энергии активации его миграции (61 кДж/моль).

**Ключевые слова:** сложные фосфаты, структура NASICON, гетеровалентное замещение, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X22010043

### ВВЕДЕНИЕ

Сложные фосфаты структурного типа NASICON (Na Super Ionic CONductor) [1–6] – аналоги минерала коснарита  $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [7] – зарекомендовали себя как вещества, имеющие высокую химическую и термическую устойчивость и обладающие важными для практических применений свойствами: ионпроводящими, теплофизическими, каталитическими и др. Целенаправленно менять свойства фосфатов  $\text{A}_x\text{B}_2(\text{PO}_4)_3$  позволяет высокая вариативность состава, благодаря которой можно использовать в позиции А широкий набор одно- и двухзарядных, а в позиции В целый ряд трех- и четырехвалентных катионов [8, 9].

Прежде всего, фосфаты семейства NASICON представляют интерес как твердые электролиты [10, 11]. Во многом это определяется интересом к получению полностью твердотельных литий- и натрий-ионных аккумуляторов [12–18]. Их высокую ионную проводимость обуславливают нали-

чие в кристаллической структуре протяженных каналов проводимости и тот факт, что число структурно и энергетически эквивалентных кристаллографических позиций обычно превышает количество подвижных катионов. Поэтому представляет интерес изучение зависимости электропроводности насиконоподобных фосфатов различного состава от степени заселенности их структурных полостей. Повышения проводимости, в частности, удается достичь за счет гетеровалентного замещения фосфора на кремний [19, 20] или четырехвалентного катиона в позиции В на трех- или пятивалентный [21–30]. Существенно меньше изучены материалы, в которых заряд катиона В и допанта различается более чем на единицу. В настоящей работе в качестве элемента, замещающего  $\text{Zr}^{4+}$  в составе  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , выбран  $\text{Zn}^{2+}$ , имеющий близкий к цирконию радиус. Целью настоящего исследования являются синтез, комплексная характеристика состава и строения,

а также изучение электропроводности фосфатов  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения фосфатов  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  использовали золь–гель-метод. Исходными реагентами служили реактивы квалификации “х. ч.”:  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . При синтезе стехиометрические количества водных растворов солей металлов сливали при перемешивании, затем медленно добавляли раствор дигидрофосфата аммония. Полученные смеси высушивали при 363 К и подвергали ступенчатой термообработке при температурах 873 и 923 К до завершения синтеза. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием на каждой стадии.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD–6000 в  $\text{CuK}\alpha$ -фильтрованном излучении ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ), в диапазоне углов  $2\theta$   $10^\circ$ – $60^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$ . Съемки для расчета параметров элементарных ячеек проводили со скоростью  $0.5^\circ/\text{мин}$ .

Рентгенограмму  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.4$ ) для структурных исследований снимали в интервале углов  $2\theta$   $10^\circ$ – $100^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и экспозицией 12 с в точке. Обработку рентгенограммы и уточнение структуры фосфата проводили методом Ритвельда [31] с использованием программы Rietan-97 [32]. Исходное положение катионных позиций для уточнения задавали исходя из известных литературных данных по аналогу  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) [33]. Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений  $R$ -факторов.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре FTIR-8400S в диапазоне волновых чисел  $400$ – $1500 \text{ см}^{-1}$ . Образцы для съемки были приготовлены прессованием с КВг.

Для подтверждения химического состава и однородности образцов их исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-7600F с энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium). Образцы были предварительно запрессованы в шашки из полимерного материала с последующей полировкой поверхности. Для расчета составов использовали алгоритм PAP-коррекции. Точность определения элементного состава образцов составляла  $0.5$ – $2.5$  мол. %.

