Получение твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ с высокой ионной проводимостью

Г. Б. Куншина, И. В. Бочарова, В. И. Иваненко

Предложен новый эффективный способ синтеза порошков твердого электролита состава $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ со структурой NASICON с высокой литий-ионной проводимостью. Преимущество способа заключается в использовании жидкофазного прекурсора на основе водорастворимого оксалатного комплекса Ge(IV), при использовании которого химическое взаимодействие в многокомпонентном растворе происходит с получением целевого продукта без образования промежуточных соединений. Это позволяет значительно снизить температуру (до 650 °C) и продолжительность синтеза порошков $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ благодаря лучшей гомогенизации реакционной смеси и упростить проведение технологических операций. Синтезированные порошки $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), совмещенного анализа дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии (ДСК/ТГ), ИК-спектроскопии, химического анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и импедансной спектроскопии. Определены условия получения поликристаллического твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ с максимальной объемной ионной проводимостью на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ См/см при комнатной температуре.

Ключевые слова: литийпроводящие твердые электролиты, синтез, ионная проводимость, сложные фосфаты, электрохимический импеданс

Введение

Сложные фосфаты со структурой NASICON $Li_{1+x}Al_xTi(Ge)_{2-x}(PO_4)_3$ благодаря высокой проводимости по иону Li^+ и стабильности на воздухе используют в твердотельных литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) и в качестве газонепроницаемой мембраны в литий-воздушных аккумуляторах [1 – 4]. Высокая ионная проводимость замещенных сложных фосфатов $Li_{1+x}Al_xTi(Ge)_{2-x}(PO_4)_3$ обусловлена особенностями кристаллической структуры [5].

Важным условием для практического использования твердого электролита является его химическая стабильность в контакте с металлическим литием, который рассматривается как перспективный катодный материал полностью твердотельных ЛИА. Твердые электролиты с широким окном электрохимической стабильности необходимы также для использования в контакте с новыми высоковольтными катодными материалами ($LiCoPO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, Li_2CoPO_4F), интенсивно изучаемыми в последние годы [6, 7]. Отмечена нестабильность титанофосфата лития-алюминия $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ в контакте с металлическим литием из-за восстановления ионов Ti^{4+} в составе твердого электролита [1, 2, 8]. Узкое электрохимическое окно $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, обусловленное способностью Ti^{4+} к восстановлению при 2,4 В относительно Li/Li^+, приводит к ограничению напряжения функционирования и удельной мощности аккумуляторов. Повышенная стабильность $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ по сравнению с $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ в контакте с обратимым литиевым электродом $Li_7Ti_5O_{12}$ установлена в [9]. По мнению авторов [10] керамика состава $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ демонстрирует химическую стабильность по отношению к металлическому литию с электрохимическим окном около 6 В, поскольку не наблюдается изменений в спектре импеданса электрохимической ячейки $Li/Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3/Li$ в течение 2 месяцев. В этой связи представляет практический интерес разработка эффективных методов синтеза $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$.

В настоящее время твердые электролиты состава $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ получают следующими способами: твердофазным синтезом, золь-гель и стекло-

керамическим методами. Широкое распространение получил способ высокотемпературного твердофазного спекания многокомпонентной шихты из исходных реагентов в виде солей и оксидов лития, германия, алюминия и фосфатного соединения. Недостатком известных методов твердофазного синтеза $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ (из оксидов GeO_2 и Al_2O_3 и карбоната лития Li_2CO_3) является продолжительное время многостадийного синтеза при высокой температуре (900 – 950 °C) с измельчением промежуточных продуктов синтеза на шаровой мельнице для активирования реакционных смесей в процессе твердофазного взаимодействия [11, 12]. Продолжительное время спекания при высокой температуре может приводить к потере лития во время процесса, в связи с чем применяют 10 %-й избыток Li_2CO_3 [12]. В твердом электролите $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, синтезированном методом высокотемпературного твердофазного спекания, присутствуют непроводящие фазы исходных веществ (GeO_2) или промежуточных продуктов взаимодействия (GeP_2O_7), что снижает величину ионной проводимости электролита.

Жидкофазный синтез твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ позволяет гомогенизировать смеси на молекулярном уровне, снижать температуру и продолжительность синтеза и тем самым преодолеть недостатки твердофазного спекания. Однако известные золь-гель методы с применением чрезвычайно чувствительных к влаге алкоксидов германия $Ge(OC_2H_5)_4$ и алюминия $Al(OC_4H_9)_3$ являются недостаточно технологичными и требуют использования дорогостоящих реактивов [13 – 15]. Существенным недостатком золь-гель метода является также длительное время получения геля, которое составляет от нескольких часов до нескольких суток. В работе [16] при синтезе $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ золь-гель методом для получения германийсодержащего раствора хлористый германий $GeCl_2$ растворяли в этаноле. Использование водонерастворимого хлорида $GeCl_2$ в виде его раствора в этаноле осложняет реализацию этого способа. Образцы $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ имели невысокую ионную проводимость в интервале $(0,8 – 1,0)\cdot10^{-4}$ См/см из-за присутствия примесных фаз.

