

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.623+546.185+546.824

СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ $\text{Li}_1 + x\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

© 2023 г. И. А. Стенина^{а, *}, Е. О. Таранченко^{а, b}, А. Б. Ильин^а, А. Б. Ярославцев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский университет Высшая школа экономики,
Факультет химии, ул. Вавилова, 7, Москва, 117312 Россия

*e-mail: stenina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 24.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Впервые получены и исследованы фосфаты $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1–0.3$) со структурой NASICON. Показано, что содопирование германием и железом приводит к существенному повышению ионной проводимости полученных материалов при малых степенях замещения. Исследовано влияние метода синтеза (твердофазный и золь-гель), а также условий обработки прекурсора на ионную проводимость образцов. Подобраны оптимальные условия механической обработки прекурсора для получения керамики с наибольшей проводимостью. Максимальную величину ионной проводимости при комнатной температуре (1.7×10^{-4} См/см) среди всех образцов демонстрирует $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$, полученный твердофазным методом.

Ключевые слова: фосфат лития-титана, твердый электролит, содопирование, твердофазный синтез, золь-гель

DOI: 10.31857/S0044457X23601360, EDN: ZULLGO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы широко используются не только в бытовой и портативной электронике, но и в электромобилях и больших сетевых накопителях для компенсации стохастичности работы возобновляемых источников энергии. При этом к аккумуляторам предъявляются достаточно жесткие требования как в плане безопасности, так и к скорости их заряда и разряда, емкости, мощности и длительности циклирования. Современные аккумуляторы с жидкими электролитами не в полной мере удовлетворяют всем предъявляемым требованиям. Так, несмотря на высокую ионную проводимость и хороший контакт с электродами, жидкие электролиты недостаточно стабильны термически и электрохимически, а их проводимость не является униполярной, что может приводить к концентрационной поляризации при разряде ячейки [1, 2].

Перспективной альтернативой широко используемым в настоящее время жидким электролитам, особенно в плане безопасности, являются твердые электролиты. Их применение может позволить избежать побочных реакций с электродными материалами, значительно уменьшить или предотвратить прораствание литиевых дендритов, утечку электролита, его воспламенение/взрыв

аккумулятора [3–9]. При этом ионная проводимость твердых электролитов должна быть сопоставима с проводимостью их жидких аналогов (не менее 10^{-4} См/см при комнатной температуре). Кроме того, твердые электролиты должны быть химически стабильны и электрохимически устойчивы по отношению к аноду и катоду в рабочем интервале потенциалов [10].

Известно достаточно много типов твердых электролитов с литий-ионной проводимостью, например, гранаты, перовскиты, антиперовскиты, LISICON, соединения со структурой NASICON и др. [1, 11–15]. Каждый тип электролита имеет свои преимущества и недостатки. При этом соединения со структурой NASICON (общая

формула $\text{M}_x\text{M}'_y(\text{PO}_4)_3$, где М – одновалентный или двухвалентный катион, а М' – обычно трех- или четырехвалентный катион) представляются наиболее удобными как в плане синтеза, так и эксплуатации и имеют достаточно высокие значения ионной проводимости. Кристаллическая структура данных веществ представляет собой трехмерную решетку, которая состоит из тетраэдров PO_4 , соединенных с октаэдрами $\text{M}'\text{O}_6$ (два октаэдра $\text{M}'\text{O}_6$ и три тетраэдра PO_4 связаны через общие вершины) с образованием полостей (меж-

доузлий) для размещения катионов М, которые могут перемещаться между ними, проходя через пространство между многогранниками, размер которого зависит от природы каркасных ионов (М'). В этой структуре ионы лития могут находиться в трех позициях: М1 (шестикратная координация), М2 (десятикратная координация) и М3 (ионы находятся в позиции между М1 и М2 и имеют четырехкратную координацию) [16–18].

