

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛОЛ НА ПРОВОДИМОСТЬ СТЕКЛОКЕРАМИКИ



© 2023 г. Е. С. Кузнецова¹, С. В. Першина^{1,*}, Т. А. Кузнецова¹

¹ Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Академическая 20, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: svpershina_86@mail.ru

Поступило в редакцию 1 августа 2023 г.

После доработки 8 сентября 2023 г.

Принято к печати 11 сентября 2023 г.

Получены образцы стеклокерамики системы $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0\text{--}0.1$) путем направленной кристаллизации стекол. Определены температуры стеклования, начала и пика кристаллизации методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Фазовый состав стеклокерамики установлен методом рентгенофазового анализа. Электропроводность изучена с помощью электрохимического импеданса. На основе полученных данных, установлена область гомогенности твердых растворов и выявлены оптимальные условия получения стеклокерамики, допированной SiO_2 . Наибольшей литий-ионной проводимостью при комнатной температуре (4.55×10^{-4} См/см) обладал состав при $x = 0.02$, закристаллизованный при 750°C со скоростью нагрева 3 град/мин в течение 2 ч.

Ключевые слова: полностью твердофазный аккумулятор, стекло, стеклокерамика, структура NASICON, литий-ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0044460X23100116, **EDN:** PMUEWK

Полностью твердофазные литий-ионные аккумуляторы набирают популярность ввиду безопасной эксплуатации и возможности использования высоковольтных электродных материалов [1–3]. Так, за счет своей термической стабильности и относительно высокой электропроводности твердые электролиты способны частично или полностью заменить жидкие электролиты [1, 4]. В качестве оксидных твердых электролитов с относительно высокой электропроводностью в области комнатных температур используются следующие неорганические материалы: гранатового типа, например, $\text{Li}_x\text{La}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Nb}$), перовскитного типа ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$), типа NASICON, в частности $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ или сокращенно LAGP [1, 2, 5]. Интерес к кристаллическим и стеклокерамическим материалам семейства LAGP с NASICON-подобной структурой обусловлен не только высокой ионной проводимостью на уровне

10^{-4} См/см при комнатной температуре, но и химической устойчивостью к металлическому литиевому аноду [6, 7]. В литературе представлены различные способы повышения как химической стабильности LAGP при длительной эксплуатации, так и электропроводности для достижения высокой плотности энергии. В частности, допирование SiO_2 стеклокерамики LAGP приводит к росту электропроводности [8].

Авторы [9] изучили свойства LAGP в зависимости от способа синтеза: спекание порошка и кристаллизация объемного образца стекла. Обнаружено, что стеклокерамика, полученная путем направленной кристаллизации монолитного стекла, имеет более высокую электропроводность, теплопроводность и значения плотности по сравнению с отожженными прессованными образцами при одинаковых условиях термообработки. Авторы [10] установили, что наибольшая проводимость

(2.25×10^{-3} См/см при комнатной температуре) и наименьшая энергия активации проводимости (27.98 кДж/моль) достигается для стеклокерамического образца LAGP, закристаллизованного при 825°C в течение 8 ч. Однако в работе [4] показано, что значения общей литий-ионной проводимости LAGP на уровне 10^{-3} См/см при комнатной температуре, представленные в работах [10–12], являются сильно завышенными из-за некорректной обработки спектров импеданса.

Высокопроводящими представителями со структурой NASICON также являются твердые электролиты на основе титанофосфата лития [1, 13–15]. В частности, стеклокерамика $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ показывает высокую электропроводность в области комнатных температур ($\sim 10^{-3}$ См/см) и обладает хорошей водостойкостью [14], но ее недостатком является электрохимическая нестабильность [15, 16]. Так, при циклировании ячейки, т. е. в процессе эксплуатации твердого электролита в источнике тока, ион Ti^{4+} восстанавливается до Ti^{3+} (около 2.5 В) [15]. Авторы [17] исследовали влияние B_2O_3 на физико-химические свойства стеклокерамического электролита $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.4}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$, полученного разными способами (методом спекания порошка и термообработкой объемных образцов). Показано, что введение 0.05 мас% B_2O_3 оказывает положительное влияние на электропроводность стеклокерамики, но при этом термообработка объемных образцов предпочтительнее. Наибольшая проводимость при комнатной температуре составляла 3.9×10^{-4} См/см при наименьшей энергии активации проводимости 27.4 кДж/моль [17].