Электропроводность фосфатов измеряли методом импедансной спектроскопии с использованием платиновых электродов с помощью моста переменного тока ИПУ-62 в диапазоне частот  $10 \text{ Гц}$ – $2 \text{ МГц}$  в интервале температур  $323$ – $1033 \text{ К}$ . Скорость нагрева составляла  $2 \text{ К/мин}$ . Величину проводимо-

сти рассчитывали экстраполяцией полуокружности объемной составляющей проводимости на ось активных сопротивлений.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Фазовый состав фосфатов  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .** Рентгенограммы всех образцов  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  с  $0 \leq x \leq 0.4$  (рис. 1а) подобны по положению и интенсивности рефлексов и типичны для фосфатов семейства NASICON. Фазовый состав фосфатов зависел от температуры отжига, при этом наиболее высокая кристалличность наблюдалась у образцов, отожженных при 923 К. Образцы были термически стабильны до температур от 1173 К ( $x = 0.4$ ) до 1373 К ( $x = 0$ ). Образцы с  $0.5 \leq x \leq 2.0$ , по данным рентгенофазового анализа, помимо основной фазы, содержали примеси фосфатов натрия и цинка.

Концентрационные зависимости параметров гексагональных ячеек образцов приведены на рис. 1б. Для фосфатов этого ряда с ростом  $x$  увеличивается заселенность полостей структуры, расположенных между колонками каркасообразующих полиэдров. В результате наблюдается рост параметра  $a$  ячейки. При этом из-за поворота полиэдров каркаса одновременно уменьшается параметр  $c$  [34].

ИК-спектры однофазных образцов типичны для фосфатов структурного типа NASICON (рис. 1в) [35] и не содержат полос поглощения примесных аморфных фаз конденсированных фосфатов (в частности, пирофосфатов). В ИК-спектрах исследуемых фосфатов наблюдаются колебания  $\text{PO}_4$ -группировок в области валентных асимметричных ( $1250$ – $1000 \text{ см}^{-1}$ ), симметричных ( $1000$ – $900 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационных асимметричных колебаний ( $650$ – $400 \text{ см}^{-1}$ ). Деформационные симметричные колебания обычно проявляются ниже  $400 \text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектрах изученных образцов наблюдалось частичное наложение близко расположенных полос колебаний, что типично для фосфатов такого строения.

Однородность полученных образцов подтверждена данными электронной микроскопии (рис. 1г). Химический состав по данным рентгеноспектрального микроанализа соответствовал заданному в ходе синтеза. Так, например, для образца состава  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}\text{P}_3\text{O}_{12}$  содержание натрия, цинка, циркония и фосфора составило соответственно  $1.80(2)$ ,  $0.40(3)$ ,  $1.61(4)$  и  $2.97(2)$  на формульную единицу.

**Кристаллическая структура фосфата  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.4$ ).** Для выявления особенностей распределения катионов в решетке исследованных тройных фосфатов проведено уточнение кристаллической структуры  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  методом Ритвельда (рис. 2а). Данный материал

