

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА БОРА НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ КЕРАМИКИ $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

© 2025 г. А. Б. Пыркова<sup>а</sup>, И. А. Стенина<sup>а</sup>\*, А. Б. Ярославцев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 21.10.2024 г.

После доработки 03.12.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Изучено влияние 1–4 мас. % оксида бора, который считается хорошей спекающей добавкой, на морфологию и ионную проводимость  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON. Полученные материалы исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, КР-, ИК- и импедансной спектроскопии, MAS ЯМР на ядрах  $^{27}\text{Al}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{11}\text{B}$ . Показано, что введение  $\text{B}_2\text{O}_3$  на стадии синтеза  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  приводит к получению материалов, допированных ионами бора. Наибольшей проводимостью ( $2.9 \times 10^{-4}$  См/см) при 25°C характеризуется образец, содержащий 2% оксида бора. В то же время добавление  $\text{B}_2\text{O}_3$  к уже готовому фосфату, когда оксид бора локализуется преимущественно на границах раздела, приводит к выделению примеси  $\text{LiTiPO}_5$  и не оказывает значимого влияния на проводимость полученных образцов.

**Ключевые слова:** твердый электролит, содопирование, оксид бора, NASICON

**DOI:** 10.31857/S0044457X25020136, **EDN:** ICCHVX

### ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные аккумуляторы являются перспективной альтернативой традиционным литий-ионным батареям благодаря увеличенной безопасности, плотности энергии и длительности срока службы [1–3]. Решающее значение для достижения оптимальных характеристик имеет выбор твердого электролита [4, 5]. Среди различных типов материалов, используемых для этих целей, повышенное внимание в последние годы уделяется материалам со структурой NASICON (Na Super Ionic Conductor) [6–10]. Общую формулу литийпроводящих материалов можно записать как  $\text{Li}_{1+x}\text{A}_{2-x}\text{A}'_x(\text{PO}_4)_3$ , где А – четырехвалентный катион, например  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$  или  $\text{Zr}^{4+}$ , а А' – изо- или гетеровалентный допант, в качестве которого чаще всего выступают трехвалентные катионы, например  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . В структуре  $\text{Li}_{1+x}\text{A}_{2-x}\text{A}'_x(\text{PO}_4)_3$  октаэдры  $\text{AO}_6$  ( $\text{A}'\text{O}_6$ ) и тетраэдры  $\text{PO}_4$  формируют трехмерный каркас [11]. Каналы проводимости в этих структурах образуются из непрерывно чередующихся полостей М1 и М2, степень заполнения которых катионами лития и, соответственно, концентрация носителей определяются концентрацией допанта А' [12]. Для таких материалов очень важен размер структурообразующего катиона А, поскольку именно от него зависит подвижность

ионов  $\text{Li}^+$ . В то же время ионы А', даже если они имеют такую же степень окисления, как и А, могут существенно влиять на размеры каналов проводимости и подвижность ионов лития [13–19]. Таким образом, выбор допанта имеет решающее значение, поскольку он влияет на ионную проводимость и электрохимическую стабильность твердого электролита [8, 20–24]. Согласно ранее проведенным исследованиям [22], одним из наиболее перспективных соединений представляется  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ .

Для достижения оптимальных характеристик  $\text{Li}_{1+x}\text{A}_{2-x}\text{A}'_x(\text{PO}_4)_3$  большое значение имеет морфология материала, а также метод синтеза и условия спекания. Для оптимизации микроструктуры материалов используются спекающие добавки с низкими температурами плавления, в частности  $\text{B}_2\text{O}_3$  [25–27],  $\text{LiBO}_2$  [28],  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  [29],  $\text{Li}_2\text{O}$  [30]. Среди них наиболее перспективным представляется оксид бора, использование которого, в том числе в качестве стеклообразующей добавки, приводит к улучшению свойств стекло-керамических твердых электролитов на основе фосфатов со структурой NASICON [15, 31, 32], включая увеличение плотности, улучшение кинетики роста зерен и их однородности. Обычно это объясняется эффективным заполнением свободного пространства между зернами и/или

их лучшими ростом и когезией, что обеспечивает более плотную микроструктуру, уменьшая протяженность границ зерен, приводя тем самым к увеличению проводимости материала [16, 31, 32]. Другой возможной причиной повышения проводимости может быть внедрение ионов бора в кристаллическую решетку твердого электролита (допирование), приводящее к изменению размеров каналов для миграции ионов  $\text{Li}^+$  [33, 34] или увеличению зернограницной проводимости [35–37]. Во всех упомянутых выше случаях оксид бора вводился либо в составе шихты для синтеза стеклокерамики, либо в качестве допирующего агента. В то же время материалы со структурой NASICON часто используются и в виде кристаллических (керамических) материалов, причем их проводимость часто понижается за счет зернограницной составляющей, которая существенно уступает объемной проводимости [38–40]. Именно поэтому представляется целесообразным использовать такие добавки для керамических образцов. Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии спекающей добавки оксида бора на свойства керамических твердых электролитов со структурой NASICON.

Цель настоящей работы — исследование влияния добавки  $\text{B}_2\text{O}_3$ , введенной на разных этапах синтеза, на морфологию и проводимость керамики  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LAZTP) растворы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Sigma-Aldrich, 99%) и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99.997%) в минимальном количестве воды смешивали с  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$  (Alfa Aesar, >98%) и  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Zr}$  (Sigma-Aldrich, 70 мас. %), предварительно растворенными в смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (объемное соотношение 1 : 5), и добавляли карбонат лития (Merck, ACS reagent 99.0%), взятый с 5%-ным избытком для предотвращения возможных потерь лития при дальнейшем высокотемпературном отжиге [41]. В полученную смесь в качестве хелатирующего агента также добавляли лимонную кислоту (Sigma-Aldrich, >99%), мольное отношение которой ко всем ионам металлов составляло 2 : 1. Далее раствор упаривали при 90°C до образования геля, а затем нагревали последовательно при 250 и 400°C в течение 5 ч. Полученный таким образом прекурсор был разделен на две части. На этапе синтеза к первой части прекурсора добавляли 1, 2 или 4 мас. %