Фосфат лития-титана $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) представляется одним из самых перспективных материалов для создания твердых электролитов со структурой NASICON. Хотя ионная проводимость LTP при комнатной температуре сравнительно низкая ($\sim 10^{-6}$ См/см) [19], ее можно значительно улучшить путем гетеровалентного допирования. Так, частичная замена Ti^{4+} в структуре $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ трехвалентными катионами приводит к значительному увеличению ионной проводимости материала [20–23]. Максимальные значения ионной проводимости наблюдаются для фосфатов $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3\text{--}0.5$, LATP) и имеют порядок 10^{-3} См/см при комнатной температуре. Так, в ряду соединений $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}$ и Cr) наибольшие величины проводимости демонстрируют $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (6.2×10^{-3} и 2.3×10^{-3} См/см соответственно) [24, 25]. Замена части ионов титана ионами Fe^{3+} или Al^{3+} приводит к сжатию октаэдров $\text{M}'\text{O}_6$ по одной из осей, что значительно влияет на параметры решетки (каркаса) и распределение ионов лития по позициям. Такая замена приводит к разупорядочению ионов Li^+ и увеличению их подвижности. В то же время в аккумуляторах с литиевым анодом контакт LATP с металлическим литием может приводить к протеканию реакции восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} и появлению электронной проводимости у электролита (возможность короткого замыкания).

Дополнительного увеличения проводимости можно добиться при одновременном допировании $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ сразу несколькими катионами (содопировании). Так, замещение части ионов титана в $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ионами германия или циркония приводит к дополнительному росту проводимости при комнатной температуре до 1.5×10^{-3} и 7.9×10^{-4} См/см для $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ [26] и $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [27] соответственно. Помимо увеличения ионной проводимости, использование германия в качестве допанта может повысить стабильность электролита по отношению к металлическому литию [28]. Содопирование $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ионами германия и железа ранее в литературе не исследовано. Поскольку при замещении ионов Ti^{4+} на Al^{3+} наибольшие значения проводимости $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ наблюдались при $0.3 \leq x \leq 0.4$ [29, 30], можно ожидать, что в случае

одновременного допирования LTP ионами Fe^{3+} и Ge^{4+} наибольший эффект также будет наблюдаться для материалов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Ge}_y(\text{PO}_4)_3$ с небольшой суммарной степенью замещения титана ($x+y$).

Известно, что на величину ионной проводимости твердых электролитов значительное влияние оказывает используемый метод синтеза [27, 31–33]. Так, если в случае $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ наибольшие величины проводимости наблюдали для материалов, полученных с помощью жидкофазных методов синтеза, то в случае $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, напротив, максимальной проводимостью характеризуются образцы, синтезированные твердофазным методом [34, 35]. В этой связи представляет интерес исследование влияния метода синтеза на проводящие свойства фосфатов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Ge}_y(\text{PO}_4)_3$.

Цель настоящей работы — исследование ионной проводимости соединений состава $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1\text{--}0.3$) со структурой NASICON, а также определение оптимального метода синтеза такого рода фосфатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1\text{--}0.3$) использовали карбонат лития (Sigma-Aldrich, 99%), нонагидрат нитрата железа(III) (ХИММЕД, ч.), оксид германия (Sigma-Aldrich, 99%), гидрофосфат аммония (Sigma-Aldrich, 99%), оксид титана (ХИММЕД, 98%) или бутоксид титана (AlfaAesar, >98%), лимонную кислоту (Sigma-Aldrich, 99%). Степень замещения ионов титана на ионы германия, равная 0.2, была выбрана на основании предварительных экспериментов по исследованию ионной проводимости $\text{LiTi}_{2-y}\text{Ge}_y(\text{PO}_4)_3$ ($y = 0\text{--}1$), среди которых наибольшее значение проводимости продемонстрировал образец состава $\text{LiTi}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$.

Синтез твердофазным методом проводили по методике, предложенной в работе [36]. Для этого навески оксида титана, оксида германия, нонагидрата нитрата железа(III) и гидрофосфата аммония в стехиометрических количествах, а также карбонат лития, взятый с 7%-ным избытком для предотвращения потерь лития при последующем высокотемпературном отжиге, перетирали в агатовой ступке до получения гомогенной массы и помещали в корундовые тигли. Далее проводили первичный отжиг при 773 К в течение 5 ч и механическую обработку полученного прекурсора в агатовой ступке или планетарной мельнице Fritch Pulverisette 7 classic line (скорость 400 об/мин, 99 циклов) с использованием агатовых размольных стаканов и шаров (диаметр 10 или 6 мм в количестве 10 и 30 шт. соответственно) в этаноле. Скорость вращения барабанов (400 об/мин) была выбрана на основании предварительных экспериментов, показавших, что использование более

высокой скорости (600 об/мин) приводит к получению материалов с меньшими величинами плотности керамики и проводимости. Далее из измельченного прекурсора прессовали цилиндрические таблетки под давлением 5×10^6 Па, которые отжигали под слоем прекурсора при 1173 К в течение 5 ч.

