

Научная статья
УДК 541.135.4
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.012

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ТВЁРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

Ирина Витальевна Бочарова¹, Галина Борисовна Куншина²

^{1,2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

¹i.bocharova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2421-4295>

²g.kunshina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6530-7607>

Аннотация

Получены водорастворимые цитратный и оксалатный комплексы германия (IV). Методами ДСК/ТГ, РФА и ИК-спектроскопии изучено термическое разложение цитратного и оксалатного прекурсоров твёрдого электролита состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) со структурой NASICON. Использование оксалатного прекурсора LAGP обеспечивает образование монофазного продукта при температуре 650 °С с ионной проводимостью на уровне $4,2 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре.

Ключевые слова:

водорастворимые комплексы германия, цитратный прекурсор, оксалатный прекурсор, литийпроводящий твёрдый электролит, ионная проводимость

Благодарности:

авторы выражают благодарность канд. хим. наук Н. С. Цветову за проведение дифференциально-термического анализа образцов.

Финансирование:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Бочарова И. В., Куншина Г. Б. Водорастворимые комплексы германия для синтеза твёрдого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 79–86. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.012.

Original article

WATER-SOLUBLE GERMANIUM COMPLEXES FOR THE SYNTHESIS OF $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ SOLID ELECTROLYTE

Irina V. Bocharova¹, Galina B. Kunshina²

^{1,2}I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia

¹i.bocharova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2421-4295>

²g.kunshina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6530-7607>

Abstract

Water-soluble citrate and oxalate complexes of germanium (IV) were obtained. Thermal decomposition of citrate and oxalate precursors of a solid electrolyte of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) composition with NASICON structure has been studied using DSC/TG, XRD and IR-spectroscopy. The use of the LAGP oxalate precursor ensures the formation of a monophasic product at 650 °C with ionic conductivity at $4,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm at room temperature.

Keywords:

water-soluble germanium complexes, oxalate precursor, citrate precursor, lithium-conducting solid electrolyte, ionic conductivity

Acknowledgments:

the authors express their gratitude to the PhD (Chemistry) N.S. Tsvetov for conducting differential thermal analysis of samples.

Funding:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Bocharova I. V., Kunshina G. B. Water-soluble germanium complexes for the synthesis of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 79–86. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.012.

Твёрдые электролиты считаются ключевыми компонентами полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов [1]. В настоящее время известные жидкофазные (золь-гель и гидротермальный) методы синтеза твёрдого электролита со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ являются недостаточно технологичными, поскольку требуют использования дорогостоящих алкоксидов германия $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и алюминия $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Также существенным недостатком золь-гель методов можно назвать длительное время получения геля, составляющее от нескольких часов до нескольких суток. В этой связи рассматриваются способы с использованием неорганических прекурсоров германия. Известно, что GeO_2 растворяется в концентрированном растворе щавелевой, лимонной и винной кислоты с образованием комплексов следующих составов: $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{H}_5[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]$ и $\text{GeO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ соответственно [2]. И. В. Тананаев изучал систему $\text{GeO}_2\text{--H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$ методами измерения концентрации водородных ионов, электропроводности и растворимости [3]. Было установлено существование комплексного иона $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, в котором германий октаэдрически окружен тремя оксалатными группами.

Цель настоящей работы заключалась в изучении устойчивости водорастворимых оксалатного и цитратного комплексов Ge и применения их для синтеза твёрдого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) с высокой литий-ионной проводимостью.

Экспериментальная часть

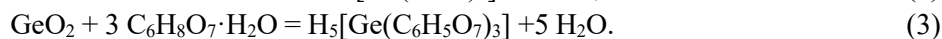
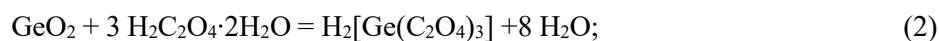
Образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, совмещённого термического анализа ДСК/ТГ, ИК-спектроскопии, измерением ионной проводимости. Фазовый состав определяли с помощью дифрактометра XRD-6000 Shimadzu. Дифференциально-термический анализ осуществляли на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 25–1200 °C со скоростью нагревания 10 град/мин. Инфракрасные спектры в области частот 400–3800 cm^{-1} регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700. Удельную поверхность порошков определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300. Микроструктуру твёрдого электролита LAGP изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе Tescan Amber и цифровом сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420.