$\text{B}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, >98%). Смесь гомогенизировали в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 7 classic line со скоростью 400 об/мин в течение 8 ч в изопропанол, сушили на воздухе при 85°C, спрессовывали в таблетки, которые подвергали финальному отжигу под слоем вещества такого же состава при 900°C в течение 10 ч. Полученные образцы фосфатов далее по тексту обозначены как LAZTP- $x\text{B-syn}$ , где  $x$  — массовая доля  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Вторую часть прекурсора отжигали в виде порошка без добавки  $\text{B}_2\text{O}_3$  при 800°C в течение 5 ч, затем измельчали в шаровой мельнице, сушили на воздухе, просеивали через сито на вибрационном грохоте Fritsch Analyzette 3 Pro. В дальнейшем использовали фракцию с размером частиц LAZTP в диапазоне от 80 до 125 мкм, к которой добавляли 1, 2 или 4 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , затем гомогенизировали в шаровой мельнице и отжигали при условиях, аналогичных описанным выше. Полученные таким образом материалы обозначены как LAZTP- $x\text{B-bm}$ .

Идентификацию фазового состава образцов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) в диапазоне углов  $2\theta$  10°–65° с шагом 0.02° при 25°C. Уточнение параметров решетки полученных фосфатов проводили по методу Ле Беля с помощью программы Jana 2006.

Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния проводили на образцах, спрессованных в таблетки, с использованием КР-микроскопа SOL Instruments NR500. Зондирование осуществляли с помощью непрерывного лазерного излучения с длиной волны 785 нм и мощностью 0.8 мВт, сфокусированного объективом Nikon (численная апертура 0.95; увеличение 100×). Время измерения спектра составляло 5 с, количество сканов — 5.

ИК-спектры были получены с помощью ИК-спектрометра Nicolet iS5 с приставкой Spex Quest в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на алмазном кристалле.

Съемку MAS ЯМР-спектров на ядрах  $^{27}\text{Al}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{11}\text{B}$  (ларморовские частоты 104.3, 155.4, 161.9 и 128.4 МГц соответственно) проводили на приборе Bruker AVANCE III 400 WB с вращением под магическим углом при скорости 14 кГц при 25°C. Значения химических сдвигов в спектрах  $^{27}\text{Al}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{11}\text{B}$  приведены относительно водных растворов 1 М  $\text{AlCl}_3$ , 1 М  $\text{LiCl}$ , 85 мас. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0.3 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  соответственно. Для  $^{11}\text{B}$  MAS ЯМР-спектров исследуемых образцов характерно достаточно высокое отношение шум/сигнал,

что связано с малым содержанием бора в образце. Поэтому регистрировали только спектры образцов с максимальным содержанием оксида бора (LAZTP-4B-syn и LAZTP-4B-bm).

Анализ морфологии образцов проводили с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Amber GMH.

Измерения ионной проводимости образцов в виде цилиндрических таблеток, предварительно покрытых с торцевых сторон серебряной пастой для формирования электрического контакта, проводили с использованием импедансметра Elinx Z1500 PRO с амплитудой переменного тока 80 мВ в диапазоне частот от 10 до  $2 \times 10^6$  Гц в интервале температур 25–200°C. По тангенсу угла наклона температурных зависимостей проводимости, построенных в координатах уравнения Аррениуса, методом наименьших квадратов были рассчитаны энергии активации переноса ионов  $\text{Li}^+$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы образцов, полученных при добавлении оксида бора к прекурсорам на стадии синтеза, содержат только рефлексы, соответствующие фосфату лития-титана  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON (PDF-2, № 35-0754), кристаллизующегося в ромбоэдрической сингонии (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) (рис. 1а). В то же время образцы, приготовленные добавлением оксида бора к уже готовому фосфату  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , содержат примесь  $\text{LiTiPO}_5$  (PDF-2, № 44-0083)

(рис. 1б), которая на рентгенограммах проявляется в виде двух слабых рефлексов в области  $2\theta = 27^\circ\text{--}28^\circ$ . Интенсивность последних повышается с увеличением количества введенного оксида бора. Уточненные параметры решетки полученных фосфатов приведены в табл. 1.

При введении 1 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  на этапе синтеза LAZTP наблюдается уменьшение параметров  $a$  и  $c$  решетки полученного фосфата (табл. 1), что наряду с отсутствием примесей на рентгенограмме может свидетельствовать о внедрении ионов  $\text{B}^{3+}$  в структуру LAZTP. Дальнейшее увеличение количества оксида бора не приводит к значимым изменениям параметров решеток полученных фосфатов – параметры решетки изменяются в пределах погрешности (табл. 1). Это позволяет говорить об ограниченной (<2%) растворимости ионов  $\text{B}^{3+}$  в LAZTP из-за значительной разницы радиусов ионов бора ( $r = 0.27$  нм) и титана ( $r = 0.61$  нм). Оставшаяся часть введенного  $\text{B}_2\text{O}_3$ , скорее всего, располагается в межзеренном пространстве, формируя рентгеноаморфную фазу. Кроме того, с учетом близости ионных радиусов фосфора (0.17 нм) и бора (0.11 нм) в тетраэдрической координации возможно также замещение части ионов фосфора в анионной подрешетке LAZTP, хотя тетраэдрическая координация  $\text{B}^{3+}$  для солей борной кислоты не характерна.

Для образцов, полученных введением  $\text{B}_2\text{O}_3$  в уже готовый  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , сложно выявить какую-либо закономерность в изменении параметров решетки, в том числе из-за наличия примеси  $\text{LiTiPO}_5$  (табл. 1).