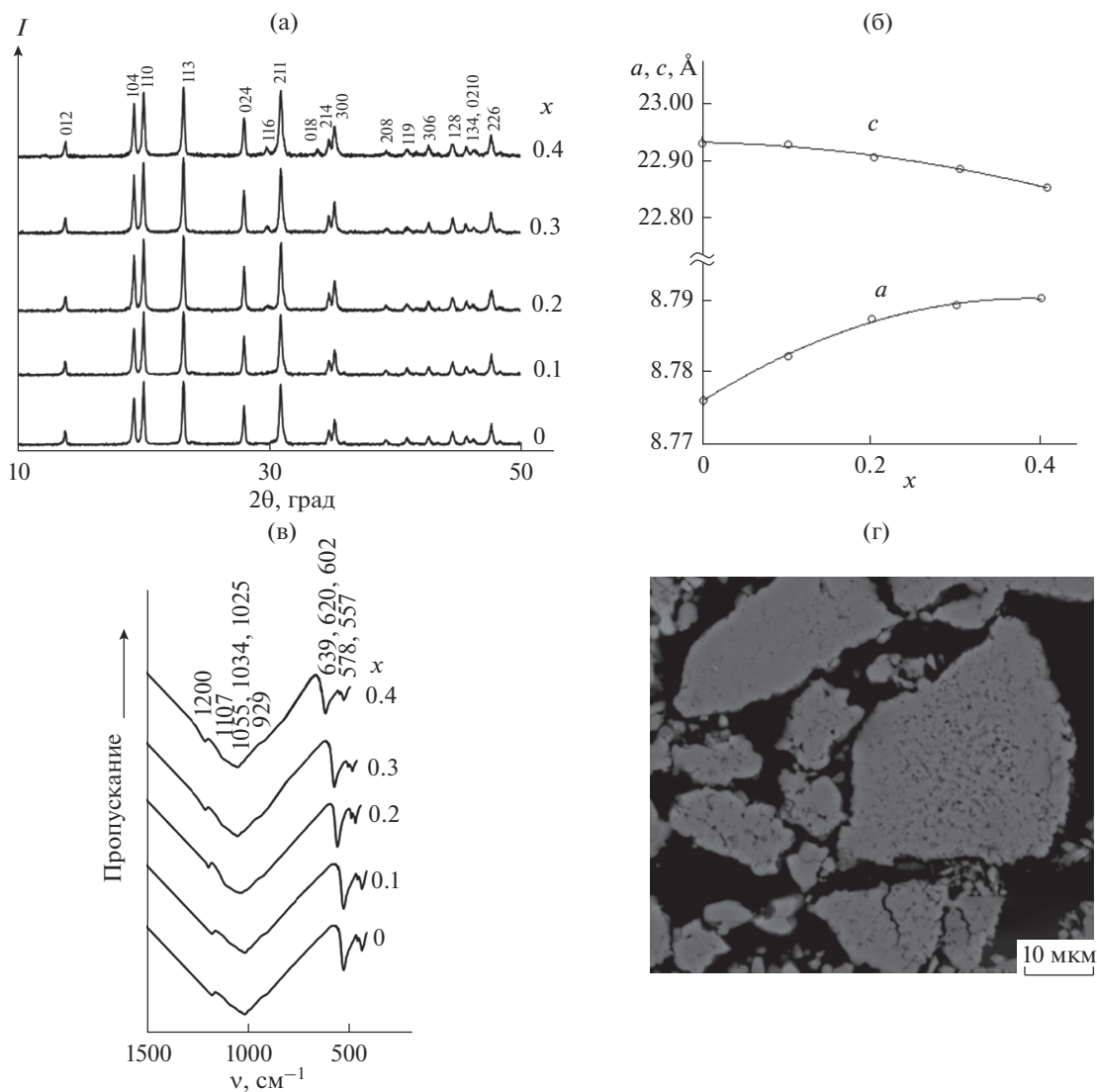


Рис. 1. Рентгенограммы (а), параметры ячеек (б) и фрагменты ИК-спектров в области 1500–400 см<sup>-1</sup> (в) фосфатов  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ; СЭМ-изображение поверхности образца  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}\text{P}_3\text{O}_{12}$  (г).

