

УДК 544.6.018.462.4

## ВЛИЯНИЕ $B_2O_3$ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИКИ $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$

**М. Ю. Галиева<sup>1</sup>, С. В. Першина<sup>2</sup>, С. Г. Власова<sup>3</sup>**

<sup>1,3</sup> Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>1,2</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> dzuba.mari@yandex.ru

**Аннотация.** В работе исследованы твердые электролиты серии  $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_{3-x}B_2O_3$  ( $x = 0..0,20$  мас. %), полученные методом направленной кристаллизации стекла. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа все полученные образцы были однофазными со структурой NASICON с пространственной группой  $R-3c$ . Установлено, что наибольшей литий-ионной проводимостью обладает состав  $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3-0,05B_2O_3$ , которая составляет  $5,06 \cdot 10^{-4}$  См/см при 25 °С.

**Ключевые слова:** возобновляемая энергетика, полностью твердофазные источники тока, твердый электролит, структура NASICON, стекло-керамика

**Благодарности.** Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН; при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области (проект № 20-43-660015).

## IMPACT OF $B_2O_3$ ADDITION ON THE PHASE COMPOSITION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ GLASS-CERAMICS

**M. Yu. Galieva<sup>1</sup>, S. V. Pershina<sup>2</sup>, S. G. Vlasova<sup>3</sup>**

<sup>1,3</sup> Ural Federal University named after the First  
President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

<sup>1,2</sup> Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB of the RAS,  
Ekaterinburg, Russia

<sup>1</sup> dzuba.mari@yandex.ru

**Abstract.** In this work, the solid electrolytes of series  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3-x\text{B}_2\text{O}_3$  ( $x = 0 \dots 0,20$  wt. %), which obtained by glass crystallization, were investigated. According to XRD data, all the samples were single-phase with the NASICON structure (R-3c space group). It was found that the  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3-0,05\text{B}_2\text{O}_3$  composition has the highest lithium-ion conductivity, which is  $5,06 \cdot 10^{-4}$  S/cm at 25 °C.

**Keywords:** renewable energy, all-solid-state battery, solid electrolyte, NASICON structure, glass-ceramics

**Acknowledgments.** This research partially was performed using the equipment of the Shared Access Centre “Composition of compounds” of the Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB of the RAS; was supported by RFBR and Sverdlovsk Oblast (No. 20–43–660015).

Литий-ионные аккумуляторы являются основными источниками энергии для портативной электроники и электромобилей. Решить проблему безопасности, которая возникает при использовании жидких электролитов, можно путем их замены на твердый электролит [1]. Однако использование негорючих твердых электролитов в полностью твердофазных источниках тока лимитирует более низкая литий-ионная проводимость по сравнению с жидкими электролитами и высокое поляризационное сопротивление на границе с электродными материалами [1]. Известно, что твердые электролиты со структурой NASICON на основе  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  имеют высокую электропроводность при частичном замещении ионов  $\text{Ge}^{4+}$  на трехвалентные ионы, в частности  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  [2–4]. Так, проводимость электролита состава  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (сокращенно LAGP) составляет  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  См/см при 25 °C в зависимости от способа синтеза [1–4]. Наибольшая проводимость достигается путем получения электролита стеклокерамическим способом [3; 4]. Дальнейшее увеличение проводимости стеклокерамики LAGP возможно путем введения низкоплавких добавок [5]. В настоящей работе изучено влияние  $\text{B}_2\text{O}_3$  на фазовый состав и электропроводность стеклокерамики LAGP.

Твердые электролиты состава  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3-x\text{B}_2\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$  мас. %) были получены методом направленной кристаллизации стекла. Стекло было получено методом закаливания расплава. Исходными реактивами служили  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (х. ч.),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (х. ч.),  $\text{GeO}_2$  (х. ч.),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ч. д. а.) и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (ч. д. а.). Их в заданных стехиометрических количествах смешивали и медленно нагревали до 500 °C, а затем плавил при 1450 °C в течение 1 ч в платиновом тигле. Расплав закаливали между двумя стальными пластинами на воздухе. Затем об-

разцы в виде плоскопараллельных пластинок отжигали при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  для снятия микронапряжений. Все полученные образцы стекол кристаллизовали в муфельной печи при одинаковых условиях:  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч со скоростью  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Фазовый состав образцов определен с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) в интервале углов  $2\theta$  от  $10$  до  $60^{\circ}$  при комнатной температуре. На рис. 1 показаны рентгенограммы стеклокерамики  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3-x\text{B}_2\text{O}_3$ . Согласно результатам РФА все исследуемые составы являются однофазными с гексагональной структурой с пространственной группой  $R-3c$  ( $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ , JCPDS 80–1924).