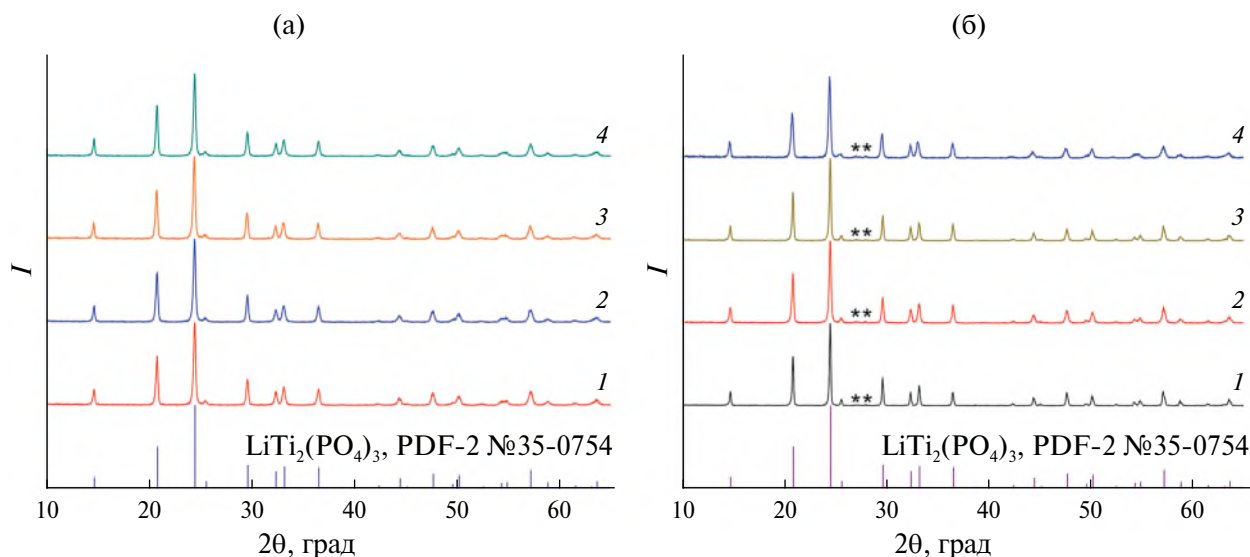
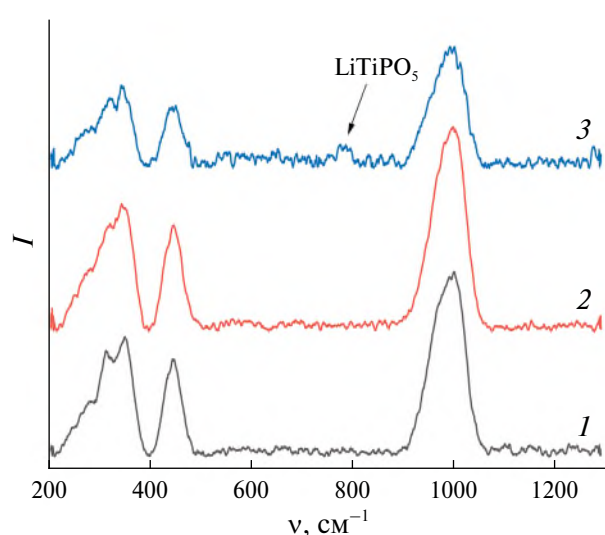


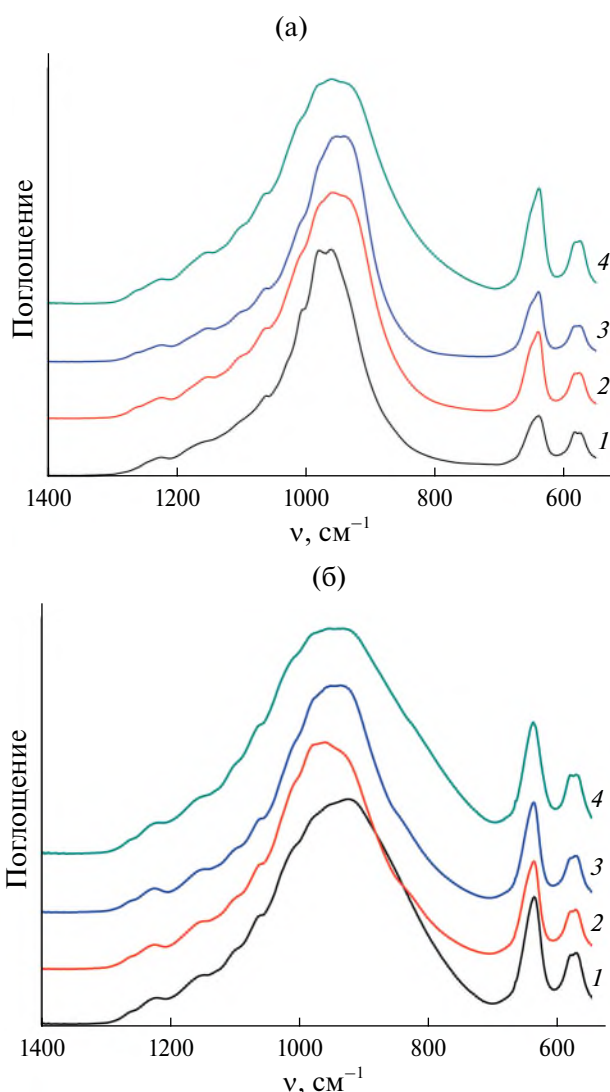
Рис. 1. Рентгенограммы материалов LAZTP-xB-syn (а) и LAZTP-xB-bm (б). Содержание бора (мас. %):  $x = 0$  (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4). Звездочкой обозначены рефлексы  $\text{LiTiPO}_5$ .

**Таблица 1.** Параметры решетки, рентгеновская ( $\rho_{\text{расч}}$ ), экспериментальная ( $\rho$ ) и относительная ( $\rho_{\text{отн}}$ ) плотность образцов  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  с добавкой оксида бора

Образец	$a$ , Å	$c$ , Å	$\rho_{\text{расч}}$ , г/см <sup>3</sup> ( $\pm 0.01$ )	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> ( $\pm 0.01$ )	$\rho_{\text{отн}}$ , % ( $\pm 1$ )
LAZTP-0B-syn	8.5224(5)	20.937(3)	2.94	2.39	81
LAZTP-1B-syn	8.5023(6)	20.919(2)	2.96	2.01	68
LAZTP-2B-syn	8.5025(6)	20.917(3)	2.96	1.96	66
LAZTP-4B-syn	8.5031(5)	20.912(2)	2.96	2.14	72
LAZTP-0B-bm	8.5232(4)	20.920(2)	2.95	2.50	85
LAZTP-1B-bm	8.5213(4)	20.927(2)	2.95	2.28	77
LAZTP-2B-bm	8.5201(4)	20.930(2)	2.95	2.43	82
LAZTP-4B-bm	8.5184(7)	21.039(3)	2.95	2.62	89

**Рис. 2.** КР-спектры материалов на основе  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ : 1 – LAZTP-0B-syn, 2 – LAZTP-2B-syn, 3 – LAZTP-2B-bm.