При получении $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ стеклокерамическим методом требуется чрезвычайно высокая температура для плавления исходных материалов (1350 – 1450 °C) [17]. Высокая энергоемкость этого метода, потребность в сложных огнеупорных устройствах и трудоемкий размол стекол приводят к высоким ценам на продукт.

Цель настоящей работы — получение твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ с высокой ионной проводимостью эффективным, доступным и высокопроизводительным способом.

Экспериментальная часть

Согласно данным работы [17], максимальная проводимость для $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ достигается при x = 0,5, поэтому нами был выбран указанный состав.

Твердофазный синтез $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$

Синтез твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ осуществляли путем высокотемпературного спекания смеси исходных веществ: Li_2CO_3, GeO_2 (гексагональная модификация), γ-Al_2O_3 х.ч (низкотемпературная модификация) и $(NH_4)_2HPO_4$. Состав шихты рассчитывали в соответствии со стехиометрией твердофазных реакций:

$$0{,}75\,Li_2CO_3 + 1{,}5\,GeO_2 + 3\,(NH_4)_2HPO_4 + \\ + 0{,}25\,Al_2O_3 \rightarrow Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3 + \\ + 6\,NH_3\uparrow + 0{,}75\,CO_2\uparrow + 4{,}5\,H_2O. \quad (1)$$

Стехиометрическую смесь исходных компонентов помещали в муфельную печь МИМП-3П с программным управлением и нагревали со скоростью 10 °C/мин до 260 – 270 °C, при этой температуре происходило вспенивание реакционной смеси с удалением газообразных продуктов. После затвердевания реакционную массу измельчали и прессовали в таблетки, которые отжигали при 650 °C в течение 2 ч. После отжига таблетки вновь измельчали, из полученного порошка прессовали таблетки диаметром 12 мм и толщиной 2 – 3 мм, которые спекали в муфельной печи при 900 – 950 °C в 2 стадии в течение 6 – 9 ч для последующего измерения электрофизических характеристик.

Синтез $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ из раствора-прекурсора

В качестве исходных веществ для синтеза $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ из раствора-прекурсора мы использовали доступные реактивы: $LiNO_3\cdot3\,H_2O$, $Al(NO_3)_3\cdot9\,H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$, $C_6H_8O_7\cdot H_2O$, $H_2C_2O_4\times$ $\times2\,H_2O$. В качестве германийсодержащего компонента готовили водорастворимые комплексы Ge с карбоновыми кислотами. Как известно, GeO_2 растворяется в концентрированном растворе щавелевой или лимонной кислоты с образованием комплексов следующих составов: $H_2[Ge(C_2O_4)_3]$ и $H_5[Ge(C_6H_5O_7)_3]$ [18]. Мы остановили свой выбор на комплексе Ge(IV) со

щавелевой кислотой, поскольку, как показали дальнейшие исследования, полное разложение оксалатов происходило при невысокой температуре. К полученному раствору $H_2[Ge(C_2O_4)_3]$ добавляли при перемешивании в соответствии со стехиометрией водные растворы $LiNO_3 \cdot 3\ H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ и $(NH_4)_2HPO_4$. В результате образовался коллективный прозрачный раствор, содержащий 38 – 40 г/л в пересчете на $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$. В ходе выпаривания раствора при температуре 300 °C густой сиропообразный раствор разлагался с образованием вспененной массы, что обусловлено разложением гидратированных нитратов алюминия и лития, а также гидрофосфата аммония и оксалата германия. Дальнейшее повышение температуры до 400 °C приводило к образованию мелкодисперсного порошка белого цвета. По данным термического анализа аморфного прекурсора $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ практически вся потеря массы за счет термического разложения указанных соединений происходит в интервале до 600 °C. Экзотермический эффект при 607 °C может быть обусловлен процессом кристаллизации целевого продукта [19].

Фазовый состав синтезированных порошков твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ определяли с использованием дифрактометров ДРОН-2 (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор) и XRD-6000 Shimadzu. Съемку проводили в диапазоне углов 10 – 60 2θ. При расшифровке рентгенограмм использовали картотеку базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-2. Идентификацию Al-замещенных образцов осуществляли в соответствии с рефлексами $LiGe_2(PO_4)_3$ (PDF-2 №80-1924). Частичное замещение в структуре $LiGe_2(PO_4)_3$ катионов Ge^{4+} (0,53 Å) на Al^{3+} (0,54 Å) с близкими ионными радиусами приводит к образованию твердых растворов $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ в интервале $0,1 < x < 0,6$ и не изменяет фазового состава получаемых материалов [13]. Содержание Ge, P и Al определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000. Дифференциально-термический анализ осуществляли на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 25 – 1000 °C в атмосфере Ar со скоростью нагрева 10 град/мин. ИК-спектры в области частот 400 – 3800 см$^{-1}$ регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700. Образцы для съемки готовили прессованием таблеток с KBr. Морфологию кристаллитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420. Для изучения проводимости исследовали дисперсию комплексного импеданса образцов в диапазоне частот 10 – 2·10^6 Гц с амплитудой переменного сигнала до 100 мВ импедансметром Z-2000 производства ООО Элинс. Результаты измерений выводили непосредственно на компьютер.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты термического анализа стехиометрической смеси исходных компонентов шихты для синтеза $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ после нагрева при 280 °C. Основная потеря массы (12 %) происходит в интервале до 400 °C, что связано с разложением гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$ с выделением NH_3 и карбоната лития Li_2CO_3 с выделением CO_2. Общая потеря массы составляла 18 %, потери массы при температуре выше 650 °C не происходило. Эндотермический эффект на кривой ДСК при 656 °C может быть связан с процессом плавления образующегося промежуточного продукта (скорее всего, метафосфата лития). В этом случае, вероятно, реализуется один из вариантов твердофазного синтеза, когда за счет плавления одного из компонентов создаются условия, при которых в соответствии с принципом Хедвелла твердое вещество, испытывая превращение, сопровождающееся изменением положения атомов, проходит через намного более реакционноактивное промежуточное состояние, чем исходное и конечное. Эти условия должны способствовать понижению температуры синтеза. Вместе с тем, судя по результатам ДСК, кристаллизация целевого продукта начинается при температуре не менее чем 823 °C.