В случае золь-гель синтеза к предварительно растворенному в водном растворе лимонной кислоты оксиду германия (мольное соотношение лимонной кислоты и оксида германия 4 : 1) добавляли при постоянном перемешивании буюксид титана и растворенные в минимальном количестве воды нонагидрат нитрата железа(III) и гидрофосфат аммония, а также карбонат лития (с 7%-ным избытком). Полученную смесь сушили при 183 К и отжигали при 773 К в течение 5 ч. Далее проводили механическую обработку полученного прекурсора в планетарной мельнице в описанном выше режиме, используя агатовые размольные шары диаметром 6 мм в количестве 30 или 60 шт., и финальный отжиг в условиях, аналогичных описанным для твердофазного синтеза. Следует отметить, что без проведения механической обработки прекурсора $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ в планетарной мельнице полученные образцы имели низкую плотность и соответственно низкие значения ионной проводимости.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2000 с использованием CuK_α -излучения (длина волны $\lambda = 1.54183$ Å), в интервале углов 2θ 10° – 65° . Для обработки дифрактограмм и качественного анализа использовали пакет программ Rigaku Application Data Processing и базу данных ICDD PDF-2. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на электронном микроскопе Tescan Amber, оснащенном приставкой для энергодисперсионного микроанализа Aztec Oxford Instruments. Ионную проводимость $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ исследовали в интервале температур 298–473 К методом импедансной спектроскопии с помощью импедансометра Elins Z1500 PRO в диапазоне частот от 10 до 1.5×10^6 Гц при амплитуде переменного тока 80 мВ. Торцевые поверхности цилиндрических таблеток, полученных после заключительного отжига, предварительно покрывали с двух сторон серебряной пастой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе фосфаты $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1$ – 0.3) синтезировали твердофазным методом как с механической обработкой прекурсора в планетарной мельнице, так и в ступке для определения влияния помола на проводимость образцов. По данным рентгенофазового анализа, дифрактограммы образцов обеих серий имеют набор рефлексов, соот-

Таблица 1. Параметры решетки образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$ – 0.3)

Содержание железа, x	a , Å	c , Å
0	8.4894(5)	20.821(4)
0.1	8.4901(2)	20.837(1)
0.2	8.4995(3)	20.869(2)
0.3	8.4998(3)	20.894(2)

ветствующий $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON (пр. гр. $R\bar{3}c$, ICDD PDF-2 № 35-0754) (рис. 1а, 1б). При этом на дифрактограммах фосфата состава $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$, полученного с механической обработкой в агатовой ступке, присутствует примесь LiFeP_2O_7 (PDF-2 № 80-1371). Можно предположить, что наличие примеси в этих образцах обусловлено низкой растворимостью ионов железа в решетке $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, однако при использовании помола в шаровой мельнице как при твердофазном, так и при золь-гель синтезе все исследуемые составы являются однофазными (рис. 1в). В этой связи однофазность образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ определяется методом синтеза, а не растворимостью железа в данной структуре. В дальнейшем исследование ионной проводимости проводили только для образцов, полученных механической обработкой прекурсора в планетарной мельнице.

Параметры a и c элементарной ячейки $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ несколько увеличиваются при росте содержания железа в образцах (табл. 1), что согласуется с замещением катионов титана на катионы железа с большим радиусом ($R(\text{Ti}^{4+}) = 0.60$ Å, $R(\text{Fe}^{3+}) = 0.64$ Å) и введением дополнительных ионов лития в междоузлия.

Согласно данным энергодисперсионного микроанализа, синтезированные соединения имеют состав, близкий к рассчитанному для предполагаемой загрузкой стехиометрии (табл. 2). Поскольку методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии содержание лития определить невозможно, в табл. 2 приведено лишь его содержание, рассчитанное из исходной стехиометрии.