Влияние дополнительных стеклообразователей, таких как SiO_2 , который имеет меньшую гигроскопичность и более высокую химическую стабильность по сравнению с P_2O_5 , на ключевые свойства стеклокерамики LAGP сообщались в работе [18]. Изучено влияние SiO_2 на фазовую эволюцию, микроструктуру и электропроводность стеклокерамики LAGP. Стекла с разным содержанием SiO_2 синтезировали, а затем методом направленной кристаллизации объемного стекла получали стеклокерамику двух составов – $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{2.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$ (LAGP1) и $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{2.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LAGP2). Обнаружено, что LAGP1 обладает более высокой проводимостью

при комнатной температуре (2.45×10^{-4} См/см) по сравнению с LAGP2 (8.95×10^{-6} См/см). Однако было исследовано только два состава (LAGP1 и LAGP2) при одинаковых условиях кристаллизации. Ранее нами были изучены электрические свойства стекол системы $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ при варьировании x от 0 до 0.5 и обнаружено положительное влияние добавки оксида кремния на литий-ионную проводимость стекол в данном диапазоне x [19]. Систематических исследований по влиянию частичного замещения ионов P^{5+} на ионы Si^{4+} в LAGP не проводилось.

В настоящей статье представлены результаты подбора оптимальных условий кристаллизации стекол для получения стеклокерамических электролитов серии $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0–0.1$) с наибольшей электропроводностью при варьировании температуры, времени выдержки, а также скорости нагрева.

Величина литий-ионной проводимости стеклокерамики существенным образом зависит от условий кристаллизации базовых стекол, поэтому первоначально были определены характеристические температуры, такие как температура стеклования (T_g), температуры начала (T_c) и пика кристаллизации (T_p) при разных скоростях нагрева методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Обнаружено, что значения характеристических температур увеличиваются при повышении скорости съемки, о чем подробнее описано в работе [19]. При одинаковой скорости съемки увеличение содержания допанта приводит к уменьшению T_g от 523.4 ($x = 0$) до 513.3°C ($x = 0.1$), что связано с замещением связей P–O (589 кДж/моль) [20] на Si–O (452 кДж/моль) [21] с более низкой энтальпией связи. Значение T_p увеличивается с 634.5 до 642.9°C с ростом содержания x от 0 до 0.1. Как видно на рис. 1, термическая стабильность стекол, определяемая как параметр $T_c - T_g$, повышается при введении оксида кремния.

Энергия активации кристаллизации (E_c) стекол по неизотермической модели вычислена согласно уравнению Киссинджера (1).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\left(\frac{E_c}{RT_p}\right) + \text{const}, \quad (1)$$

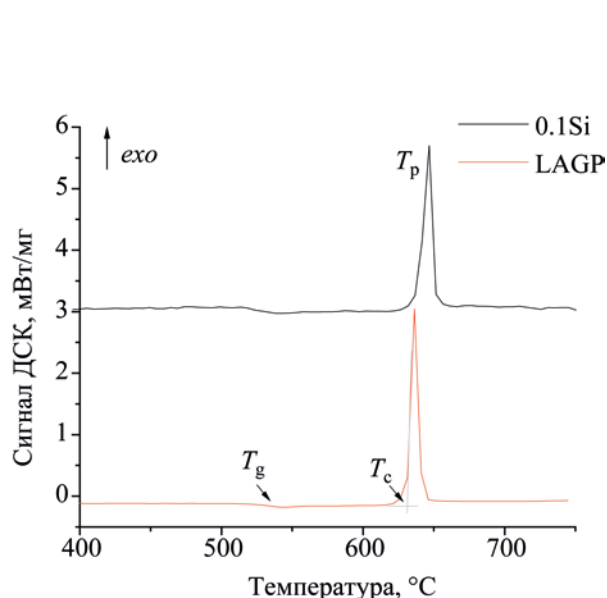


Рис. 1. ДСК-кривые стекла $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (LAGP) и $\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{0.1}\text{P}_{2.9}\text{O}_{12}$ (0.1 Si) при скорости нагрева 10 град/мин.