На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов, полученные после спекания смеси исходных компонентов шихты $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ при различной температуре. По данным рентгенофазового

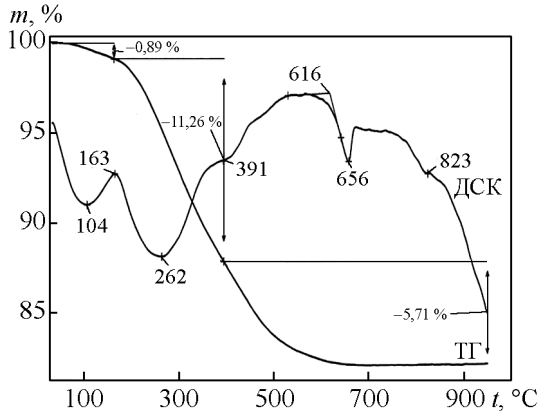

Рис. 1. Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) стехиометрической смеси исходных компонентов шихты для синтеза $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$.

анализа после отжига шихты при 650 °С на дифрактограмме (рис. 2*а*) наряду с основным количеством исходного GeO_2 в результате твердофазного взаимодействия образуются индивидуальные соединения: пирофосфат германия GeP_2O_7 и $LiPO_3$. Образования $LiGe_2(PO_4)_3$ по данным РФА при этих условиях не происходит. Проводящая фаза $LiGe_2(PO_4)_3$ со структурой NASICON формируется только после многочасового 2-х стадийного спекания шихты с промежуточным измельчением при температуре 950 °С (рис. 2*б*). При этом GeO_2 исходной гексагональной модификации (ICDD 36-1463) и высокотемпературной тетрагональной модификации (ICDD 80-1922), которая образуется в результате спекания, тем не менее, присутствует на рентгенограмме образца.

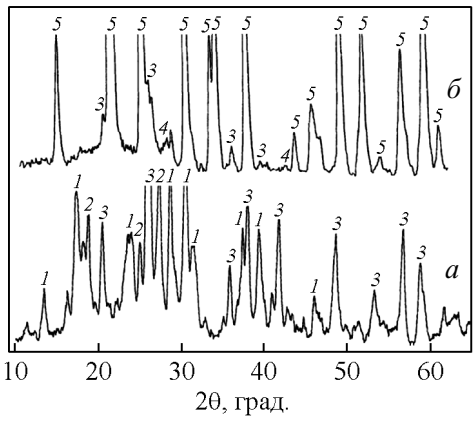

Рис. 2. Дифрактограммы шихты твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ после спекания шихты при температурах: *а* — 650 °С 2 ч, *б* — 950 °С 6 ч. Обозначены рефлексы, принадлежащие фазам: *1* — GeP_2O_7, *2* — $LiPO_3$, *3* — GeO_2 гексагональной модификации, *4* — GeO_2 тетрагональной модификации, *5* — $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$.

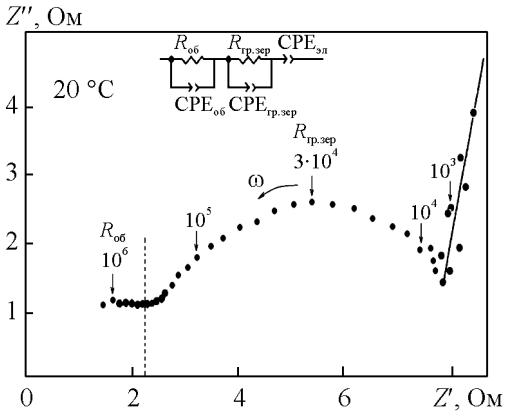

Рис. 3. Спектр импеданса $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, синтезированного методом твердофазных реакций, и эквивалентная электрохимическая схема. Цифрами указана частота в Гц.

Электрофизические измерения были выполнены в экранированной ячейке зажимной конструкции на таблетках $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ диаметром 10 – 12 мм и толщиной 1 – 2 мм с нанесенными графитовыми электродами методом импедансной спектроскопии, в котором импеданс электрохимической ячейки (Z) измеряется как функция от частоты. Преимущества метода импедансной спектроскопии заключаются в том, что он сводится к измерению реакции системы на слабые внешние воздействия (поляризацию переменным током), отклоняющие систему от равновесия, поэтому в процессе измерений не происходит заметного изменения твердого электролита или электродов [20]. Удельную ионную проводимость $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ определяли экстраполяцией годографа импеданса $Z'' = f(Z')$ на ось активных сопротивлений и рассчитывали с учетом геометрических размеров таблетки по формуле:

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi d^2}, \qquad (2)$$

где h — толщина таблетки, d — диаметр таблетки, R — сопротивление таблетки.