Ионную проводимость LAGP изучали методом импедансной спектроскопии в интервале частот $2 \cdot 10^6\text{--}10 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала до 100 мВ [4]. Измерения проводили импедансметром Z-2000 по двухэлектродной схеме в ячейке зажимной конструкции. Образцы готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток, на торцы которых после спекания при температуре 900 °C наносили графитовые электроды. Значение удельной ионной проводимости (σ) рассчитывали с учётом геометрических размеров (измеряли механическим спиральным микрометром с точностью 0,01 мм) по формуле

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi d^2}, \quad (1)$$

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

Оксид германия (IV) существует в виде двух кристаллических модификаций — гексагональной, так называемой «растворимой» ($\alpha\text{-GeO}_2$), и тетрагональной, «нерастворимой» ($\beta\text{-GeO}_2$) [5]. Чтобы исключить применение алкоксидов германия ($\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ или $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), в качестве германийсодержащего компонента готовили водорастворимые оксалатный и цитратный комплексы германия по уравнениям (2–3), соответственно:



Были получены устойчивые оксалатный $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (концентрацией 0,38 моль/л по Ge) и цитратный $\text{H}_5[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]$ (концентрацией 0,47 моль/л по Ge) растворы.

В качестве исходных веществ для синтеза твёрдого электролита LAGP использовали: $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ х. ч., $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ос. ч., $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ч. д. а. Водные растворы нитратов лития, алюминия и гидрофосфата аммония в соответствии со стехиометрией добавляли при перемешивании к цитратному или оксалатному комплексу Ge. Коллективные растворы были устойчивы в обычных условиях в течение нескольких месяцев. При нагревании происходило образование аморфного прекурсора LAGP и последующая кристаллизация целевого продукта.

Результаты и обсуждение

По результатам РФА (рис. 1) было установлено, что после термического разложения оксалатного комплекса Ge при 300 °С образуются кристаллические порошки GeO_2 (ICDD 04-010-4460) белого цвета со средним размером частиц 110 нм (рассчитано по величине удельной поверхности). Из-за повышенной устойчивости термическое разложение прочного цитратного комплекса происходит ступенчато и образование кристаллических порошков GeO_2 светло-серого цвета с размером частиц 1,6 мкм происходит лишь при температуре 700 °С (табл. 1).

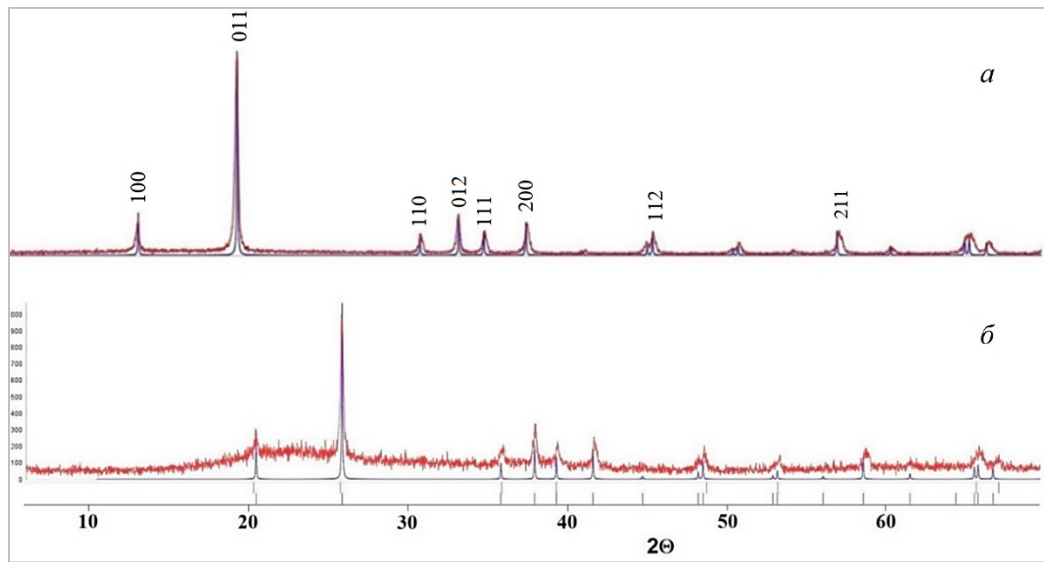


Рис. 1. Дифрактограммы GeO_2 после термического разложения оксалатного (а) и цитратного (б) комплекса Ge