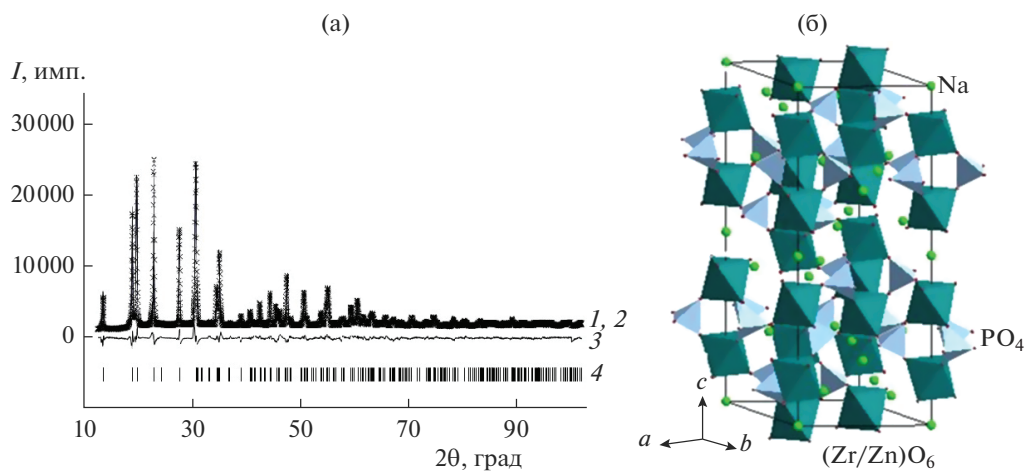


Рис. 2. Рентгенограммы фосфата  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  (а): 1 – экспериментальная, 2 – вычисленная, 3 – разностная, 4 – положения брэгговских рефлексов; фрагмент кристаллической структуры (б).

**Таблица 1.** Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 

Пр. гр.	$R\bar{3}c$ (No. 167)
$Z$	6
$2\theta$ , град	10.00–100.00
$a$ , Å	8.7958(4)
$c$ , Å	22.8577(10)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1531.48(12)
Число отражений	992
Число уточняемых параметров	25 + 13
Факторы достоверности, %:	
$R_{wp}$ ; $R_p$	6.16; 4.20
$S$	3.15

кристаллизуется в структуре типа NASICON с пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Условия съемки, параметры кристаллической решетки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 1.

Согласно полученным результатам, основу структуры фосфата  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  составляет каркас из  $(\text{Zr}/\text{Zn})\text{O}_6$ -октаэдров и  $\text{PO}_4$ -тетраэдров, соединенных вершинами (рис. 2б). При этом катионы  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  статистически распределяются в каркасообразующих структурных позициях 12c (табл. 2). Основными структурными элементами каркаса являются фрагменты из двух октаэдров и трех тетраэдров, формирующие колонки вдоль кристаллографической оси  $c$ . Эти колонки связаны между собой посредством общих  $\text{PO}_4$ -тетраэдров. Каркас структуры содержит полости двух типов: октаэдрически координированные полости внутри колонок полиэдров (позиции 6a, табл. 2) и полости, расположенные между колонками, с координационным числом 8 (позиции 18e). Первые из них полностью, а вторые частично заняты катионами  $\text{Na}^+$ . Оба вида полостей соединены между собой в каналы, по которым способны перемещаться подвижные ионы.

Средние межатомные расстояния Na–O в восьмикоординированных полостях (2.63 Å) превышают значение аналогичной длины связи для ионов натрия, занимающих октаэдрически координированные полости (2.51 Å), в соответствии с увеличением табличного значения ионного радиуса  $\text{Na}^+$  (от 1.02 до 1.18 Å) с ростом координационного числа. В целом, полученные значения длин связей в координационных полиэдрах, формирующих структуру  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  (табл. 3), хорошо согласуются с известными аналогичными данными для фосфатов структурного типа NASICON [35].

**Ионная проводимость керамик.** Ионная проводимость твердого раствора  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  в изученной области температур изменяется в соответствии с законом Аррениуса (рис. 3), при этом прослеживается четкая тенденция роста электропроводности с ростом степени замещения циркония и содержания натрия ( $x$ ). Это обусловлено ростом концентрации носителей заряда, в роли которых в исследуемых материалах выступают ионы натрия, локализованные в междоузлиях кристаллической решетки (частично заселенных позициях 18e). Для фосфата  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  ионная

**Таблица 2.** Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре фосфата  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 

Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	$B$ , Å <sup>2</sup>
Na(1)	6a	0.0	0.0	0.0	3.2(2)
Na(2)*	18e	–0.4035(19)	0.0	0.25	3.4(3)
Zr/Zn**	12c	0.0	0.0	0.1463(2)	0.26(7)
P(1)	18e	0.2954(8)	0.0	0.25	1.85(14)
O(1)	36f	0.1807(7)	–0.0280(8)	0.1948(3)	2.53(19)
O(2)	36f	0.1934(5)	0.1713(7)	0.0843(3)	1.25(17)

\* Заселенность позиции:  $g(\text{Na}^+) = 0.267$ .