На рис. 3 представлен годограф $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, синтезированного методом твердофазного спекания. Типичной формой годографов импеданса поликристаллических твердых электролитов является суперпозиция трех элементов: двух последовательных полуокружностей, соответствующих измерениям импеданса на высоких и средних частотах, и прямой линии (луча) — на низких частотах. Как правило, высокочастотная полуокружность связана с транспортом иона Li^+ внутри объема зерна ($R_{об}$), тогда как полуокружность, соответствующая более низким частотам, отражает вклад межзеренной границы ($R_{гр.зер}$). На графике полуокружность большого диаметра указывает на то, что сопротивление границ зерен является основным вкладом в сопротивление образца $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$. Общая ионная проводимость составляла $\sigma_{total} = 2\cdot10^{-5}$ См/см. Низкое значение σ_{total} обусловлено существенным вкладом зернограничного сопротивления. Причиной может быть агрегация на границах зерен непроводящей фазы GeO_2, которая в незначительном количестве присутствует в образце. Как показывает анализ литературных источников, значение проводимости твердых электролитов $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ находится в интервале $10^{-3} – 10^{-5}$ См/см при комнатной температуре и зависит от способов синтеза. Невысокие значения ионной проводимости, большая продолжительность и трудоемкость многостадийного синтеза $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, не позволяющего получить однофазный образец, являются причиной поисков новых методов синтеза,

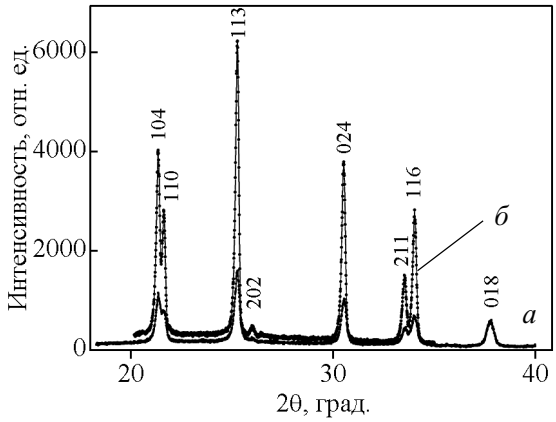

Рис. 4. Рентгенограммы твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, полученные из жидкофазного прекурсора после спекания при температурах, °С: *а* — 650, *б* — 850.

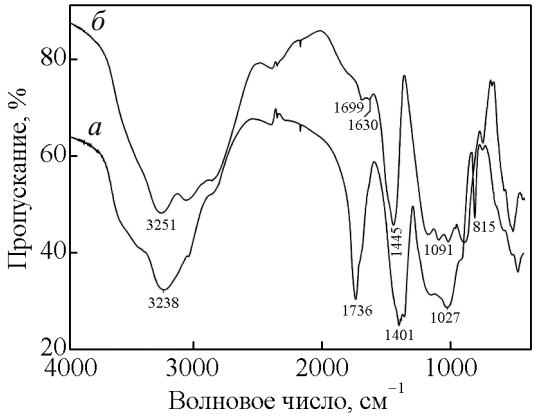

Рис. 5. ИК-спектры аморфного прекурсора $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, полученного из растворов после выпаривания при температурах, °С: *а* — 210, *б* — 280.

обеспечивающих удовлетворительные характеристики твердого электролита.

На рис. 4 представлены рентгенограммы образцов, полученные после спекания жидкофазного прекурсора $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ при разных температурах. После спекания прекурсора при 650 °С в течение 1 ч образуется хорошо окристаллизованная фаза $LiGe_2(PO_4)_3$, не содержащая примесных фаз (рис. 4*а*). Отсутствие на дифрактограмме рефлексов, связанных с кристаллизацией индивидуальных соединений (в отличие от твердофазного синтеза), подтверждает, что при использовании жидкофазного прекурсора химическое взаимодействие в многокомпонентном растворе происходит с получением целевого продукта без образования промежуточных соединений. Дальнейшее повышение температуры спекания не приводило к изменениям на рентгенограмме, лишь незначительно уменьшалась ширина и увеличивалась интенсивность дифракционных пиков в результате повышения кристалличности продукта (рис. 4*б*). Как показал анализ уширений дифракционных максимумов, размер первичных кристаллитов $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ составил 47 нм (после спекания прекурсора при температуре 650 °С) и 93 нм (после спекания при 850 °С в течение 12 ч).