По данным СЭМ, морфология частиц для всех образцов практически не зависит от размера и количества используемых при механической обработке прекурсора соответствующего фосфата размольных шаров. Все образцы $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$, полученные твердофазным методом, представляют собой агломераты частиц, напоминающие по форме параллелепипеды (рис. 2а–2е). Можно отметить тенденцию к увеличению среднего размера частиц с ростом содержания железа. Так, если для $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ размер частиц изменяется от 500 нм до 3 мкм, то для $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ — от 1 до 5–7 мкм.

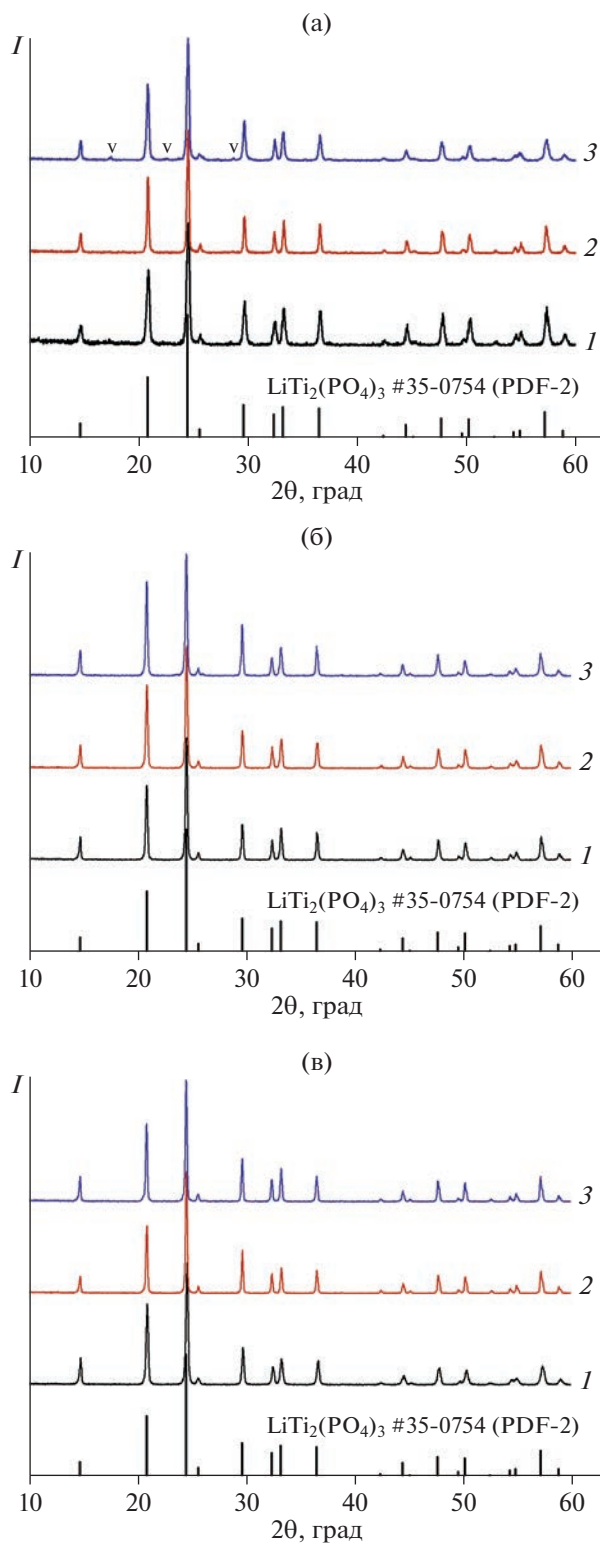


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3)), полученных твердофазным (а, б) и золь-гель (в) методами путем механической обработки прекурсора в агатовой ступке (а) и планетарной мельнице (б, в). Символом v обозначены положения рефлексов LiFeP_2O_7 (PDF-2 № 80-1371).