КР-спектры полученных фосфатов практически одинаковы независимо от того, на какой стадии вводился оксид бора (рис. 2). В них наблюдаются три интенсивные широкие полосы: две в диапазоне 200–500  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям, и одна в диапазоне 900–1100  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям  $\nu_1 + \nu_3$  фосфатных групп [25, 42, 43]. Уменьшение количества и уширение полос в КР-спектрах фосфатов  $(\text{Li}, \text{Na})_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3$ , согласно [43], связано с ближним беспорядком из-за статистического распределения катионов титана и допантов (циркония и алюминия) в объеме материала и беспорядочным заполнением пустот M1 и M2 в структуре NASICON. Малоинтенсивная полоса с максимумом при 784  $\text{см}^{-1}$ , согласно [27], может быть отнесена к колебаниям фосфатных групп в  $\text{LiTiPO}_5$ . Отдельные колебания борат-ионов в этих спектрах выделить не удалось из-за их низкого содержания и, возможно, перекрывания полос.

**Рис. 3.** Фрагменты ИК-спектров LAZTP- $x$ B-syn (а) и LAZTP- $x$ B-bm (б). Содержание бора (мас. %):  $x = 0$  (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4).

ИК-спектры полученных фосфатов во многом схожи (рис. 3). Так, в каждом спектре в диапазоне 700–1300  $\text{см}^{-1}$  наблюдается широкая интенсивная

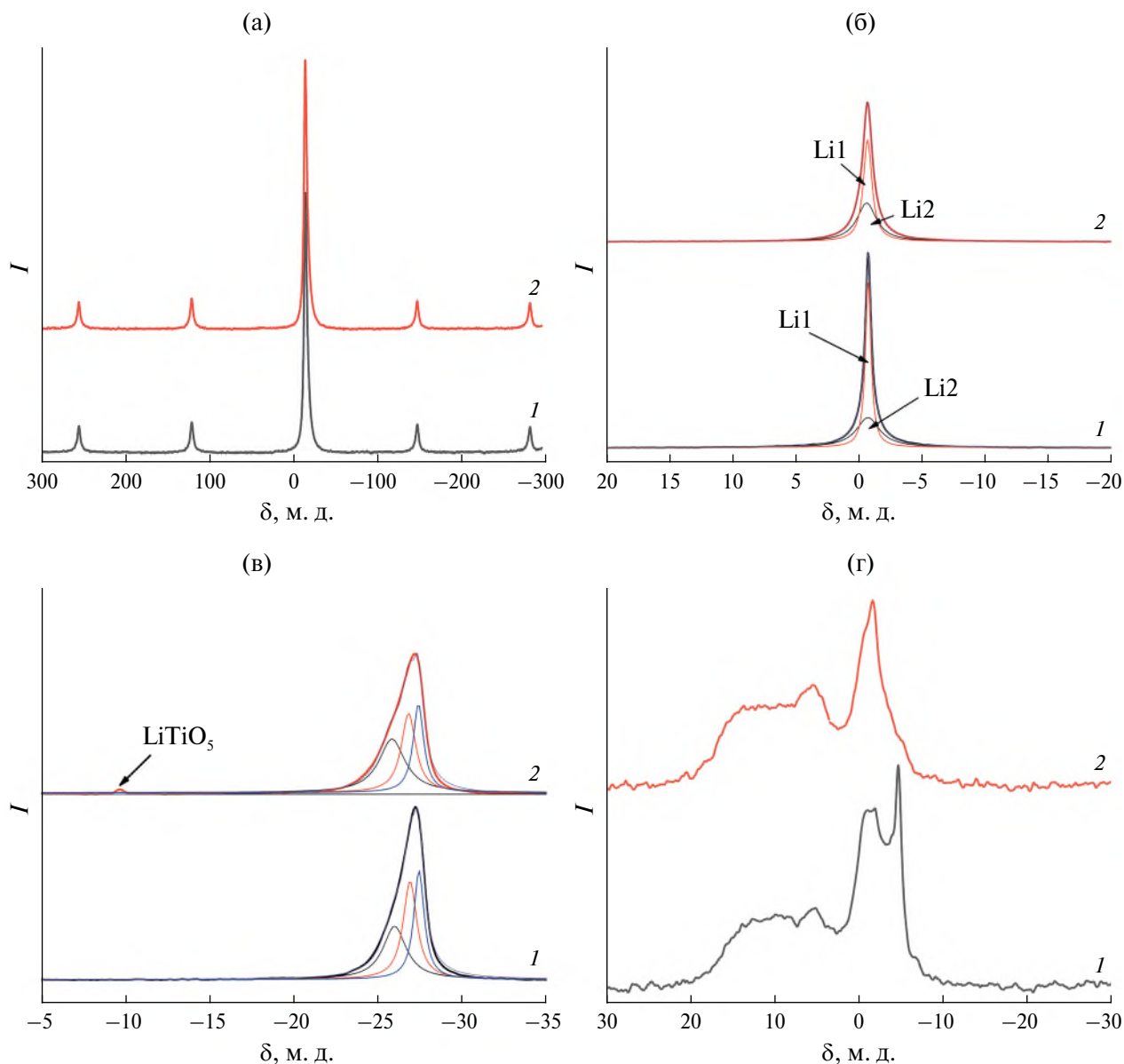


Рис. 4. MAS ЯМР-спектры на ядрах  $^{27}\text{Al}$  (а),  $^7\text{Li}$  (б),  $^{31}\text{P}$  (в) и  $^{11}\text{B}$  (г) LAZTP-4B-syn (1) и LAZTP-4B-bm (2).