где T_p – температура пика кристаллизации; R – универсальная газовая постоянная; β – скорость нагрева.

Наклон кривой, построенной согласно уравнению (1), дает значение энергии активации кристаллизации E_c [22]. Установлено, что процесс кристаллизации при введении оксида кремния становится легче за счет значительного уменьшения энергии активации кристаллизации от 400 до 263.5 кДж/моль.

Все образцы стекол были термообработаны при температурах выше T_p для того, чтобы стеклофаза полностью закристаллизовалась. Для установления наличия или отсутствия остаточной стеклофазы в образцах, были сняты ДСК-кривые полученной стеклокерамики до 750°C. Экзотермических пиков кристаллизации не обнаружено, на основании чего, можно судить о полном переходе стеклофазы в кристаллическую. На рис. 2 представлены порошковые дифрактограммы стеклокерамики системы $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. Согласно данным РФА, образцы с содержанием допанта $x \leq 0.1$ являются однофазными. Полученные электролиты индексируются как гексагональная структура с про-

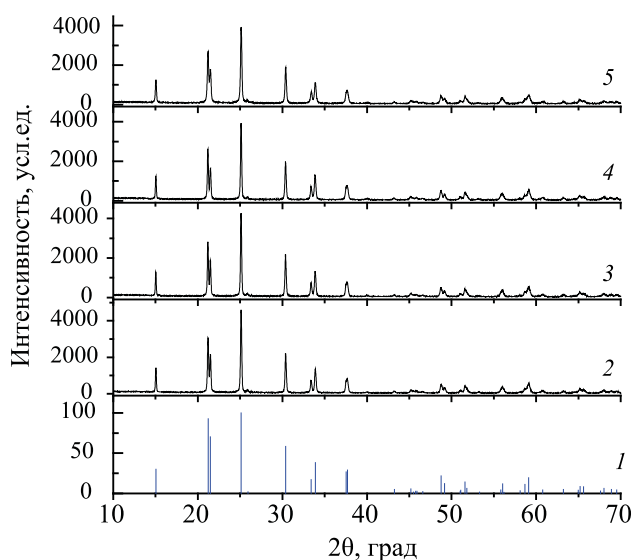


Рис. 2. Штрих-рентгенограмма $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (1) и рентгенограммы стеклокерамики $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, закристаллизованной при 750°C в течение 2 ч, снятые при комнатной температуре при $x = 0$ (2), 0.02 (3), 0.04 (4), 0.1 (5).

странственной группой $R\bar{3}c$. Ионы Al^{3+} (r_i 0.535 Å [6, 23–25]) и Si^{4+} (r_i 0.26 Å [26]) внедряются в структуру NASICON с образованием твердых растворов на основе $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$, частично замещая ионы с близким радиусом Ge^{4+} (r_i 0.53 Å [24, 25]) и P^{5+} (r_i 0.53 Å [26]) соответственно.

На рис. 3 представлены типичные спектры импеданса для полученных образцов при разных температурах съемки. Профили спектров импеданса подобных материалов состоят из двух полуокружностей и луча в низкочастотной области. Первая полуокружность, выходящая из начала координат, соответствует объемному сопротивлению, вторая полуокружность соответствует сопротивлению границ зерен [27], а низкочастотный луч связан с электродной поляризацией, т. е. блокированием ионов Li^+ на металлических электродах, что находит подтверждение в работе [11]. Поскольку металлические электроды из Ga-Ag не являются поставщиком лития, то луч поляризации отчетливо виден на спектрах импеданса. Зачастую невозможно корректно разделить объемное и зернограничное сопротивление по спектрам импеданса проводников семейства NASICON при температу-

