

УДК 546.824 + 544.6.018.42-16

## ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y(\text{Zr, Ge})_x\text{Ti}_{1,8-x-y}(\text{PO}_4)_3$ : СИНТЕЗ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

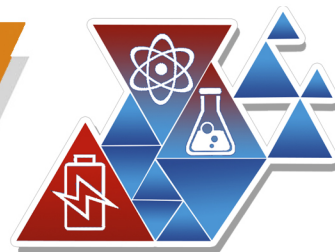
И.А. Стенина\*, А.Б. Пыркова, Е.О. Таранченко, А.Б. Ярославцев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

В последние годы все возрастают потребности человечества в новых источниках энергии, в связи с чем активно развивается альтернативная энергетика, а вместе с ней и системы хранения энергии, среди которых наиболее распространены литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Однако, несмотря на свою популярность, современные коммерческие ЛИА имеют ряд недостатков из-за наличия в их составе жидких органических электролитов, обладающих низкой термической и электрохимической стабильностью. Для преодоления проблем, связанных с безопасностью эксплуатации ЛИА, представляется перспективной замена жидких электролитов на твердые. Одними из известных соединений с высокой литий-ионной проводимостью являются фосфаты на основе  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON. Дополнительно улучшить их проводимость можно путем увеличения концентрации дефектов при гомо- и гетерогенном допировании. В связи с этим целью данной работы являлись синтез и исследование ионной проводимости  $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y(\text{Zr, Ge})_x\text{Ti}_{1,8-x-y}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0-0,2$ ,  $y = 0-0,3$ ) со структурой NASICON.

Твердые электролиты состава  $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y(\text{Zr, Ge})_x\text{Ti}_{1,8-x-y}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0-0,2$ ,  $y = 0-0,3$ ) синтезировали твердофазным и золь-гель методами. Полученные материалы охарактеризованы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ЯМР на ядрах  $^7\text{Li}$  и  $^{31}\text{P}$ , импедансной спектроскопии. Уточнены параметры элементарной ячейки полученных образцов. Кристаллические структуры ряда фосфатов уточнены методом Ритвельда. Разработана и оптимизирована методика получения керамики  $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y(\text{Zr, Ge})_x\text{Ti}_{1,8-x-y}(\text{PO}_4)_3$  с высокой ионной проводимостью. Изучено влияние механической обработки прекурсора перед финальным отжигом в ходе твердофазного синтеза на проводимость получаемых материалов, а также влияние температуры, количества и длительности высокотемпературных отжигов на ионную проводимость керамики. Показано, что при температурах финального отжига меньше  $800^\circ\text{C}$  получаемая керамика характеризуется низкой плотностью. При отжиге реакционной смеси при  $1000^\circ\text{C}$  образуются образцы с небольшим содержанием примесной фазы пирофосфата титана, негативно влияющей на проводимость. Показано, что при использовании твердофазного синтеза удастся получить керамику с повышенной плотностью, характеризующуюся большими значениями ионной проводимости.



Показано, что среди материалов состава  $\text{LiZr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  наибольшей проводимостью характеризуется  $\text{LiZr}_{0,1}\text{Ti}_{1,9}(\text{PO}_4)_3$ , при этом его допирование алюминием приводит к увеличению ионной проводимости почти на порядок. Наибольшую проводимость при комнатной температуре ( $7,9 \cdot 10^{-4}$  См/см) имеет  $\text{Li}_{1,2}\text{Al}_{0,2}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ , полученный твердофазным методом отжигом при  $900^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. В системе  $\text{LiGe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  наибольшей проводимостью характеризуется  $\text{LiGe}_{0,2}\text{Ti}_{1,8}(\text{PO}_4)_3$ , а среди материалов, содопированных германием и алюминием -  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ge}_{0,2}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  ( $2,6 \cdot 10^{-4}$  См/см).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 23-19-00642.*