На рис. 5 представлены ИК-спектры аморфного прекурсора $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, полученного из растворов после выпаривания в интервале 210 – 280 °С. На ИК-спектре прекурсора $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ после выпаривания при 210 °С (рис. 5*а*) проявляются интенсивные полосы поглощения при 1736 и 1401 см$^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям оксалат-иона. На ИК-спектре прекурсора $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ после выпаривания при 280 °С (рис. 5*б*) отсутствуют полосы поглощения, характерные для оксалат-иона, что может свидетельствовать о разложении оксалатного комплекса Ge(IV). Преимущество синтеза германофосфата лития-алюминия с использованием жидкофазного прекурсора заключается в том, что GeO_2, образующийся после разложения оксалатного комплекса, присутствует в более активном, аморфном состоянии. Таким образом, способ подготовки исходной шихты посредством жидкофазного прекурсора существенно влияет на механизм последующего твердофазного взаимодействия. В результате перевода всех исходных компонентов в раствор с формированием истинного коллективного раствора последующее твердофазное взаимодействие протекало с образованием целевого продукта $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ при температуре 650 °С в одну стадию без промежуточных соединений. Соответствие химическому составу $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ было подтверждено методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Содержание, в масс. %: Li_2O — 5,8, Al_2O_3 — 5,4, GeO_2 — 36,0, P_2O_5 — 51,9.

На рис. 6 представлены годографы импеданса твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, синтезированного из жидкофазного прекурсора. Зависимости $Z''=f(Z')$ на комплексной плоскости представляют собой две полуокружности, соответствующие измерениям импеданса на высоких и средних частотах, и прямую линию, соответствующую измерениям импеданса на низких частотах. Таблетки монофазного порошка $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ спекали при температуре 850 °С в течение 5 и 12 ч с последующим измерением плотности таблеток и электрохимических характеристик. В результате спекания при 850 °С в течение 5 ч была достигнута плотность

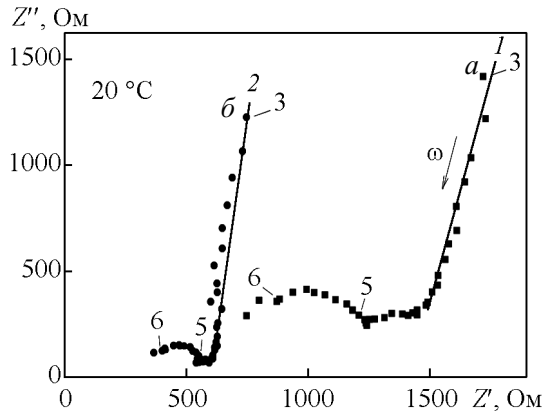

Рис. 6. Годографы импеданса $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, синтезированного из раствора-прекурсора после спекания при температуре 850 °С в течение, ч: *а* — 5, *б* — 12. Цифрами обозначен показатель степени частоты в Гц.

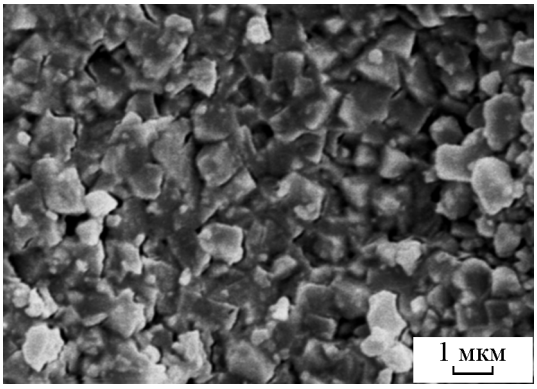

Рис. 7. СЭМ-изображение $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ после спекания при 850 °С в течение 5 ч.

таблетки 85 – 87 % от теоретической. При увеличении продолжительности спекания таблеток до 12 ч их плотность практически не возрастала. Однако на годографах импеданса в этом случае отсутствовала вторая окружность в области средних частот (10^4 – 10^5 Гц), которая характеризует сопротивление границ

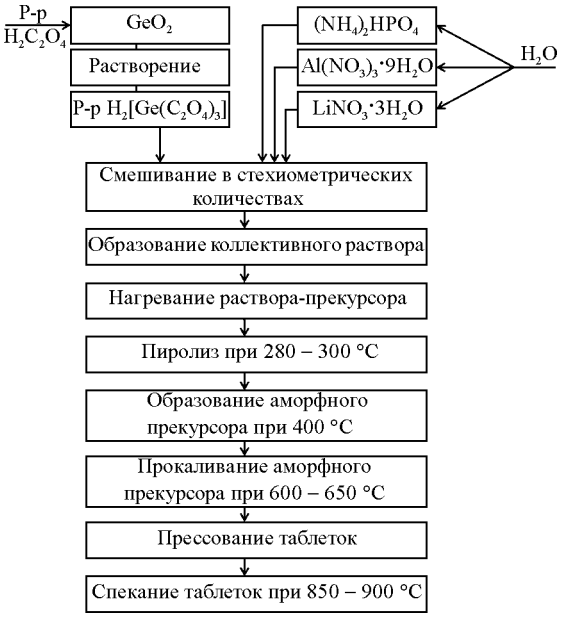

Рис. 8. Схема синтеза $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ из жидкофазного прекурсора.