\*\* Заселенности:  $g(\text{Zr}^{4+}) = 0.80$ ,  $g(\text{Zn}^{2+}) = 0.20$ .

**Таблица 3.** Основные межатомные расстояния в полиэдрах, образующих структуру  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$

Межатомные расстояния	$d, \text{Å}$
Na(1)–O(2) (×6)	2.513(8)
Na(2)–O(2) (×2)	2.181(18)
Na(2)–O(2) (×2)	2.488(9)
Na(2)–O(1) (×2)	2.725(7)
Na(2)–O(1) (×2)	3.126(17)
Zr/Zn–O(1) (×3)	2.052(5)
Zr/Zn–O(2) (×3)	2.146(6)
P(1)–O(2) (×2)	1.515(7)
P(1)–O(1) (×2)	1.541(7)

**Таблица 4.** Энергии активации проводимости фосфатов  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

$x$	0	0.1	0.2	0.3	0.4
$E_a, \text{кДж/моль}$	97(2)	83(1)	65(1)	65(1)	61(1)

проводимость достигает  $2.7 \times 10^{-4} \text{ См/см}$  при 723 К. Стоит отметить и уменьшение энергии активации проводимости с ростом  $x$ . Существенное понижение для образцов с  $x = 0.1$  и  $0.2$  практически сходит на нет при дальнейшем замещении ионов циркония на цинк (табл. 4). Этот эффект не может быть связан с увеличением размера каналов проводимости в исследуемых материалах в связи с различием ионных радиусов цинка и циркония, поскольку оно составляет всего  $0.02 \text{ Å}$ . Об этом же свидетельствует и немонотонность изменения энергии активации с ростом  $x$ . Этот эффект однозначно обусловлен изменением механизма дефектообразования в исследуемых образцах. Для недопированного образца с  $x = 0$  концентрация дефектов определяется собственной термически активированной разупорядоченностью. В то же время при  $x > 0.2$  концентрация дефектов определяется степенью замещения

циркония, которая задает концентрацию ионов натрия в позициях 18e. Полученные данные позволяют оценить энтальпию собственной разупорядоченности и энергию активации миграции ионов натрия по структуре, которые составляют 72 и 61 кДж/моль соответственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

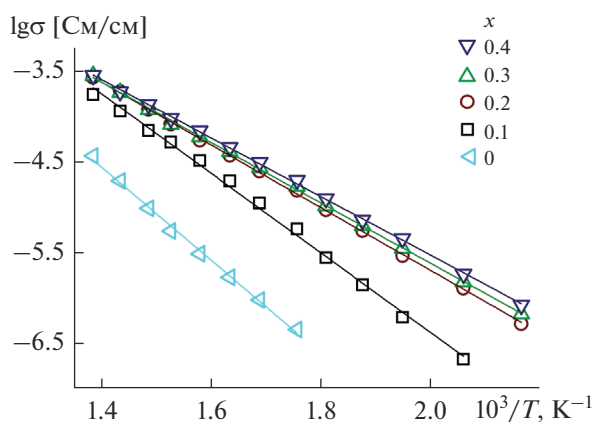
Фосфаты ряда  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  синтезированы золь–гель-методом и охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Полученные образцы кристаллизовались в структурном типе NASICON с пр. гр.  $R\bar{3}c$  в пределах  $0 \leq x \leq 0.4$ .

Проведено уточнение кристаллической структуры  $\text{Na}_{1.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.4$ ) методом Ритвельда. Показано, что каркас структуры образован (Zr/Zn) $\text{O}_6$ -октаэдрами и  $\text{PO}_4$ -тетраэдрами, а ионы  $\text{Na}^+$  занимают два типа структурных полостей с координационными числами 6 и 8.

Изучена ионная проводимость твердых растворов  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ , которая повышается с ростом концентрации носителей заряда.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12063), а измерения проводимости – при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.