Таблица 2. Содержание элементов в $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.3$) по данным энергодисперсионного микроанализа (ат. %)

Образец	Определено					Рассчитано					
	Ti	Ge	Fe	P	O	Li	Ti	Ge	Fe	P	O
$\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	9.36	1.16	0.59	16.5	66.3	6.08	9.39	1.11	0.55	16.6	66.3
$\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	8.71	1.11	1.09	16.5	65.9	6.59	8.79	1.10	1.10	16.5	65.9
$\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	8.06	1.02	1.57	16.6	65.5	7.10	8.20	1.09	1.64	16.4	65.6

Таблица 3. Ионная проводимость при 298 К ($\sigma_{298\text{ К}}$), энергия активации (E_a) и относительная плотность ($\rho_{\text{отн}}$) исследуемых образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.3$), полученных путем механической обработки прекурсора с использованием размольных шаров диаметром 6 мм

Параметр, содержание железа	$\sigma_{298\text{ К}}, \text{См/см}$			$E_a \pm 1, \text{кДж/моль}$			$\rho_{\text{отн}} \pm 1, \%$		
	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$
Твердофазный синтез, 30 шаров	5.7×10^{-5}	1.7×10^{-4}	1.4×10^{-4}	34	31	33	91	94	93
Золь-гель, 30 шаров	3.3×10^{-5}	6.9×10^{-5}	7.5×10^{-5}	36	31	33	84	87	88
Золь-гель, 60 шаров	1.7×10^{-5}	4.6×10^{-5}	5.1×10^{-5}	38	32	32	88	86	86

В случае образцов, полученных золь-гель методом, морфология частиц $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ также в значительной степени изменяется с ростом содержания железа (рис. 2ж–2м). Так, $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ представляет спеченную массу из частиц размером от 200 до 800 нм (рис. 2ж, 2к). При увеличении содержания железа ($x = 0.2$ или 0.3) морфология образцов изменяется кардинальным образом (рис. 2з, 2и, 2л, 2м): между крупными частицами размером 20–80 мкм расположены параллелепипеды с размерами, не превышающими 5 мкм, подобные наблюдавшимся в образцах, полученных твердофазным синтезом.

Температурные зависимости ионной проводимости полученных материалов приведены на рис. 3. Все они имеют линейный характер без перегибов, что указывает на отсутствие фазовых переходов в полученных соединениях в исследуемой области температур. Проводимость недопированного $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, полученного твердофазным способом, при комнатной температуре очень низкая и составляет $<10^{-7}$ См/см. Замещение части ионов титана на германий приводит к увеличению проводимости полученного образца ($\text{LiTi}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$) более чем на 1.5 порядка. Содопирование ионами германия и железа приводит к дополнительному росту проводимости (табл. 3). При этом среди материалов, полученных с использованием как твердофазного, так и золь-гель метода, наименьшую проводимость при комнатной температуре демонстрируют образцы состава $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$. Это обусловлено небольшой степенью допирования ($x = 0.1$) и, соответственно, меньшей концентрацией носителей заряда (ионов лития) по сравнению

с образцами с большим содержанием железа. С учетом высокого зернограницного сопротивления, свойственного фосфатам со структурой NASICON, можно заключить, что это также обусловлено и низким размером частиц образцов $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 2). По всей видимости, этим же определяются и более высокие значения энергии активации проводимости (36–38 кДж/моль) для $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$, полученного золь-гель методом, тогда как для аналогичного состава, полученного твердофазным методом, эта величина составляет 30–33 кДж/моль. Энергии активации других образцов достаточно близки и лежат в диапазоне 31–34 кДж/моль.

Проводимость $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ сопоставима с таковой для $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ (табл. 3), несмотря на большую концентрацию носителей электричества. Это позволяет полагать, что при максимальном содержании железа более выраженным оказывается влияние процессов ассоциации вакансий. Кроме того, нельзя исключать, что при наибольшей степени гетероэпигермального допирования пересечение ионом границы раздела между кристаллами оказывается наиболее осложненным. Известно, что именно этот эффект играет очень важную роль для материалов со структурой NASICON [37].

В целом, несмотря на больший размер частиц для образцов с высоким содержанием железа, материалы, полученные твердофазным методом, характеризуются большими величинами проводимости, чем аналогичные образцы, синтезированные с использованием золь-гель метода, что определяется более высокой плотностью кера-