Таблица 1

Дисперсность исходного GeO_2 и после термического разложения комплексов

GeO_2	Температура синтеза, °С	S , м ² /г	d , мкм
ОСТ 48-21-72		0,44	3,2
Из оксалатного комплекса	300	12,63	0,11
Из цитратного комплекса	700	1,06	1,6

Далее методом ДТА были изучены аморфные прекурсоры твёрдого электролита LAGP, содержащие цитратный и оксалатный комплекс Ge. На рис. 2а представлены результаты термического анализа аморфного цитратного прекурсора LAGP, полученного после выпаривания растворов при температуре 300 °С. Основная потеря массы (49 %) происходит в интервале до 700 °С за счёт разложения нитратов лития и алюминия, выгорания остаточного углерода из карбонизированного

продукта и разложения цитратного комплекса германия. Экзотермический пик при температуре 680 °С может свидетельствовать о взаимодействии компонентов прекурсора и трансформации порошков аморфного LAGP в кристаллический материал со структурой NASICON. Общая потеря веса соответствовала 52 %; выше 750 °С потери массы не наблюдалось вплоть до температуры плавления керамики при 1114 °С. Таким образом, результаты термического анализа показывают, что минимальная температура, необходимая для образования LAGP из цитратного прекурсора, составляет ≥ 700 °С, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа и согласуется с данными, полученными авторами [6].