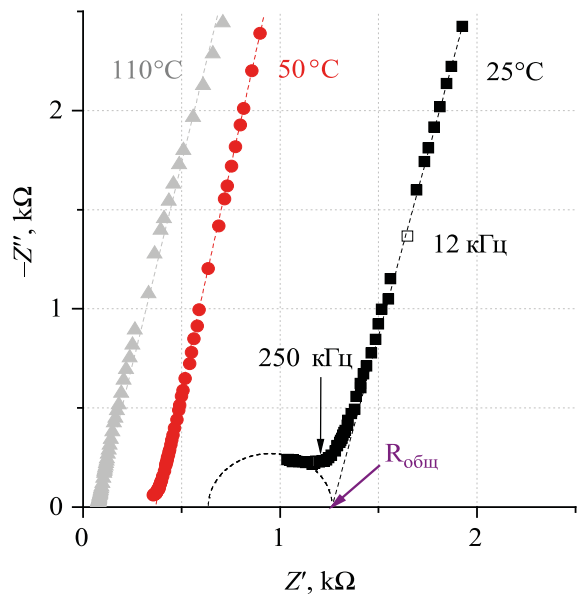


Рис. 3. Спектры импеданса стеклокерамики $\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{0.1}\text{P}_{2.9}\text{O}_{12}$ при разных температурах съемки.

рах выше 25°C, поэтому было определено только общее сопротивление, как показано на рис. 3. Для изучения вклада объема и границ зерен в процесс проводимости подобных материалов проводят измерения в области отрицательных температур [11, 25, 28]. С учетом геометрии образцов была рассчитана удельная электропроводность стеклокерамики при различных температурах и построены температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса (рис. 4). Ранее было установлено, что наибольшая проводимость у недопированной стеклокерамики LAGP наблюдается при условиях кристаллизации: 820°C, 2 ч, 3 град/мин [24, 29], поэтому первоначально была получена серия стеклокерамических образцов с разным содержанием x при аналогичных условиях кристаллизации. Температурные зависимости проводимости стеклокерамики подчиняются уравнению прямой, что указывает на отсутствие фазовых переходов в исследуемом температурном интервале

Таблица 1. Сопоставление общей проводимости при комнатной температуре (σ) и энергии активации проводимости (E_a) стеклокерамики на основе LAGP

Состав	Температура кристаллизации, °C	Скорость нагрева, град/мин	Время выдержки, ч	σ , См/см	E_a , кДж/моль	Ссылка
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	750	—	2	2.7×10^{-4} (25°C)	39.5 ± 1.9	[4]
$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.4}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3 + 0.05 \text{ мас\% B}_2\text{O}_3$	950	—	10	3.9×10^{-4} (20°C)	27.4 ± 0.3	[17]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	820	3	8	3.9×10^{-4} (25°C)	33.5 ± 0.4	[28]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	850	—	8	4.1×10^{-3} (26°C)	29.8	[25]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	850	—	8	6.65×10^{-3} (26°C)	28.2	[25]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{2.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$	750	—	1	2.45×10^{-4}	41.5	[18]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{2.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}$	750	3	2	2.96×10^{-4} (25°C)	34.7 ± 0.4	[18]
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{2.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{12}$	700	—	2	8.95×10^{-6}	46.3	
	700	—	—	3.41×10^{-4} (25°C)	34.8 ± 0.3	
	750	3	2	4.55×10^{-4} (25°C)	33.5 ± 0.5	
	820	—	—	2.83×10^{-4} (25°C)	34.4 ± 0.5	
	—	1	—	3.05×10^{-4} (25°C)	34.1 ± 0.5	
$\text{Li}_{1.52}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{0.02}\text{P}_{2.98}\text{O}_{12}$	750	5	2	3.26×10^{-4} (25°C)	34.9 ± 0.3	
	—	8	—	3.37×10^{-4} (25°C)	34.1 ± 0.6	
	750	3	8	3.08×10^{-4} (25°C)	33.9 ± 0.6	[18]
	—	—	12	3.00×10^{-4} (25°C)	34.1 ± 0.1	