зерен (рис. 6*б*). Таким образом, было установлено, что на проводимость $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ влияет не только температура спекания, при которой достигается высокая плотность таблеток, но и продолжительность спекания, в результате чего происходит рост зерен кристаллитов. Это, в свою очередь, приводит к снижению зернограничного сопротивления, и, следовательно, повышению общей проводимости электролита. Значительное снижение зернограничного сопротивления может свидетельствовать о росте зерен кристаллитов (подтверждением этому является увеличение в 2 раза размера первичных кристаллитов $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ после спекания при 850 °С). По данным сканирующей электронной микроскопии образец $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ после спекания при 850 °С в течение 5 ч представлял собой материал, состоящий из хорошо сформированных однородных зерен, имеющих форму параллепипедов с отчетли-

Таблица 1

Характеристики $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, синтезированного из жидкофазного прекурсора

Номер образца, [литература]	Условия спекания		Характеристики таблеток				Проводимость, См/см	
	Температура, °С	Время, ч	ρ, г/см^3	h/S	R_{bulk}, Ом	R_{total}, Ом	σ_{bulk}	σ_{total}
1	850	5	2,89 (85%)	0,207	447	950	$4{,}6\cdot10^{-4}$	$2{,}2\cdot10^{-4}$
2	900	5	3,03 (89%)	0,195	400	1200	$4{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}6\cdot10^{-4}$
3	850	11	3,04 (89%)	0,19	350	1100	$5{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}7\cdot10^{-4}$
4	850	12	2,96 (87%)	0,155	150	220	$1\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-4}$
5	850	12	2,90 (85%)	0,113	110	130	$1\cdot10^{-3}$	$8{,}6\cdot10^{-4}$
[15]	850	12					$9{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$

h/S (см$^{-1}$) приводится для расчета удельных характеристик. h — толщина таблетки, см; S — площадь таблетки, см^2; R_{bulk} — объемное сопротивление, Ом; R_{total} — общее сопротивление, Ом; σ_{bulk} —объемная ионная проводимость, σ_{total} — общая ионная проводимость.

выми границами (рис. 7). В этом случае границы зерен служат дополнительными барьерами для миграции подвижных ионов Li^+. При увеличении продолжительности спекания таблеток до 12 ч происходил рост среднего размера зерен от 0,5 до 1 – 2 мкм, границы между отдельными зернами становились размытыми, появлялись участки, состоящие из агломератов частиц.

Разработанная в результате проведенных исследований схема получения $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ из жидкофазного прекурсора показана на рис. 8. Характеристики синтезированного по этой схеме $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ представлены в табл. 1. Как свидетельствует анализ литературы, наиболее высокое значение объемной и общей проводимости $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ при 30 °С составляет $9,5\cdot10^{-4}$ и $1,8\cdot10^{-4}$ См/см, соответственно [15]. Представленные нами результаты свидетельствуют о получении твердого электролита с характеристиками, не уступающими лучшим образцам $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$.

Выводы

Изучен жидкофазный метод синтеза литийпроводящего твердого электролита состава $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ с использованием водорастворимого оксалатного комплекса $[Ge(C_2O_4)_3]^{2-}$. Способ значительно снижает температуру образования и продолжительность синтеза твердого электролита благодаря применению GeO_2 в высокоактивном аморфном состоянии.

Установлено, что однофазный порошкообразный $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, не содержащий непроводящих примесей GeP_2O_7 и GeO_2, образуется после спекания прекурсора при температуре 650 °С. Максимальная объемная ионная проводимость керамики $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, синтезированной из жидкофазного прекурсора, достигала при комнатной температуре значения $1\cdot10^{-3}$ См/см, что значительно превосходит проводимость поликристаллических образцов $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, синтезированных твердофазным методом.

Разработанный способ является простым, эффективным и может использоваться для получения твердого электролита в массовом производстве.

Авторы выражают благодарность Н.Л. Михайловой за проведение термического анализа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ "Ведущие научные школы" № НШ-487.2014.3.

Литература

1. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. Acta Materialia, 2013, v. 61, p. 759 – 770.
2. Ren Y., Chen K., Chen R., Liu T., Zhang Y., Nan C.-W. Oxide Electrolytes for Lithium Batteries. Journal of the American Ceramic Society, 2015, v. 98, no. 12, p. 3603 – 3623.
3. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. Protected anodes for lithium-air batteries. Solid State Ionics, 2011, v. 184, p. 62 – 64.
4. Safanama D., Damiano D., Rao R.P., Adams S. Lithium conducting solid electrolyte $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ membrane for aqueous lithium air battery. Solid State Ionics, 2014, v. 262, pp. 211 – 215.
5. Goodenough J. B., Hong H. Y-P., Kafalas J. A. Fast Na+-ion transport in skeleton structures. Materials Research Bulletin, 1976, v. 11, no. 2, p. 203 – 220.
6. Shi J., Xia Y., Han S., Fang L., Pan M., Xu X., Liu Z. Lithium ion conductive $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ based inorganic-organic composite separator with enhanced thermal stability and excellent electrochemical performances in 5 V lithium ion batteries. Journal of Power Sources, 2015, v. 273, p. 389 – 395.
7. Kobayashi E., Plashnitsa L.S., Doi T., Okada S., Yamaki J. Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes. Electrochemistry Communications, 2010, v. 12, p. 894 – 896.
8. Куншина Г.Б., Кузьмин А.П., Громов О.Г., Прокопец В.Е. Устойчивость литийпроводящей керамики в контакте с электропроводными материалами. Технология минерального сырья и физико-химические исследования продуктов его переработки, Апатиты, 1994, с. 45 – 49.
9. Zhang M., Takahashi K., Imanishi N., Takeda Y., Yamamoto O., Chi B., Pu J., Li J. Preparation and electrochemical properties of $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ synthesized by a sol-gel method. Journal of the Electrochemical Society, 2012, v. 159, no. 7, p. A1114 – A1119.
10. Xu X., Wen Z., Wu X., Yang X., Gu Z. Lithium ion-conducting glass-ceramics of $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3 - xLi_2O$ (x = 0,0 – 0,20) with good electrical and electrochemical properties. Journal of the American Ceramic Society, 2007, v. 90, no. 9, p. 2802 – 2806.
11. Arbi K., Bucheli W., Jimenez R., Sanz J. High lithium ion conducting solid electrolytes based on NASICON $Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(PO_4)_3$ materials (M = Ti, Ge and $0 \le x \le 0.5$). Journal of the European Ceramic Society, 2015, v. 35, iss. 5., p. 1477 – 1484.
12. Feng J.K., Lu L., Lai M.O. Lithium storage capability of lithium ion conductor $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ / Journal of Alloys and Compounds, 2010, v. 501, p. 255 – 258.
13. Cretin M. and Fabry P. Comparative Study of Lithium Ion Conductors in the System $Li_{1+x}Al_xA_{2-x}^{IV}(PO_4)_3$ with A^{IV}=Ti or Ge and $0 \le x \le 0.7$ for use as Li^+ sensitive membranes. Journal of the European Ceramic Society, 1999, v. 19, p. 2931 – 2940.
14. Zhang M., Huang Z., Cheng J., Yamamoto O., Imanishi N., Chi B., Pu J., Li J. Solid state lithium ionic conducting thin