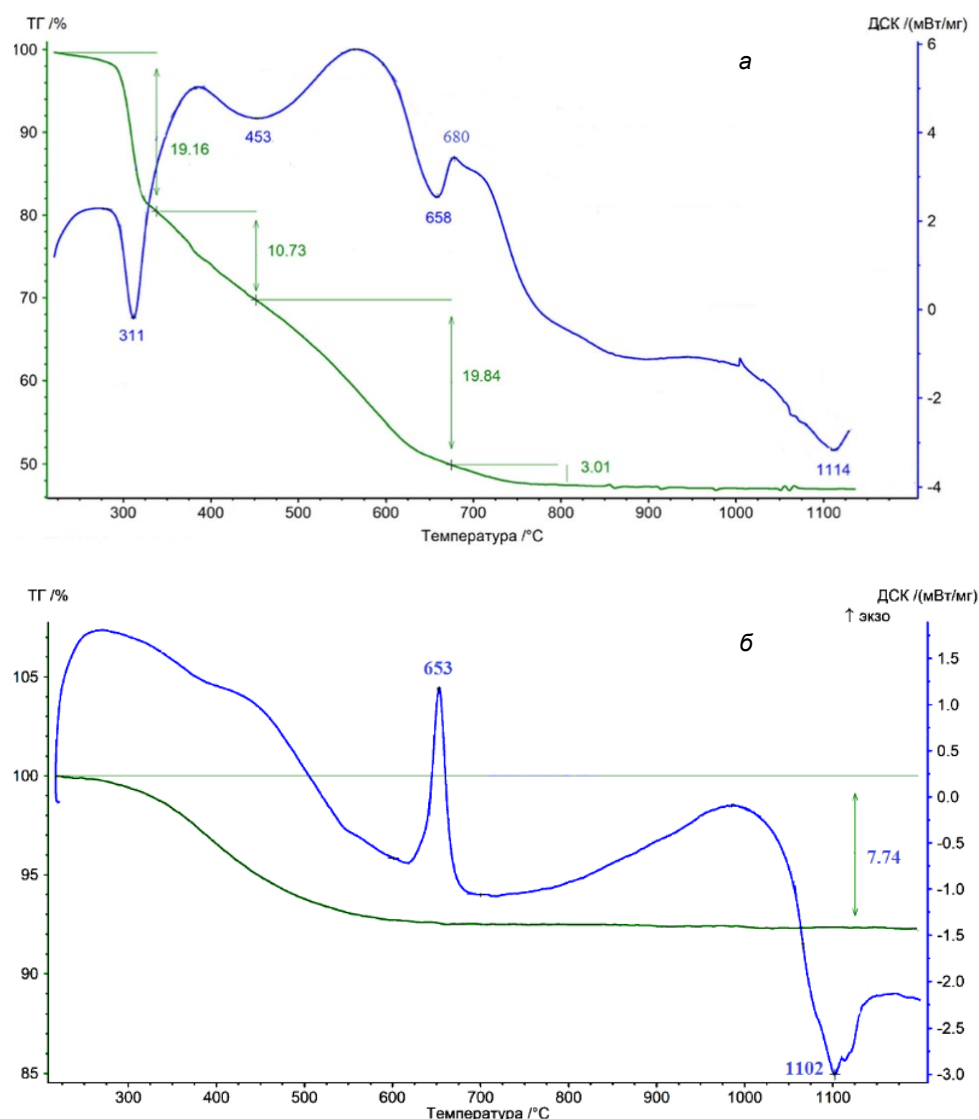


Рис. 2. Термограммы аморфного цитратного (а) и оксалатного (б) прекурсора LAGP

По данным РФА, после спекания порошка при температуре 700 °С в течение 1 ч в образцах присутствует примесь GeP_2O_7 (ICDD 82-0829) и AlPO_4 (ICDD 72-1161). Однофазный LAGP (ICDD 80-1924), не содержащий непроводящих примесных фаз, образуется после спекания при температуре 800 °С в течение 1 ч [7]. Также высокая температура (800 °С в течение 4 ч) требовалась для получения LAGP из суспензии-прекурсора, содержащей глюкозу [8]

На ИК-спектрах цитратного прекурсора LAGP, полученного после нагревания цитратных растворов при температуре (300, 400 и 700 °С) и прокалённого при 300 °С, в области поглощения карбонильной группы лимонной кислоты исчезает полоса поглощения при 1753 см⁻¹ и менее яркой становится полоса 1704 см⁻¹, её интенсивность снижается при температуре 400 °С, а при 700 °С исчезает полностью, что может свидетельствовать о полном разложении цитратного комплекса германия.

Результаты термического анализа аморфного оксалатного прекурсора LAGP, полученного после выпаривания при 300 °С, представлены на рис. 2б. Потеря массы за счёт термического разложения оксалатов и нитратов, происходившая в температурном интервале до 500 °С, была незначительной и составляла всего 7,7 %. Потери массы при температуре выше 500 °С не наблюдалось. Узкий экзотермический пик при 653 °С является результатом кристаллизации. Температура плавления LAGP, определённая по эндотермическому пику на кривой ДСК, составляет 1102 °С, что согласуется с известными данными. Таким образом, следует ожидать, что кристаллический электролит может быть получен спеканием прекурсора при температуре 650 °С, что было подтверждено РФА [9].

На ИК-спектре прекурсора LAGP интенсивные полосы поглощения при 1736 и 1401 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям оксалат-иона, отсутствовали после термической обработки при 300 °С, что может свидетельствовать о разложении оксалатного комплекса германия с образованием GeO₂ в реакционно-активном состоянии при невысокой температуре. На этом основании способ синтеза LAGP из оксалатного прекурсора является предпочтительным [10].

Для измерения ионной проводимости из монофазного порошка LAGP прессовали таблетки усилием 100 МПа и спекали их в муфельной печи МИМП-3П в течение 5 ч при температуре 900 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Было установлено, что в этих условиях достигается максимальная плотность таблеток (рис. 3а). SEM-изображения образцов, полученные с помощью детектора вторичных электронов, демонстрируют, что микроструктура керамики LAGP однородна и состоит в основном из зёрен размером до 1 мкм с элементами огранки, присущими ромбоэдрической сингонии, пространственная группа R $\bar{3}$ c (рис. 3б).