**Рис. 3.** Температурные зависимости ионной проводимости образцов  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zn}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Naqash S., Ma Q., Tietz F., Guillon O.* Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) Prepared by a Solution-Assisted Solid State Reaction // *Solid State Ion.* 2017. V. 302. P. 83–91.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.004>
2. *Park H., Jung K., Nezafati M., Kim C.S., Kang B.* Sodium Ion Diffusion in Nasicon (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>) Solid Electrolytes: Effects of Excess Sodium // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 41. P. 27814–27824.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b09992>
3. *Goodenough J.B., Hong H.Y.-P., Kafalas J.A.* Fast Na<sup>+</sup>-Ion Transport in Skeleton Structures // *Mater. Res Bull.* 1976. V. 11. P. 203–220.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5)
4. *Петьков В.И., Шупилов А.С., Боровикова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б.* Синтез и ионная проводимость NaZr<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub> // *Электрохимия.* 2019. Т. 55. № 10. С. 1276–1280.
5. *Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Петьков В.И., Терещенко Г.Ф.* Каталитические свойства фосфата циркония и двойных фосфатов циркония и щелочных металлов со структурой NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 4. С. 622–626.
6. *Петьков В.И., Асабина Е.А.* Теплофизические свойства NZP-керамики (обзор) // *Стекло и керамика.* 2004. Т. 61. № 7. С. 23–29.
7. *Pilonen P.C., Friis H., Rowe R., Poirier G.* Crystal Structure Determination of Kosnarite, KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, from the Mario Pinto Mine, Jenipapo District, Itinga, Brazil // *Can. Mineral.* 2020. V. 58. P. 1–16.  
<https://doi.org/10.3749/canmin.2000044>
8. *Schlem R., Till P., Weiss M., Krauskopf T., Culver S.P., Zeier W.G.* Ionic Conductivity of the NASICON-Related Thiophosphate Na<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>3</sub> // *Chem. – Eur. J.* 2019. V. 25. P. 4143–4148.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201805569>
9. *Das A., Krishna P.S.R., Goswami M., Krishnan M.* Structural Analysis of Al and Si Substituted Lithium Germanium Phosphate Glass-Ceramics Using Neutron and X-Ray Diffraction // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 271. P. 74–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.038>
10. *Ярославцев А.Б.* Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1276.
11. *Tiliakos A., Iordache M., Marinoiu A.* Ionic Conductivity and Dielectric Relaxation of NASICON Superionic Conductors at the Near-Cryogenic Regime // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. 8432.  
<https://doi.org/10.3390/app11188432>
12. *Noguchi Y., Kobayashi E., Plashnitsa L.S., Okada S., Yamaki J.I.* Fabrication and Performances of All Solid-State Symmetric Sodium Battery Based on NASICON-Related Compounds // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 101. P. 59–65.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.038>
13. *Lalère F., Leriche J.B., Courty M., Boulineau S., Viallet V., Masquelier C., Seznec V.* An All-Solid State NASICON Sodium Battery Operating at 200°C // *J. Power Sourc-*  
*es.* 2014. V. 247. P. 975–980.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.051>
14. *Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries and Hydrogen Energy // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. № 8. P. 1185–1194.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2016-1204>
15. *Новикова С.А., Ларкович Р.В., Чеканников А.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б.* Проводимость и электрохимические характеристики материалов на основе Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> со структурой NASICON // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 8. С. 839–849.
16. *Zhao C., Liu L., Qi X., Lu Y., Wu F., Zhao J., Yu Y., Hu Y.S., Chen L.* Solid-State Sodium Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. 1703012.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201703012>
17. *Ruan Y., Guo F., Liu J., Song S., Jiang N., Cheng B.* Optimization of Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> Ceramic Electrolyte and Interface for High Performance Solid-State Sodium Battery // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 1770–1776.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.062>
18. *Wang Y., Song S., Xu C., Hu N., Molenda J., Lu L.* Development of Solid-State Electrolytes for Sodium-Ion Battery—A Short Review // *Nano Mater. Sci.* 2019. V. 1. P. 91–100.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.007>
19. *Guin M., Tietz F., Guillon O.* New Promising NASICON Material as Solid Electrolyte for Sodium-Ion Batteries: Correlation between Composition, Crystal Structure and Ionic Conductivity of Na<sub>3+x</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> // *Solid State Ionics.* 2016. V. 293. P. 18–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.005>
20. *Naqash S., Tietz F., Yazhenskikh E., Müller M., Guillon O.* Impact of Sodium Excess on Electrical Conductivity of Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> + xNa<sub>2</sub>O Ceramics // *Solid State Ionics.* 2019. V. 336. P. 57–66.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.017>
21. *Arbi K., Jimenez R., Šalkus T., Orliukas A.F., Sanz J.* On the Influence of the Cation Vacancy on Lithium Conductivity of Li<sub>1+x</sub>R<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Nasicon Type Materials // *Solid State Ionics.* 2015. V. 271. P. 28–33.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.10.016>
22. *Losilla E.R., Bruque S., Aranda M.A.G., Moreno-Real L., Morin E., Quarton M.* NASICON to Scandium Wolframate Transition in Li<sub>1+x</sub>M<sub>x</sub>Hf<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Cr, Fe): Structure and Ionic Conductivity // *Solid State Ionics.* 1998. V. 112. № 1–2. P. 53–62.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00207-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00207-0)
23. *Moon S.-H., Kim Y.H., Cho D.-Ch., Shin E.-Ch., Lee D., Im W.B., Lee J.-S.* Sodium Ion Transport in Polymorphic Scandium NASICON Analog Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> with New Dielectric Spectroscopy Approach for Current-Constriction Effects // *Solid State Ionics.* 2016. V. 289. P. 55–71.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.017>
24. *Zheng Q., Yi H., Li X., Zhang H.* Progress and Prospect for NASICON-Type Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> for Electrochemical Energy Storage // *J. Energy Chem.* 2018. V. 27. № 6. P. 1597–1617.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.05.001>