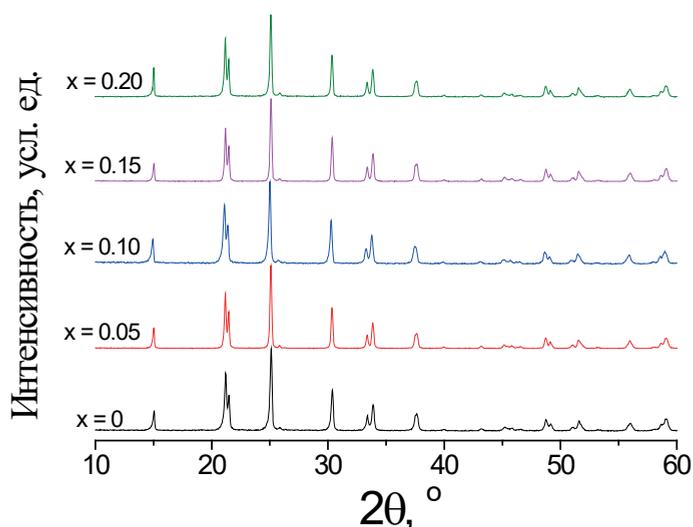


Рис. 1. Рентгенограммы стеклокерамики  $\text{LAGP}-x\text{B}_2\text{O}_3$

Литий-ионная проводимость образцов изучена с помощью электрохимического импеданса в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц в температурном диапазоне  $25\text{...}125\text{ }^{\circ}\text{C}$  на потенциостате P-5X (Ellins, Россия). По обработке спектров импеданса при температурах, выше комнатной, невозможно корректно определить сопротивление объема зерен, поэтому было найдено общее сопротивление образцов и с учетом их геометрии удельная общая проводимость. В исследуемом температурном диапазоне зависимость проводимости от обратной температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Обнаружено, что введение 0,05 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к незначительному увеличению электро-

проводности LAGP в области комнатных температур от  $5,03 \cdot 10^{-4}$  до  $5,06 \cdot 10^{-4}$  См/см, а дальнейшее допирование снижает проводимость. При этом энергия активации проводимости закономерно снижается с ростом содержания добавки от 34,9 ( $x = 0$ ) до 33,5 кДж/моль ( $x = 0,20$ ), что должно оказывать благоприятное влияние на проводимость во всем исследуемом концентрационном диапазоне. Снижение проводимости стеклокерамики при  $x > 0,05$  может быть связано со структурными изменениями, которые необходимо дополнительно исследовать.

### Список источников

1. Recent advancements in Li-ion conductors for all-solid-state li-ion batteries // ACS Energy Lett. 2017. Vol. 2 (12). P. 2734–2751.
2. Li S.-C., Cai J.-Y., Lin Z.-X. Phase relationships and electrical conductivity of  $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Cr}_x\text{P}_3\text{O}_{12}$  systems // Solid State Ionics. 1988. Vol. 28–30, Part 2. P. 1265–1270.
3. Fu J. Effects of  $\text{M}^{3+}$  Ions on the Conductivity of Glasses and Glass-Ceramics in the System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{and La}$ ) // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 83. P. 1004–1006.
4. Glass-ceramics in  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  system: the effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on microstructure, structure and electrical properties / S. V. Pershina [et al.] // J. Alloys and Compounds. 2020. Vol. 835. P. 155281.
5. Influence of  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition on the ionic conductivity of  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  glass ceramics / H. S. Jadhav [et al.] // J. Power Sources. 2013. Vol. 241. P. 502–508.