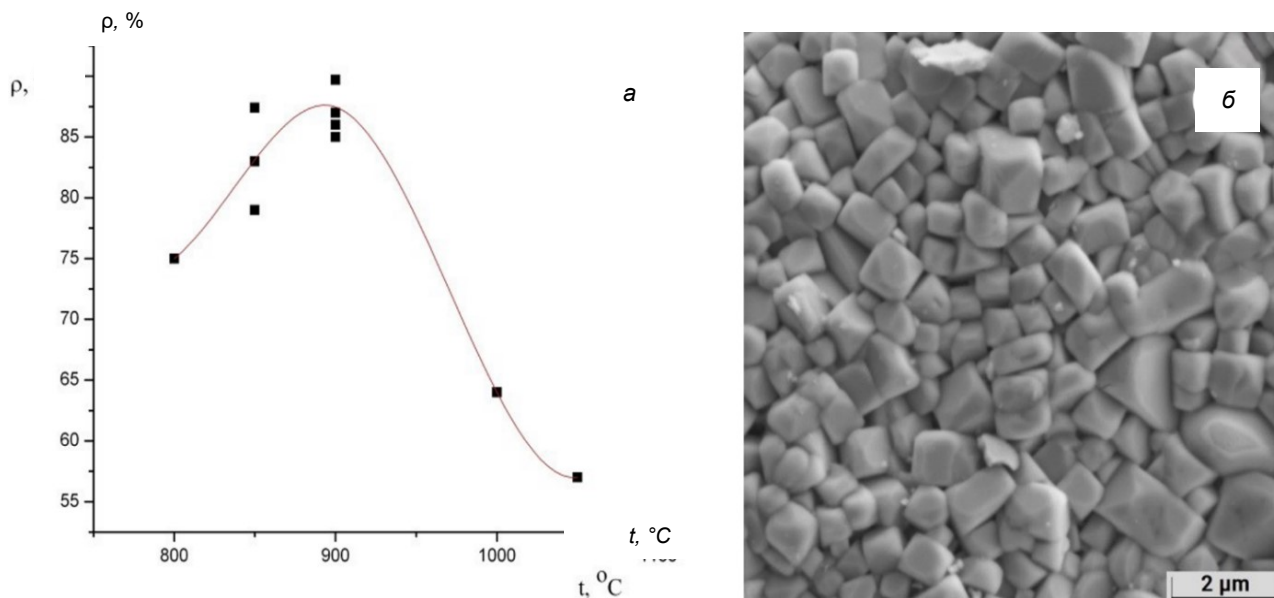


Рис. 3. Зависимость плотности таблеток LAGP от температуры спекания (а), SEM-изображение таблетки LAGP с помощью детектора вторичных электронов (б)

Спектры электрохимического импеданса LAGP, синтезированного из оксалатного (а) и цитратного (б) прекурсора при комнатной температуре, показаны на рис. 4. Активные сопротивления определяли графически по точкам пересечения дуг полуокружностей с осью абсцисс и рассчитывали

общую ионную проводимость по формуле (1). Вид годографов качественно подобен. Спектр импеданса может быть смоделирован эквивалентной схемой, состоящей из двух последовательно соединённых (R , C) контуров, один из которых связан с объёмом зёрен (R_1 , C_1), а другой — с границей зёрен (R_2 , C_2). Появление на годографе низкочастотного луча при использовании блокирующих электродов служит подтверждением того, что проводимость LAGP является ионной по своей природе.

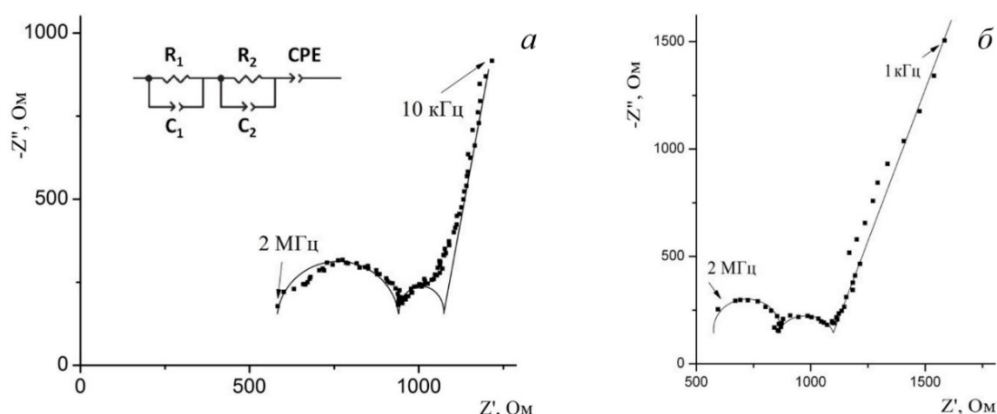


Рис. 4. Спектры электрохимического импеданса таблетки LAGP, синтезированной из оксалатного (а) и цитратного (б) прекурсора