25. Qiu Sh., Wu X., Wang M., Lucero M., Wang Y., Wang J., Yang Zh., Xu W., Wang Q., Gu M., Wen J., Huang Y., Xu Zh. J., Feng Zh. NASICON-Type  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  as a Low-Cost and High-Rate Anode Material for Aqueous Sodium-Ion Batteries // *Nano Energy*. 2019. V. 64. 103941. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103941>
26. 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>
27. Yen P.-Y., Lee M.-L., Gregory D.H., Liu W.-R. Optimization of Sintering Process on  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 20529–20536. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.162>
28. Dias J.A., Santagneli S.H., Messaddeq Y. Methods for Lithium Ion NASICON Preparation: From Solid-State Synthesis to Highly Conductive Glass-Ceramics // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. № 49. P. 26518–26539. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07385>
29. Pershina S.V., Il'ina E.A., Druzhinin K.V., Fartlenkov 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-Cryst. Solids*. 2020. V. 527. 119708. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119708>
30. Курзина Е.А., Стенина И.А., Dalvi A., Ярославцев А.Б. Синтез и ионная проводимость твердых электролитов на основе фосфата лития-титана // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 10. С. 1094–1101.
31. Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 22. P. 151–152.
32. Kim Y.I., Izumi F. Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-Refinement Program RIETAN // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1994. V. 102. P. 401–404.
33. Hagman L.O., Kierkegaard P. *Acta Chem. Scand.* 1968. V. 22. № 6. P. 1822–1832.
34. Stenina I.A., Zhizhin M.G., Lazoryak B.I., Yaroslavtsev A.B. Phase Transitions, Structure and Ion Conductivity of Zirconium Hydrogen Phosphates,  $\text{H}_{1+/-x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (M = Nb, Y) // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. № 7. P. 1608–1612. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.01.011>
35. Asabina E., Pet'kov V., Maiorov P., Lavrenov D., Shchelokov I., Kovalsky A. Synthesis, Structure and Thermal Expansion of the Phosphates  $\text{M}_{0.5+x}\text{M}'_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (M, M' – Metals in Oxidation State +2) // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. № 4. P. 523–534. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1005>