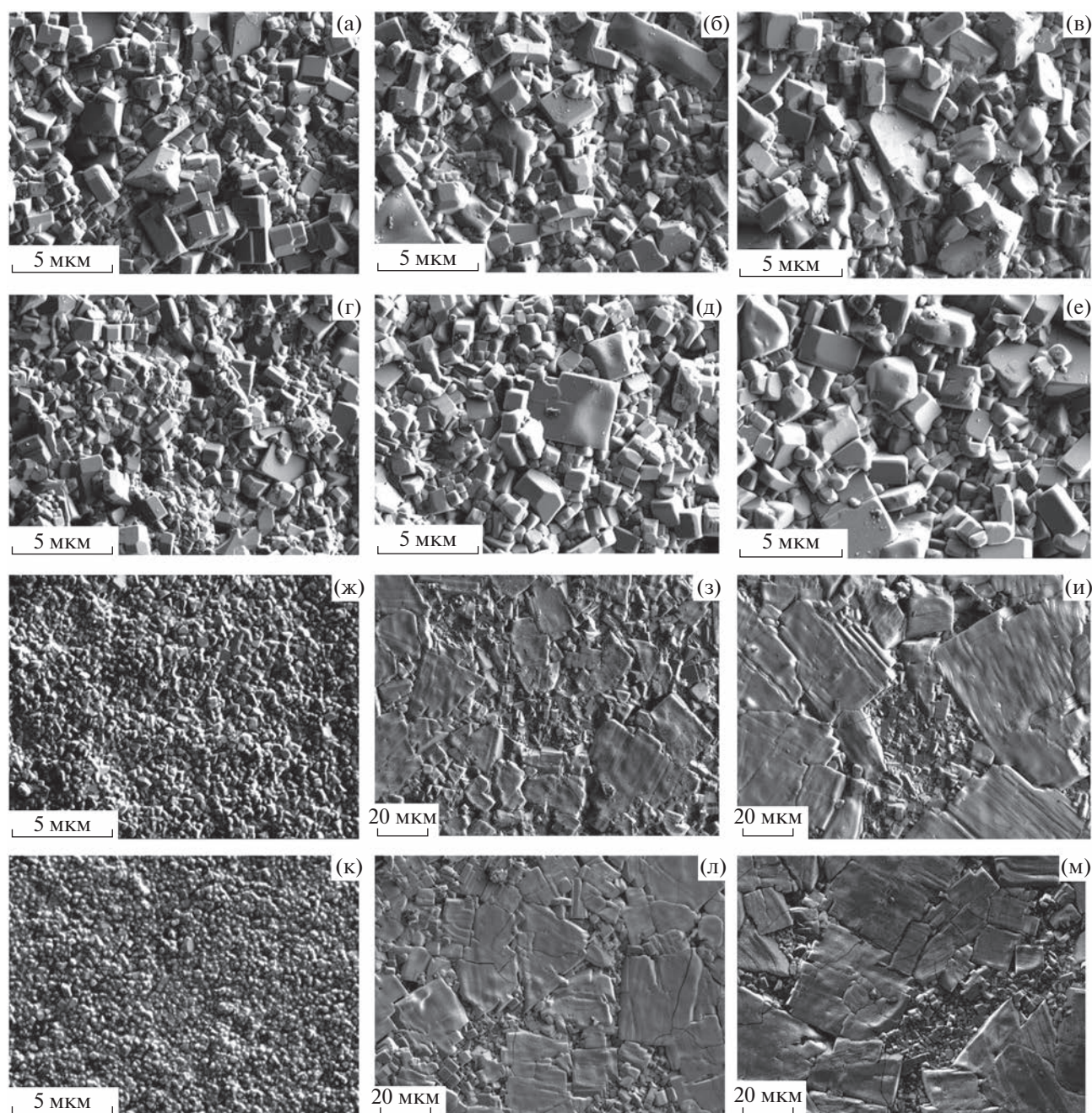


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности таблеток $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1$ (а, г, ж, к), 0.2 (б, д, з, л), 0.3 (в, е, и, м)), полученных твердофазным (а–е) и золь-гель (ж–м) методами путем механической обработки прекурсора в планетарной мельнице с размером размольных шаров 10 (а–в) и 6 мм (г–м). Количество размольных шаров 10 (а–в), 30 (г–и) и 60 штук (к–м).