Как следует из анализа литературных источников [11–15], значения ионной проводимости $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,5$), синтезированного золь-гель методами с использованием алкоксидов Ge, находятся в интервале $1,8\text{--}4,18 \cdot 10^{-4}$ См/см, то есть значения проводимости LAGP, синтезированного нами из оксалатного или цитратного прекурсоров, находятся в указанном интервале (табл. 2), что делает твёрдый электролит перспективным для практического применения в качестве материала для ЛИА.

Таблица 2

Жидкофазные методы синтеза и ионная проводимость LAGP

Метод синтеза	Прекурсор	σ , См/см	Литературный источник
Золь-гель	$\text{Ge}(\text{OH})_4$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	[5]
Золь-гель	$\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	[11]
Золь-гель	$\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	[12]
Золь-гель	$\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	[13]
Золь-гель	$\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	[14]
Золь-гель + горячее прессование	$\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	[15]
Из оксалатного прекурсора	$\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	Настоящая статья
Из цитратного прекурсора	$\text{H}_5[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	Настоящая статья

Заключение

Синтезированы водорастворимые оксалатный и цитратный комплексы германия. Последующее разложение оксалатного комплекса германия при температуре 300 °С приводит к получению кристаллических порошков GeO субмикронного размера. Использование оксалатного прекурсора твёрдого электролита LAGP обеспечивает образование монофазного продукта при температуре 650 °С. Ионная проводимость LAGP, синтезированного из оксалатного прекурсора, составила $4,2 \cdot 10^{-4}$ См/см, что коррелирует с литературными данными.

Список источников

1. Solid Electrolytes Based on NASICON-Structured Phosphates for Lithium Metal Batteries / I. Stenina [et al.] // *Batteries*. 2023. Vol. 9. P. 407.
2. Журавлев В. Д., Виноградова-Жаброва А. С., Бамбуров В. Г. Комплексонатный синтез германатов // *ДАН*. 2008. Т. 422, № 2. С. 197–201.
3. Тананаев И. В., Авдеевская К. А. Исследование взаимодействия в системе $\text{GeO}_2\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °С // *Журнал неорганической химии*. 1958. Т. 3, № 9. С. 2172–2177.
4. Deivanayagam R., Shahbazian-Yassar R. Electrochemical Methods and Protocols for Characterization of Ceramic and Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries // *Batteries & Supercaps*. 2021. Vol. 4, Issue 4. P. 596–606.
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов: учеб. пособие для вузов / под ред. К. А. Большакова. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1976. Ч. 2. 360 с.
6. Preparation and ionic conduction of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte using inorganic germanium as precursor / Z. Sun [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39, Issues 2–3. P. 402–408.
7. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Ivanenko V. I. Production of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ionic conductor from liquid-phase precursors // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. Vol. 1347. P. 012113.
8. Facile synthesis and performance of NASICON $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ electrolytes for all solid state lithium-ion battery / E. Zhao [et al.] // *Solid State Ionics*. 2020. Vol. 356. P. 115454.
9. Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Локшин Э. П. Синтез и исследование проводимости твёрдого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52, № 3. С. 320–326.
10. Пат. 2583762 РФ, МПК H01M 10/056 (2010.01). Способ получения порошкообразного твёрдого электролита с высокой проводимостью по иону лития / Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Локшин Э. П.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2015114901/07; заявл. 20.04.15; опубл. 10.05.16, Бюл. № 13.
11. Cretin M., Fabry P. Comparative Study of Lithium Ion Conductors in the System $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ with $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ti}$ or Ge and $0 \leq x \leq 0,7$ for Use as Li^+ Sensitive Membranes // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 19. P. 2931–2940.
12. Liu Y., Chen J., Gao J. Preparation and chemical compatibility of lithium aluminum germanium phosphate solid electrolyte // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 318. P. 27–34.
13. Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte // *Ceram. International*. 2015. Vol. 41. P. 8562–8567.
14. The Stone Age Revisited: Building a Monolithic Inorganic Lithium-Ion Battery / G. Delaizir [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 2140–2147.
15. Highly conductive lithium aluminum germanium phosphate solid electrolyte prepared by sol-gel method and hot-pressing / Y. Zhu [et al.] // *Solid State Ionics*. 2020. Vol. 350. P. 115320.