полоса с максимумом около  $950\text{ см}^{-1}$  и плечом в области больших частот, которую можно отнести к валентным симметричным ( $\nu_1$ ) и асимметричным ( $\nu_3$ ) колебаниям иона  $\text{PO}_4^{3-}$ . Узкие полосы с максимумами при  $640$  и  $580\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям ( $\nu_4$ ) фосфат-иона. Независимо от способа введения добавки оксида бора, увеличение его содержания приводит к уширению полосы, соответствующей валентным колебаниям иона  $\text{PO}_4^{3-}$ . Причем для образцов с добавкой  $\text{B}_2\text{O}_3$  к готовому  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  этот эффект наиболее ярко выражен. В случае материалов, полученных введением оксида бора в прекурсор  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (серия LAZTP-хB-syn), можно также отметить небольшое смещение этой

полосы в область низких частот. Наблюдаемое уширение полосы при введении оксида бора, по всей видимости, обусловлено некоторым разупорядочением связей P—O как на поверхности  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , в том числе за счет образования примесной фазы  $\text{LiTiPO}_5$ , так и в объеме за счет допирования.

$^{27}\text{Al}$  MAS ЯМР-спектры образцов LAZTP-4B-syn и LAZTP-4B-bm, полученных добавкой 4 мас. % оксида бора к прекурзору и готовому фосфату  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , представляют собой синглеты с химическим сдвигом при  $-13.9$  м.д. (рис. 4а), соответствующие алюминию в октаэдрическом окружении  $\text{AlO}_6$  в структуре NASICON [44].

$^7\text{Li}$  MAS ЯМР-спектры исследуемых образцов представлены одной линией с максимумом при  $-0.7$  м.д. (рис. 4б), которая может быть разложена на две компоненты, соответствующие ионам лития в позициях Li1 и Li2 в структуре NASICON [45]. При этом в случае LAZTP-4B-bm полуширина линии, соответствующей литию в позиции Li2, оказалась несколько меньше, чем в образце LAZTP-4B-syn.

В  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР-спектре LAZTP-4B-syn наблюдается синглет с химическим сдвигом при  $-27.2$  м.д. с небольшим плечом в области слабого поля (рис. 4в). Данный пик удовлетворительно раскладывается на три компоненты с максимумами при  $-25.8$ ,  $-26.8$  и  $-27.4$  м.д., соответствующие последовательно изменяющимся окружениям атомов фосфора  $\text{P}(\text{OTi})_4$ ,  $\text{P}(\text{OTi})_3(\text{OAl/Zr})$  и  $\text{P}(\text{OTi})_2(\text{OAl/Zr})_2$  [22]. В  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР-спектре LAZTP-4B-bm из-за наличия в этом образце примеси  $\text{LiTiPO}_5$  появляется дополнительная линия при  $-9.6$  м.д., доля которой не превышает 1%.

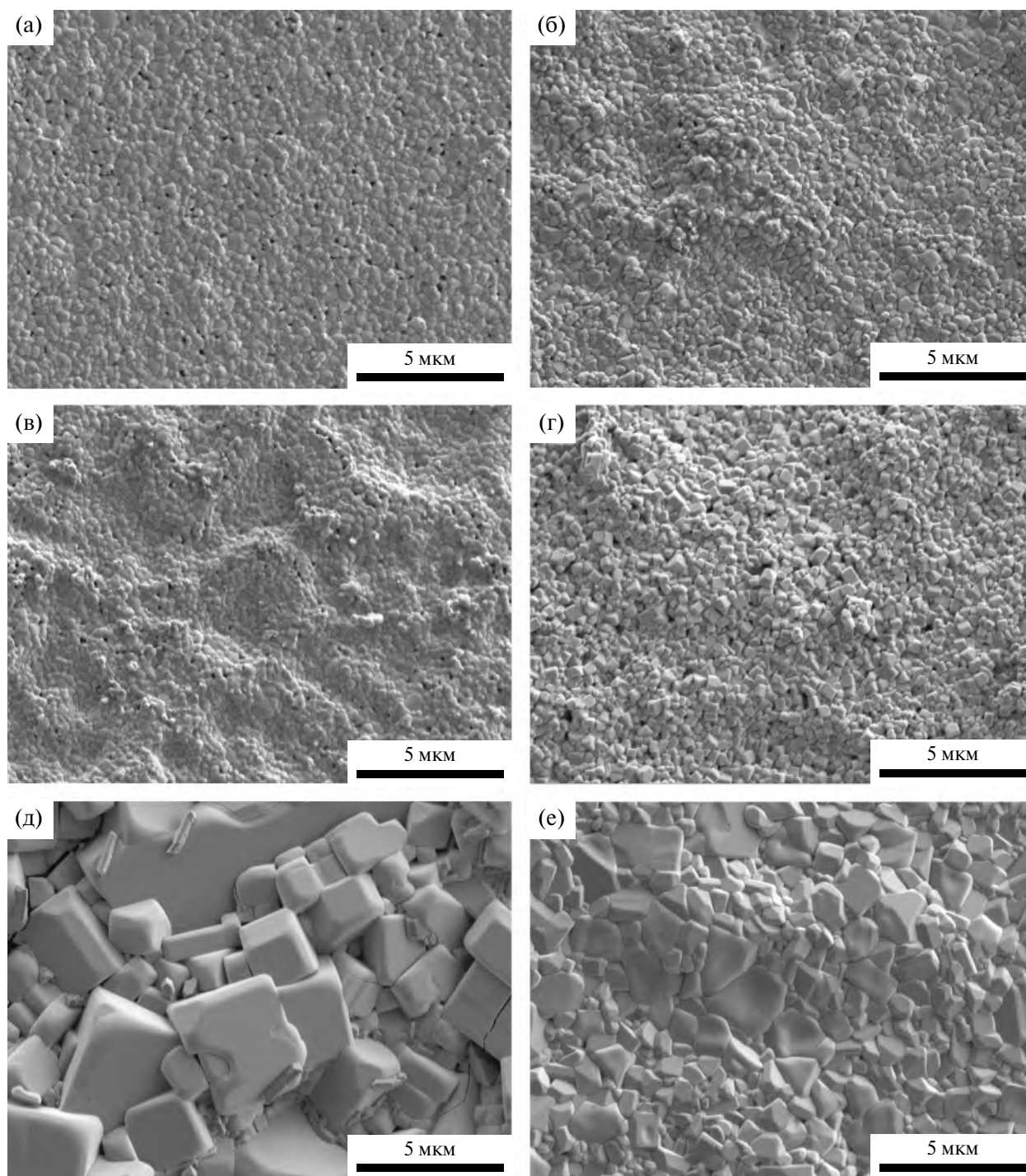
Анализ  $^{11}\text{B}$  MAS ЯМР-спектров сильно усложняется анизотропным и квадрупольным взаимодействием, из-за чего линии имеют неправильную форму. Тем не менее  $^{11}\text{B}$  MAS ЯМР-спектр LAZTP-4B-bm (рис. 4г) можно представить как суперпозицию широкой линии сравнительно небольшой интенсивности в области  $10-2$  м.д., соответствующей группам  $\text{BO}_3$ , и более интенсивной узкой линии с максимумом при  $-1.6$  м.д., которую можно отнести к группировкам  $\text{BO}_4$  [46]. В  $^{11}\text{B}$  MAS ЯМР-спектре LAZTP-4B-syn появляется еще одна узкая линия с максимумом при  $-4.7$  м.д. (рис. 4г). Полученные результаты хорошо коррелируют с данными РФА: при введении  $\text{B}_2\text{O}_3$  происходит частичное встраивание ионов бора в решетку фосфата  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (допирование) с образованием  $\text{BO}_4$ -групп, а часть оксида бора остается на поверхности в виде аморфной фазы ( $\text{BO}_3$ -группировки). При этом в спектре образца LAZTP-4B-bm интегральная интенсивность широкой линии, соответствующей трехкоординированным группам  $\text{BO}_3$ , несколько выше таковой для узкого компонента при  $-1.6$  м.д. (рис. 4г). Кроме того, она выше, чем у аналогичной линии в спектре LAZTP-4B-syn. Таким образом, в случае добавки оксида бора к уже готовому  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  большая его часть, видимо, находится именно на поверхности фосфата. По данным [46, 47], химический сдвиг линий, соответствующих  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$ , зависит от степени кристалличности образца. В соответствии с