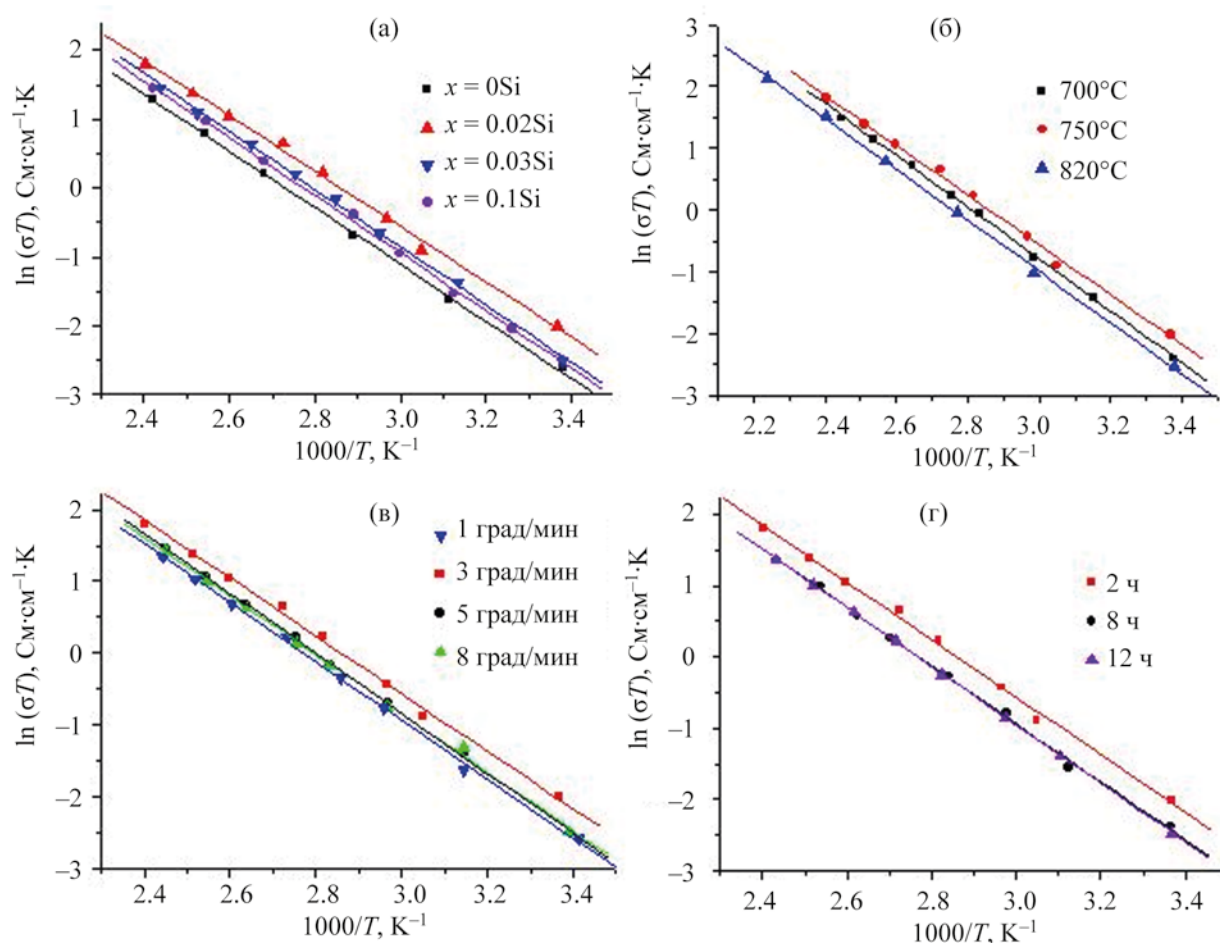


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости стеклокерамики $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ при варьировании содержания допанта (а), стеклокерамики $\text{Li}_{1.52}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{0.02}\text{P}_{2.98}\text{O}_{12}$, закристаллизованной при разных температурах (б), скорости нагрева (в) и времени выдержки (г).