References

1. Stenina I., Novikova S., Voropaeva D., Yaroslavl'tsev A. Solid Electrolytes Based on NASICON-Structured Phosphates for Lithium Metal Batteries. *Batterie*, 2023, Vol. 9, pp. 407.
2. Zhuravlev V. D., Vinogradova-Zhabrova A. S., Bamburov V. G. Kompleksonatnyj sintez germanatov [Germanate synthesis via complexonates]. *Doklady Akademii nauk* [Reports of the Academy of Sciences], 2008, Vol. 422, No. 1, pp. 220–224. (In Russ.).
3. Tananaev I. V., Avduevskaya K. A. Issledovanie vzaimodejstviya v sisteme $\text{GeO}_2\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ pri 25 °C [Investigation of interaction in the $\text{GeO}_2\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 °C]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 1958, Vol. 3, No. 9, pp. 2172–2177. (In Russ.).
4. Deivanayagam R., Shahbazian-Yassar R. Electrochemical Methods and Protocols for Characterization of Ceramic and Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries. *Batteries & Supercaps*, 2021, Vol. 4, Issue 4, pp. 596–606.
5. Shahno I. V., Shevcova Z. N., Fedorov P. I., Korovin S. S. *Himija i tehnologija redkih i rassejannyh jelementov* [Chemistry and technology of rare and scattered elements]. Moskva, 1976, part 2, 360 p.

6. Sun Z., Liu L., Lu Y., Shi G., Li J., Ma L., Zhao J., An H. Preparation and ionic conduction of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte using inorganic germanium as precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, Vol. 39, Issues 2–3, pp. 402–408.
7. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Ivanenko V. I. Production of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ionic conductor from liquid-phase precursors. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, Vol. 1347, pp. 012113.
8. Zhao E., Guo Y., Xin Y., Xu G. Facile synthesis and performance of NASICON $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ electrolytes for all solid state lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2020, Vol. 356, pp. 115454.
9. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. Sintez i issledovanie provodimosti tvordogo elektrolita $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [Synthesis and conductivity studies of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 3, pp. 279–284. (In Russ.).
10. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. *Sposob polucheniya poroshkoobraznogo tverdogo elektrolita s vysokoj provodimost'yu po ionu litiya*. Patent RF No. 2583762 [Method for obtaining a powdered solid electrolyte with high lithium ion conductivity. Patent RF No. 2583762], 2016, No. 2015114901/07; zayavl. 20.04.15; opubl. 10.05.16, Byul. No. 13.
11. Cretin M., Fabry P. Comparative Study of Lithium Ion Conductors in the System $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ with $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ti}$ or Ge and $0 \leq x \leq 0,7$ for Use as Li^+ Sensitive Membranes. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, Vol. 19, pp. 2931–2940.
12. Liu Y., Chen J., Gao J. Preparation and chemical compatibility of lithium aluminum germanium phosphate solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 2018, Vol. 318, pp. 27–34.
13. Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte. *Ceramics International*, 2015, Vol. 41, pp. 8562–8567.
14. Delaizir G., Viallet V., Aboulaich A., Bouchet R., Tortet L., Seznec V., Morcrette M., Tarascon J.-M., Rozier P., Dollé M. The Stone Age Revisited: Building a Monolithic Inorganic Lithium-Ion Battery. *Advanced Functional Materials*, 2012, Vol. 22, pp. 2140–2147.
15. Zhu Y., Wu T., Sun J., Kotobuki M. Highly conductive lithium aluminum germanium phosphate solid electrolyte prepared by sol-gel method and hot-pressing. *Solid State Ionics*, 2020, Vol. 350, pp. 115320.

Сведения об авторах

И. В. Бочарова — младший научный сотрудник;

Г. Б. Куншина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

I. V. Bocharova — Junior Researcher;

G. B. Kunshina — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.