film $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{1.6}(PO_4)_3$ prepared by tape casting. Journal of Alloys and Compounds, 2014, v. 590, p. 147 – 152.
15. Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ solid electrolyte. Ceramics International, 2015, v. 41, p. 8562 – 8567.
16. Kichambare P.D., Howell T. and Rodrigues S. Sol-gel-derived lithium superionic conductor electrolyte for solid-state lithium-oxygen batteries. Energy Technology, 2014, v. 2, iss. 4, p. 391 – 396.
17. Fu J. Fast Li^+ ion conducting glass-ceramics in the system Li_2O – Al_2O_3 – GeO_2 – P_2O_5. Solid State Ionics, 1997, v. 104, p. 191 – 194.
18. Журавлев В.Д., Виноградова-Жаброва А.С., Бамбуров В.Г. Комплексонатный синтез германатов. Доклады Академии наук, 2008, т. 422, № 2, с. 197 – 201.
19. Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Локшин Э.П. Синтез и исследование проводимости твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$. Неорганические материалы, 2016, т. 52, № 3, с. 320 – 326.
20. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. Advanced Materials, 1990, v. 2, no. 3, pp. 132 – 138.
21. Kubanska A., Castro L., Tortet L. et al. Elaboration of controlled size $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ crystallites from glass-ceramics. Solid State Ionics, 2014, v. 266, p. 44 – 50.