(рис. 4а). Стоит отметить, что электропроводность кремнийсодержащих твердых электролитов выше недопированного LAGP. Сравнение электропроводности составов с разным содержанием оксида кремния показывает, что состав при $x = 0.02$ обладает наибольшей величиной проводимости в исследуемом концентрационном интервале (рис. 4а, табл. 1). После выявления высокопроводящего состава, были определены оптимальные условия кристаллизации для получения электролита с улучшенными функциональными свойствами. Так, стеклокерамика $\text{Li}_{1.52}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{0.02}\text{P}_{2.98}\text{O}_{12}$, закристаллизованная при 750°C в течение 2 ч со скоростью нагрева 3 град/мин показывает литий-ионную проводимость $4.55 \times 10^{-4} \text{ См/см}$

при комнатной температуре по сравнению с $2 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ для недопированного состава LAGP при аналогичных условиях кристаллизации [4]. По углу наклона прямой (б) в координатах $\ln(\sigma T) - 1000/T$ находили энергию активации проводимости (E_a) по формуле (2).

$$E_a = -Rb, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная. Для определения коэффициентов a и b использовали метод наименьших квадратов.

Энергии активации всех исследуемых составов находятся в диапазоне 33–35 кДж/моль (табл. 1), что хорошо согласуется с приведенными в литературе значениями для аналогичных

систем [24, 28]. Стоит отметить, что наименьшее значение E_a (33.5 ± 0.5 кДж/моль) у состава $\text{Li}_{1.52}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{0.02}\text{P}_{2.98}\text{O}_{12}$, обладающего наибольшей проводимостью. В табл. 1 представлены значения проводимости и E_a исследуемой стеклокерамики в сравнении с литературными данными для проводников семейства LAGP. Стоит отметить, что проводимость синтезированной стеклокерамики превышает проводимость керамического электролита одинакового состава, который также является однофазным [30, 31]. Таким образом, модифицированная стеклокерамика обладает приемлемыми величинами литий-ионной проводимости и может быть рекомендована в качестве твердого электролита для полностью твердофазных источников тока.

Таким образом, в ходе исследования определен фазовый состав стеклокерамики и установлено, что образцы с малым содержанием оксида кремния (до $x = 0.1$) являются однофазными. Установлено влияние параметров кристаллизации на литий-ионную проводимость стеклокерамических электролитов $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ со структурой NASICON. Обнаружено, что состав с $x = 0.02$, закристаллизованный при 750°C со скоростью нагрева 3 град/мин и выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч, обладает наибольшими значениями проводимости во всем исследуемом температурном диапазоне с энергией активации проводимости 33.5 ± 0.5 кДж/моль. Проводимость данного состава при комнатной температуре составила 4.55×10^{-4} См/см, что является достаточно высокой для семейства проводников на основе германофосфата-лития. Полученная кремний-допированная стеклокерамика может быть рекомендована в качестве твердого электролита для полностью твердофазных источников тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стеклокерамические образцы серии $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.1$) получены направленной кристаллизацией объемных стекол соответствующих составов. Базовые стекла получены традиционным методом закаливания расплава с последующим отжигом. Исходные реактивы, такие как Li_2CO_3 (>99.4%), Al_2O_3 (>99.9%), GeO_2 (>99.9%), SiO_2 (>99.0%) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\geq 98.0\%$), в необходимых пропорциях