мики в первом случае (рис. 3, табл. 3). Изменение количества и/или диаметра размольных шаров не оказывает значимого эффекта на величину ионной проводимости. Более критичными являются степень допирования и плотность получаемой керамики на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены и исследованы фосфаты $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1–0.3$) со структурой NASICON. Содопирование германием и железом приводит к существенному повышению ионной проводимости полученных материалов при малых степенях допирования. Определен состав, характеризующийся наибольшей величиной ион-

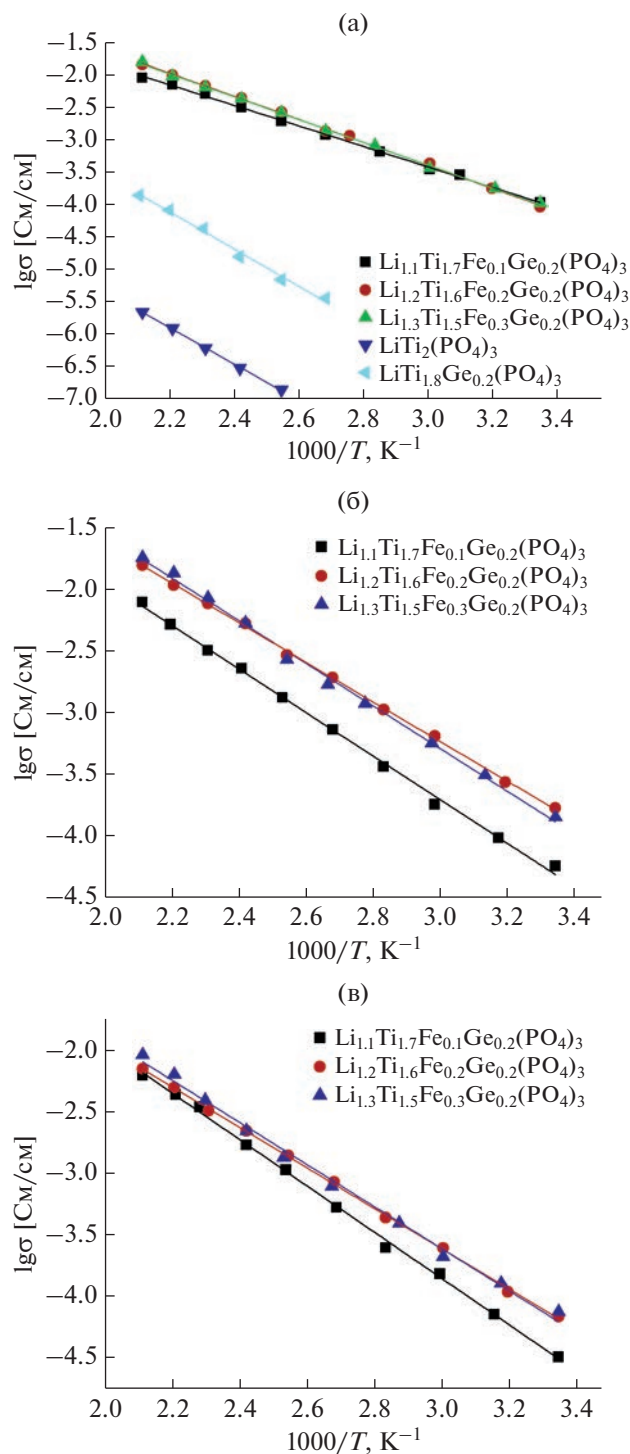


Рис. 3. Температурные зависимости ионной проводимости для $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1.8-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.1-0.3$), полученных твердофазным (а, б) и золь-гель (в) методами путем механической обработки прекурсора с использованием 10 размольных шаров диаметром 10 мм (а) и 30 размольных шаров диаметром 6 мм (б, в).