References

1. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. Acta Materialia, 2013, vol. 61, pp. 759 – 770.
2. Ren Y., Chen K., Chen R., Liu T., Zhang Y. and Nan C.-W. Oxide electrolytes for lithium batteries. Journal of the American Ceramic Society, 2015, vol. 98, no. 12, pp. 3603 – 3623.
3. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. Protected anodes for lithium-air batteries. Solid State Ionics, 2011, vol. 184, pp. 62 – 64.
4. Safanama D., Damiano D., Rao R.P., Adams S. Lithium conducting solid electrolyte $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ membrane for aqueous lithium air battery. Solid State Ionics, 2014, vol. 262, pp. 211 – 215.
5. Goodenough J.B., Hong H.Y-P., Kafalas J.A. Fast Na+-ion transport in skeleton structures. Materials Research Bulletin, 1976, vol. 11, no. 2. pp. 203 – 220.
6. Shi J., Xia Y., Han S., Fang L., Pan M., Xu X., Liu Z. Lithium ion conductive $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ based inorganic-organic composite separator with enhanced thermal stability and excellent electrochemical performances in 5 V lithium ion batteries. Journal of Power Sources, 2015, vol. 273, pp. 389 – 395.
7. Kobayashi E., Plashnitsa L.S., Doi T., Okada S., Yamaki J. Electrochemical properties of Li symmetric solid-state cell with NASICON-type solid electrolyte and electrodes. Electrochemistry Communications, 2010, vol. 12, pp. 894 – 896.
8. Kunshina G.B., Kuz'min A.P., Gromov O.G., Prokopets V.E. *Ustoichivost litiiprovodjashchei keramiki v kontakte s elektroprovodnymi materialami* [Stability of lithium-ion-conducting ceramics connected with electro-conductive materials]. Technology of mineral raw and physicochemical study of the products of its processing, Apatity, 1994, pp. 45 – 49.
9. Zhang M., Takahashi K., Imanishi N., Takeda Y., Yamamoto O., Chi B., Pu J. and Li J. Preparation and electrochemical properties of $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ synthesized by a sol-gel method. Journal of the Electrochemical Society, 2012, vol. 159, no.7, pp. A1114 – A1119.
10. Xu X., Wen Z., Wu X., Yang X., and Gu Z. Lithium ion-conducting glass-ceramics of $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$-$xLi_2O$ (x = 0.0 – 0.20) with good electrical and electrochemical properties. Journal of the American Ceramic Society, 2007, vol. 90, no. 9, pp. 2802 – 2806.
11. Arbi K., Bucheli W., Jimenez R., Sanz J. High lithium ion conducting solid electrolytes based on NASICON $Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(PO_4)_3$ materials (M = Ti, Ge and $0 \le x \le 0.5$). Journal of the European Ceramic Society, 2015, vol. 35, iss. 5, pp. 1477 – 1484.
12. Feng J.K., Lu L., Lai M.O. Lithium storage capability of lithium ion conductor $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$. Journal of Alloys and Compounds, 2010, vol. 501, pp. 255 – 258.
13. Cretin M. and Fabry P. Comparative study of lithium ion conductors in the system $Li_{1+x}Al_xA_{2-x}{}^{IV}(PO_4)_3$ with A^{IV}=Ti or Ge and 0JxJ0.7 for use as Li^+ sensitive membranes. Journal of the European Ceramic Society, 1999, vol. 19, pp. 2931 – 2940.
14. Zhang M., Huang Z., Cheng J., Yamamoto O., Imanishi N., Chi B., Pu J., Li J. Solid state lithium ionic conducting thin film $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{1.6}(PO_4)_3$ prepared by tape casting. Journal of Alloys and Compounds, 2014, vol. 590, pp. 147 – 152.
15. Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ solid electrolyte. Ceramics International, 2015, vol. 41, pp. 8562 – 8567.
16. Kichambare P.D., Howell T., Rodrigues S. Sol-gel-derived lithium superionic conductor electrolyte for solid-state lithium-oxygen batteries. Energy Technology, 2014, vol. 2, iss. 4, pp. 391 – 396.
17. Fu J. Fast Li^+ ion conducting glass-ceramics in the system Li_2O – Al_2O_3 – GeO_2 – P_2O_5. Solid State Ionics, 1997, vol. 104, pp. 191 – 194.
18 Zhuravlev V.D., Vinogradova-Zhabrova A.S., Bamburov V.G. Germanate synthesis via complexonates. Doklady Chemistry, 2008, vol. 422, no. 1, pp. 220 – 224.
19. Kunshina G.B., Bocharova I.V. and Lokshin E.P. Synthesis and Conductivity Studies of $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ Solid Electrolyte. Inorganic Materials, 2016, vol. 52, no. 3, pp. 279 – 284.
20. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. Advanced Materials, 1990, vol. 2, no. 3, pp. 132 – 138.
21. Kubanska A., Castro L., Tortet L. et al. Elaboration of controlled size $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ crystallites from glass-ceramics. Solid State Ionics, 2014, vol. 266, pp. 44 – 50.

Статья поступила в редакцию 27.04.2016 г.

Куншина Галина Борисовна *— Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (184209, Мурманская обл., Апатиты, Академгородок, д. 26а), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области синтеза и исследования свойств твёрдых электролитов. E-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru.*

Бочарова Ирина Витальевна *— Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (184209, Мурманская обл., Апатиты, Академгородок, д. 26а), инженер, специалист в области синтеза низкотемпературных твёрдых электролитов. E-mail: zorenko_2000@mail.ru.*

Иваненко Владимир Иванович *— Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (184209, Мурманская обл., Апатиты, Академгородок, д. 26а), доктор технических наук, заведующий лабораторией, специалист в области синтеза и исследования свойств неорганических функциональных материалов. E-mail: ivanenko@chemy.kolasc.net.ru.*

Preparation of the $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ solid electrolyte with high ionic conductivity

G. B. Kunshina, I. V. Bocharova, V. I. Ivanenko

There have been offered a new effective method for synthesis of the $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ powdered solid electrolyte of NASICON structure with high lithium-ionic conductivity. The advantage of the method consists in use of liquid-phase precursor based on the water-soluble Ge(IV) oxalate complex. Chemical interaction in a multi-component solution containing a liquid-phase precursor results in a target product without the formation of intermediate compounds. This affords to diminish considerably the synthesis temperature (up to 650°C) and duration while preparation of $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ powders due to a better homogenization of the reaction mixture and also to simplify the technological operations. The synthesized $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ powders have been studied by the XRD, DSC/TG, IR-spectroscopy methods as well as by the chemical analysis, SEM, and impedance spectroscopy. There have been determined the conditions for production of polycrystalline $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ solid electrolyte with the maximum bulk ionic conductivity of $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm at a room temperature.

Keywords: lithium-conducting solid electrolytes, ionic conductivity, synthesis, complex phosphates, electrochemical impedance.

Kunshina Galina *— Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, (184209, Murmansk region, Apatity, Academic town, 26a), Ph.D. (Eng.), senior researcher, specialist in synthesis and study of solid electrolytes. E-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru*

Bocharova Irina *— Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, (184209, Murmansk region, Apatity, Academic town, 26a), engineer, specialist in synthesis of low-temperature solid electrolytes. E-mail: zorenko_2000@mail.ru.*

Ivanenko Vladimir *— Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, (184209, Murmansk region, Apatity, Academic town, 26a), Dr.Sc. (Eng.), head of laboratory, specialist in synthesis and study of inorganic functional materials. E-mail: ivanenko@chemy.kolasc.net.ru.*