смешивали, затем постепенно нагревали до 500°C , а после плавил в Pt-тигле при 1250°C на воздухе в течение 1 ч. Отжиг образцов проводили при 490°C , т. е. ниже температуры стеклования, которая была определена экспериментально по данным ДСК. Кристаллизацию стекол проводили при разных температурах (700, 750 и 820°C), скоростях нагрева (1, 3, 5 и 8 град/мин) и времени выдержки (2, 8 и 12 ч). Характеристические температуры стекол определены методом ДСК на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в диапазоне температур от 35 до 750°C . Образцы помещали в Pt-тигли с крышками и проводили измерения при разных скоростях съемки (3, 5, 10, 15 и 25 град/мин). Измерительную ячейку продували воздухом со скоростью 20 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus. Для уточнения фазового состава и структуры стеклокерамики использовали метод рентгенофазового анализа, который проводили на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V (RIGAKU, Япония) в медном K_α -излучении (λ 1.5418 Å) в интервале углов $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ с угловой скоростью сканирования 3 град/мин. Электропроводность исследуемых образцов измеряли на переменном токе в двухэлектродной ячейке с серебряными токоотводами в диапазоне частот от 1 МГц до 25 Гц на потенциостате-гальваностате Elins P-5X. Съемку спектров импеданса стеклокерамики осуществляли в диапазоне температур 25– 115°C . Для электрохимических измерений синтезированные образцы были отполированы и покрыты Ga-Ag пастой с обеих сторон.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецова Елена Сергеевна, ORCID: <http://orcid.org/0009-0004-9827-8816>

Першина Светлана Викторовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0345-4978>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-01099) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Q., Deng N., Zhao Y., Gao L., Cheng B., Kang W. // Chem. Eng. J. 2023. Vol. 451. Article no. 138532. doi 10.1016/j.cej.2022.138532
2. Zhang Z., Shao Y., Lotsch B., Hu Y.-S., Li H., Janek J., Nazar L.F., Nan C.-W., Maier J., Armand M., Chen L. // Energy Environ. Sci. 2018. Vol. 11. P. 1945. doi 10.1039/C8EE01053F
3. Sun C., Liu J., Gong Y., Wilkinson D.P., Zhang J. // Nano Energy. 2017. Vol. 33. P. 363. doi 10.1016/j.nanoen.2017.01.028
4. Mariappan C.R., Yada C., Rosciano F., Roling B. // J. Power Sour. 2011. Vol. 196. P. 6456. doi 10.1016/j.jpowsour.2011.03.065
5. Knauth P. // Solid State Ionics. 2009. Vol. 180. P. 14. doi 10.1016/j.ssi.2009.03.022
6. Fu J. // Solid State Ionics. 1997. Vol. 104. P. 191. doi 10.1016/S0167-2738(97)00434-7
7. DeWees R., Wang H. // ChemSusChem. 2019. Vol. 12. P. 3713. doi 10.1002/cssc.201900725
8. Fu J. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. Vol. 80. P. 1901. doi 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03070.x
9. Cui Y., Mahmoud M.M., Rohde M., Ziebert C., Seifert H.J. // Solid State Ionics. 2016. Vol. 289. P. 125. doi 10.1016/j.ssi.2016.03.007
10. Zhu Y., Zhang Y., Lu L. // J. Power Sour. 2015. Vol. 290. P. 123. doi 10.1016/j.jpowsour.2015.04.170
11. Thokchom J.S., Kumar B. // J. Power Sour. 2008. Vol. 185. P. 480. doi 10.1016/j.jpowsour.2008.07.009
12. Thokchom J.S., Kumar B. // J. Power Sour. 2010. Vol. 195. P. 2870. doi 10.1016/j.jpowsour.2009.11.037
13. Xiao W., Wang J., Fan L., Zhang J., Li X. // Energy Stor. Mater. 2019. Vol. 19. P. 379. doi 10.1016/j.ensm.2018.10.012
14. Fu J. // Solid State Ionics. 1997. Vol. 96. P. 195. doi 10.1016/S0167-2738(97)00018-0
15. Hartmann P., Leichtweiss T., Busche M.R., Schneider M., Reich M., Sann J., Adelhelm P., Janek J. // J. Phys. Chem. (C). 2013. Vol. 117. P. 21064. doi 10.1021/jp4051275