этим линии четырехкоординированных боратных групп с разными химическими сдвигами можно отнести к группировкам  $\text{BO}_4$  в объеме или вблизи поверхности или с разным катионным окружением. Так, линия с максимумом при  $-1.8$  м.д. для LAZTP-4B-syn (или  $-1.6$  м.д. для LAZTP-4B-bm), по всей видимости, относится к группам  $\text{BO}_4$  на поверхности фосфата. Наличие пика при  $-4.7$  м.д. в спектре образца LAZTP-4B-syn (рис. 4г) может свидетельствовать о встраивании ионов бора в структуру (объем) материала, поскольку сдвиг резонанса  $\text{BO}_4$  в сторону более отрицательных значений может указывать на увеличение числа связей  $\text{B}-\text{O}-\text{Ti}$ .

СЭМ-изображения поверхности образцов, полученных введением добавки оксида бора к прекурсор LAZTP, мало различаются между собой (рис. 5а–5г). Однако стоит отметить, что добавление 4 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению среднего размера зерен от  $0.3$  до  $0.5$  мкм и изменению формы частиц со сферической на кубическую, что может ухудшать их когезию и несколько снижает плотность материала. Микроструктуры образцов, полученных при добавлении  $\text{B}_2\text{O}_3$  к уже готовому LAZTP с помощью механической обработки в шаровой мельнице, представлены значительно более крупными частицами (до  $7-10$  мкм), средний размер которых варьирует от  $0.9$  до  $2.5$  мкм (рис. 5д, 5е). При этом добавка оксида бора способствует уменьшению среднего размера частиц (до  $0.9$  мкм для LAZTP-4B-bm) и увеличению площади контакта границ зерен. Это соответствует повышению плотности данного образца по сравнению с LAZTP-0B-bm и образцами, содержащими меньшие количества  $\text{B}_2\text{O}_3$  (табл. 1). Все это указывает на то, что оксид бора, видимо, располагается вблизи границ раздела, обеспечивая лучшую связанность кристаллитов.

Зависимости общей проводимости от температуры для материалов, полученных при добавлении  $\text{B}_2\text{O}_3$  на стадии синтеза  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , представлены на рис. 6а. На первый взгляд ее изменение происходит достаточно неравномерно. При добавлении 1 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  она слабо меняется. Для 2 мас. % наблюдается повышение проводимости, однако добавление 4 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к ее резкому снижению (рис. 6а). Как показывают данные рентгенофазового анализа, лишь добавка 1 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к изменению параметров решетки. Однако состав  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  является оптимальным с точки зрения проводимости.





**Рис. 5.** Микрофотографии поверхности таблеток LAZTP-0B-syn (а), LAZTP-1B-syn (б), LAZTP-2B-syn (в), LAZTP-4B-syn (г), LAZTP-0B-bm (д) и LAZTP-4B-bm (е).

Поэтому дополнительное внедрение в структуру 1 мас. % бора с генерацией дополнительных ионов лития в междоузлиях не приводит к значимым изменениям. Сопоставление данных РФА и ЯМР на ядрах бора позволяет полагать, что большая часть бора встраивается в структуру  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  и лишь небольшая доля

бора может встраиваться в его поверхностные слои с образованием рентгеноаморфной фазы. Формирование такой композиционной структуры приводит к некоторому росту проводимости за счет лучшего спекания, однако дальнейшее повышение ее содержания вновь снижает проводимость за счет блокирующего эффекта