ной проводимости. Исследовано влияние метода синтеза на ионную проводимость образцов. Материалы, полученные твердофазным методом, демонстрируют в 2–3 раза большие величины проводимости по сравнению с аналогичными составами, синтезированными золь-гель методом. Подобраны оптимальные условия механической обработки прекурсора для получения керамики с наибольшей проводимостью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 23-19-00642, <https://rscf.ru/project/23-19-00642/> с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manthiram A., Yu X., Wang S. // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 16103. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>
2. Zheng F., Kotobuki M., Song S. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 389. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>
3. Chinnam P.R., Clymer R.N., Jalil A.A. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 5479. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00940>
4. Li Q., Chen J., Fan L. et al. // Green Energy Environ. 2016. V. 1. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.04.006>
5. Gao Z., Sun H., Fu L. et al. // Adv. Mater. 2018. V. 30. P. 1705702. <https://doi.org/10.1002/adma.201705702>
6. Prakash P., Fall B., Aguirre J. et al. // Nat. Mater. 2023. V. 22. P. 627. <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01508-1>
7. Hou M., Liang F., Chen K. et al. // Nanotechnol. 2020. V. 31. P. 132003. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab5be7>
8. Hossain E., Faruque H., Sunny M. et al. // Energies. 2020. V. 13. P. 3651. <https://doi.org/10.3390/en13143651>
9. Voropaeva D.Yu., Safronova E.Yu., Novikova S.A. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.001>
10. Zhang C., Wei Y.-L., Cao P.-F. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 82. P. 3091. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.030>
11. Wang L., Li J., Lu G. et al. // Front. Mater. 2020. V. 7. P. 111. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00111>
12. Duan H., Oluwatemitope F., Wu S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 52271. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16966>

13. *Subramanian K., Alexander G.V., Karthik K. et al.* // J. Energy Storage. 2021. V. 33. P. 102157. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102157>
14. *Bachman J.C., Muy S., Grimaud A. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 140. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00563>
15. *Кунишина Г.Б., Бочарова И.В., Щербина О.Б.* // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. С. 155.
16. *Stenina I.A., Pinus I.Yu., Rebrov A.I. et al.* // Solid State Ionics. 2004. V. 175. № 1–4. P. 445. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.12.037>
17. *Fang Y., Zhang J., Xiao L. et al.* // Adv. Sci. 2017. V. 4. P. 1600392. <https://doi.org/10.1002/advs.201600392>
18. *Thirupathi R., Kumari V., Chakrabarty S. et al.* // Progr. Mater. Sci. 2023. V. 137. P. 101128. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101128>
19. *Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 1023. <https://doi.org/10.1149/1.2086597>
20. *Kahlaoui R., Arbi K., Sobrados I. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1216. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02274>
21. *Arbi K., Lazarraga M.G., Chehimi D.B.H. et al.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 255. <https://doi.org/10.1021/cm030422i>
22. *Свитанько А.И., Новикова С.А., Стенина И.А. и др.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. С. 295. [*Svitan'ko A.I., Novikova S.A., Stenina I.A. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 273.] <https://doi.org/10.1134/S0020168514030145>
23. *Кунишина Г.Б., Громов О.Г., Локшин Э.П., Калинин В.Т.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 589. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14050122>
24. *Xiao W., Wang J., Fan L. et al.* // Energy Storage Mater. 2019. V. 19. P. 379. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.012>
25. *Perez-Estebanez M., Isasi-Marin J., Tobbens D.M. et al.* // Solid State Ionics. 2014. V. 266. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.07.018>
26. *Zhang P., Matsui M., Hirano A. et al.* // Solid State Ionics. 2013. V. 253. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.022>
27. *Stenina I., Pyrkova A., Yaroslavl'tsev A.* // Batteries. 2023. V. 9. № 1. P. 59. <https://doi.org/10.3390/batteries9010059>
28. *Safanama D., Adams S.* // J. Power Sources. 2017. V. 340. P. 294. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.076>
29. *Rettenwander D., Welzl A., Pristat S. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 1506. <https://doi.org/10.1039/C5TA08545D>
30. *Wu P., Zhou W., Su X. et al.* // Adv. Energy Mater. 2023. V. 13. P. 2203440. <https://doi.org/10.1002/aenm.202203440>
31. *Медведева А.Е., Махонина Е.В., Печень Л.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 896. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070157>
32. *Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 402. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030119>
33. *Yaroslavl'tsev A.B.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2935. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.09.025>
34. *DeWees R., Wang H.* // ChemSusChem. 2019. V. 12. P. 3713. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900725>
35. *Paolella A., Zhu W., Campanella D. et al.* // Curr. Opin. Electrochem. 2022. V. 36. P. 101108. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101108>
36. *Курзина Е.А., Стенина И.А., Dalvi A. и др.* // Неорган. Материалы. 2021. Т. 57. № 10. С. 1094. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21100079>
37. *Yaroslavl'tsev A., Stenina I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. Suppl. 1. P. S97. <https://doi.org/10.1134/S0036023606130043>