16. Imanishi N., Hasegawa S., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O. // J. Power Sour. 2008. Vol. 185. P. 1392. doi 10.1016/j.jpowsour.2008.07.080
17. Saffirio S., Falco M., Appetecchi G.B., Smeacetto F., Gerbaldi C. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. Vol. 42. P. 1023. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.014
18. Das A., Goswami M., Krishnan M. // Ceram. Int. 2018. Vol. 44. N 11. P. 13373. doi 10.1016/j.ceramint.2018.04.172
19. Pershina S.V., Kuznetsov T.A., Vovkotrub E.G., Belyakov S.A., Kuznetsova E.S. // Membranes. 2022. Vol. 12. N 12. P. 1245. doi 10.3390/membranes12121245
20. Kilic G., Ilik E., Mahmoud K.A., El-Agawany F.I., Alomairy S., Rammah Y.S. // Appl. Phys. (A). 2021. Vol. 127. P. 265. doi 10.1007/s00339-021-04409-9
21. Dubois G., Volksen W., Magbitang T., Miller R.D., Gage D.M., Dauskardt R.H. // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. P. 3989. doi 10.1002/adma.200701193
22. Das A., Dixit A., Goswami M., Mythili R., Hajra R.N. // DAE Solid State Physics Symposium. 2017. P. 140022-1. doi 10.1063/1.5029153
23. Сабиров Б.Х. // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 1. С. 194. doi 10.15372/JSC20170125; Sabirov V.K. // J. Struct. Chem. 2017. Vol. 58. P. 183. doi 10.1134/S0022476617010255
24. Pershina S.V., Antonov B.D., Farlenkov A.S., Vovkotrub E.G. // J. Alloys Compd. 2020. Vol. 835. P. 155281. doi 10.1016/j.jallcom.2020.155281
25. Illbeigi M., Fazlali A., Kazazi M., Mohammadi A.H. // Solid State Ionics. 2016. Vol. 289. P. 180. doi 10.1016/j.ssi.2016.03.012
26. Sun Y., Suzuki K., Hori S., Hirayama M., Kanno R. // Chem. Mater. 2017. Vol. 29. P. 5858. doi 10.1021/acs.chemmater.7b00886
27. Kotobuki M., Hanc E., Yan B., Molenda J., Lu L. // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. P. 12616. doi 10.1016/j.ceramint.2017.06.140
28. Thokchom J.S., Kumar B. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90. № 2. P. 462. doi 10.1111/j.1551-2916.2006.01446.x
29. Pershina S.V., Pankratov A.A., Vovkotrub E.G., Antonov B.D. // Ionics. 2019. Vol. 25. P. 4713. doi 10.1007/s11581-019-03021-5
30. Кунишина Г.Б., Бочарова И.В., Иваненко В.И. // Неорг. матер. 2020. Т. 56. № 2. С. 214. doi 10.31857/S0002337X20020086; Kunshina G.B., Bocharova I.V., Ivanenko V.I. // Inorg. Mater. 2020. Vol. 56. N 2. P. 204. doi 10.1134/S0020168520020089
31. Бочарова И.В., Кунишина Г.Б. // Тр. Кольск. научн. центра РАН. Сер. Техн. науки. 2022. Т. 13. № 1. С. 26. doi 10.37614/2949-1215.2022.13.1.004

Effect of Glass Crystallization Parameters on Conductivity of $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ Glass-Ceramics

E. S. Kuznetsova^a, S. V. Pershina^{a,*}, and T. A. Kuznetsova^a

^a *Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620137 Russia*

**e-mail: svpershina_86@mail.ru*

Received August 1, 2023; revised September 8, 2023; accepted September 11, 2023

Glass-ceramic samples of the $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system ($x = 0\text{--}0.1$) were obtained by directional crystallization of glasses. The glass transition, onset and peak temperatures of crystallization were determined using differential scanning calorimetry. The phase composition of glass-ceramics was determined by X-ray phase analysis. Electrical conductivity is studied using electrochemical impedance. Based on the data obtained, the homogeneity region of solid solutions was established and the optimal conditions for producing SiO_2 -doped glass-ceramics were identified. The composition with $x = 0.02$, crystallized at 750°C with a heating rate of 3 deg/min for 2 h, had the highest lithium-ion conductivity at room temperature ($4.55 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$).

Keywords: all-solid-phase battery, glass, glass-ceramic, NASICON structure, lithium-ion conductivity