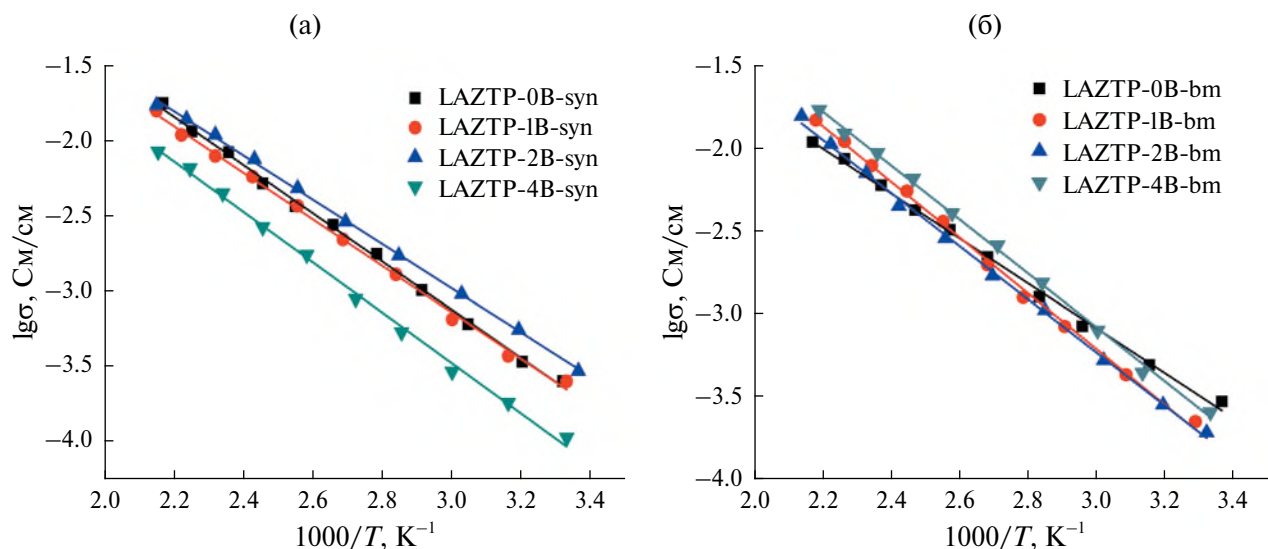


Рис. 6. Зависимости общей проводимости от температуры для материалов LAZTP-*x*B-syn (а) и LAZTP-*x*B-bm (б).

Таблица 2. Общая проводимость при 25°C ( $\sigma_{25}$ ) и энергия активации переноса Li<sup>+</sup> ( $E_a$ ) для материалов на основе Li<sub>1.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> с добавкой B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Образец	$\sigma_{25}$ , См/см	$E_a \pm 1$ , кДж/моль
LAZTP-0B-syn	$2.5 \times 10^{-4}$	31
LAZTP-1B-syn	$2.5 \times 10^{-4}$	30
LAZTP-2B-syn	$2.9 \times 10^{-4}$	28
LAZTP-4B-syn	$1.1 \times 10^{-4}$	32
LAZTP-0B-bm	$2.9 \times 10^{-4}$	26
LAZTP-1B-bm	$1.5 \times 10^{-4}$	32
LAZTP-2B-bm	$1.9 \times 10^{-4}$	31
LAZTP-4B-bm	$2.5 \times 10^{-4}$	32

поверхностной аморфной фазы с более низкой проводимостью [48].

Учитывая вышесказанное, именно введение оксида бора после отжига при 800°C, когда доминирует его внедрение в поверхностные слои, должно давать наиболее благоприятный эффект при низких концентрациях. Однако проводимость всех полученных таким образом образцов при комнатной температуре оказывается ниже, чем LAZTP-0B-bm (рис. 6б, табл. 2). При этом энергия активации проводимости образцов с добавкой B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заметно выше (табл. 2), что, видимо, является следствием блокирующего эффекта поверхностных примесных фаз, включая LiTiPO<sub>3</sub>. При высоких температурах за счет роста энергии активации происходит инверсия композиционного эффекта, и проводимость LAZTP-0B-bm оказывается наименьшей (рис. 6б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние оксида бора (1, 2 и 4 мас. %), введенного на разных этапах синтеза, на свойства Li<sub>1.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> со структурой NASICON. Показано, что при введении B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на стадии синтеза часть ионов B<sup>3+</sup> встраивается в решетку Li<sub>1.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, тогда как избыток допанта локализуется на поверхности с формированием рентгеноаморфных фаз. Максимальной проводимостью ( $2.9 \times 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре) характеризуется образец, содержащий 2 мас. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В отличие от стеклокерамики растворимость бора в керамических фосфатах со структурой NASICON крайне мала. Поскольку состав керамики (Li<sub>1.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) оптимизирован по проводимости, допирование ионами бора не дает заметного эффекта. В то же время наличие аморфных фаз на поверхности частиц Li<sub>1.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> вносит небольшой вклад в увеличение проводимости при малом содержании бора (2 мас. %). С ростом последнего аморфные фазы играют роль блокирующей примеси, что приводит к уменьшению проводимости. Добавка B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к уже готовому Li<sub>1.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> приводит к некоторому уменьшению проводимости образцов с одновременным ростом энергии ее активации. В то же время при введении оксида бора после высокотемпературного отжига, когда он в основном локализуется на границах раздела, наблюдается лишь понижение проводимости Li<sub>1.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность Р.А. Новикову за съемку MAS ЯМР-спектров и помощь в их анализе.



## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-19-00642, <https://rscf.ru/project/23-19-00642/>) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grey C.P., Hall D.S. // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 6279.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>
2. Sang J., Tang B., Pan K. et al. // Acc. Mater. Res. 2023. V. 4. P. 472.  
<https://doi.org/10.1021/accountsmr.2c00229>
3. Janek J., Zeier W.G. // Nat. Energy. 2023. V. 8. P. 230.  
<https://doi.org/10.1038/s41560-023-01208-9>
4. 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>
5. Воропаева Д.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2024. Т. 93. С. RCR5126.  
<https://doi.org/10.59761/RCR5126>
6. Yu T., Yang X., Yang R. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 885. P. 161013.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161013>
7. Méry A., Rousselot S., Lepage D. et al. // Batteries. 2023. V. 9. P. 87.  
<https://doi.org/10.3390/batteries9020087>
8. Stenina I., Novikova S., Voropaeva D., Yaroslavl'tsev A. // Batteries. 2023. V. 9. P. 407.  
<https://doi.org/10.3390/batteries9080407>
9. Zhang Y., Zhan T., Sun Y. et al. // Chem. Sus. Chem. 2024. V. 17. P. e202301284.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.202301284>
10. Новикова С.А., Ярославцев А.Б. // Мембр. Технол. 2024. Т. 14. С. 288.  
<https://doi.org/10.31857/S2218117224040047>
11. Arinicheva Y., Wolff M., Lobe S. et al. // Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage / Ed. Guillon O. Elsevier: Amsterdam, 2020. P. 549.  
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102726-4.00010-7>
12. Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. P. 1185.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2016-1204>
13. Kyono N., Bai F., Nemori H. et al. // Solid State Ionics. 2018. V. 324. P. 114.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.06.016>
14. Rai K., Kundu S. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 23695.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.143>
15. Saffirio S., Falco M., Appetecchi G.B. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. P. 1023.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.014>
16. Nuernberg R.B., Basbus J.F., Lux K.C. et al. // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. P. 4584.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09456>
17. Xu A., Wang R., Yao M. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 2082.  
<https://doi.org/10.3390/nano12122082>
18. Свитанько А.И., Новикова С.А., Стенина И.А. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. С. 295.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14030142>
19. Zhang P., Matsui M., Takeda Y. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 263. P. 27.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.01.004>
20. Kothari D.H., Kanchan D.K. // Ionics. 2015. V. 21. P. 1253.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-014-1287-9>
21. Kahlaoui R., Arbi K., Sobrados I. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1216.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02274>
22. Stenina I., Pyrkova A., Yaroslavl'tsev A. // Batteries. 2023. V. 9. P. 59.  
<https://doi.org/10.3390/batteries9010059>
23. Грищенко Д.Н., Подгорбунский А.Б., Медков М.А. // Журн. неорган. химии. 2024. Т. 69. С. 155.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X24020025>
24. Стенина И.А., Таранченко Е.О., Ильин А.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 69. С. 1683.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23601360>
25. Pershina S.V., Vovkotrub E.G., Antonov B.D. // Solid State Ionics. 2022. V. 383. P. 115990.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115990>
26. Kim Y.-C., Jung K.-N., Lee J.-W., Park M.-S. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 23200.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.101>
27. Kang J., Guo X., Gu R. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 941. P. 168857.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168857>
28. Bai H., Hu J., Li X. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 6558.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.058>
29. Rumpel M., Appold L., Baber J. et al. // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 8157.  
<https://doi.org/10.1039/D2MA00655C>
30. Zhu Y., Zhang Y., Lu L. // J. Power Sources. 2015. V. 290. P. 123.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.170>
31. Das A., Sahu S., Mohapatra M. et al. // Mater. Today Energy. 2022. V. 29. P. 101118.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101118>
32. Jadhav H.S., Kalubarme R.S., Jang S.-Y. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 11723.  
<https://doi.org/10.1039/C4DT01144A>
33. Peng H., Xie H., Goodenough J.B. // J. Power Sources. 2012. V. 197. P. 310.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.046>
34. Ślubowska W., Kwatek K., Jastrzębski C. et al. // Solid State Ionics. 2019. V. 335. P. 129.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.02.022>

35. Yan B., Kang L., Kotobuki M. et al. // J. Solid State Electrochem. 2021. V. 25. P. 527.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04829-2>
36. Clemenceau T., Raj R. // MRS Commun. 2022. V. 12. P. 201.  
<https://doi.org/10.1557/s43579-022-00162-z>
37. Minkiewicz J., Jones G.M., Ghanizadeh S. et al. // Open Ceram. 2023. V. 16. P. 100497.  
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100497>
38. Mariappan C.R., Gellert M., Yada C. et al. // Electrochem. Commun. 2012. V. 14. P. 25.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.022>
39. Jonderian A., McCalla E. // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 2846.  
<https://doi.org/10.1039/D1MA00082A>
40. Kobayashi R., Nakano K., Nakayama M. // Acta Mater. 2022. V. 226. P. 117596.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117596>
41. Stenina I.A., Velikodnyi Y.A., Ketsko V.A. et al. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. 967.  
<https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000041330.84296.2e>
42. Francisco B.E., Stoldt C.R., M'Peko J.-C. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 4741.  
<https://doi.org/10.1021/cm5013872>
43. Barj M., Lucazeau G., Delmas C. // J. Solid State Chem. 1992. V. 100. P. 141.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90164-q](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90164-q)
44. Arbi K., Bucheli W., Jiménez R., Sanz J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1477.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.023>
45. Kahlaoui R., Arbi K., Sobrados I. et al. // Inorg. Chem. 2024. V. 63. P. 7806.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00289>
46. Qiu D., Guerry P., Ahmed I. et al. // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 111. P. 455.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.04.045>
47. Duan J., Yu Y., Sun A. et al. // J. Power Sources. 2020. V. 449. P. 227574.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227574>
48. Yaroslavtsev A.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S249.

## EFFECT OF BORON OXIDE ON THE IONIC CONDUCTIVITY OF THE $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ CERAMICS WITH THE NASICON STRUCTURE

A. B. Pyrkova<sup>a</sup>, I. A. Stenina<sup>a,\*</sup>, A. B. Yaroslavtsev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

Boron oxide is considered as a good dopant for improving the ionic conductivity of solid electrolytes. This effect is usually attributed to the optimization of grain boundary conductivity. In this work, the effect of addition of 1–4 wt. % boron oxide on the ionic conductivity of  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  with the NASICON structure was investigated. The obtained materials were characterized by XRD, SEM, Raman spectroscopy, IR spectroscopy, impedance spectroscopy and MAS  $^{27}\text{Al}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR. It was shown that the introduction of  $\text{B}_2\text{O}_3$  at the stage of synthesis of  $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  leads to the production of materials doped with boron ions. The highest conductivity ( $2.9 \times 10^{-4}$  S/cm) at 25°C is characteristic of the sample with 2 wt. % boron oxide. At the same time, when  $\text{B}_2\text{O}_3$  is added to the already prepared phosphate, it is predominantly localized at the interfaces, leads to the release of  $\text{LiTiPO}_5$  impurity and does not have a significant effect on the conductivity of the prepared samples.

**Keywords:** solid electrolyte, LATP, co-doping, boron oxide, NASICON