

Научная статья
УДК 541.135.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.001

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Галина Борисовна Куншина¹, Ирина Витальевна Бочарова², Евгений Константинович Папынов³

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

³*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

¹*g.kunshina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6530-7607>*

²*i.bocharova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2421-4295>*

³*papynov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1185-7718>*

Аннотация

В настоящее время в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук разработаны новые эффективные способы синтеза неорганических твердых электролитов с высокой литий-ионной проводимостью при комнатной температуре. Это твердые электролиты состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) и $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) со структурой NASICON и со структурой граната состава $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) с широким окном электрохимической стабильности. Способы синтеза легко масштабируются, не требуют сложного технологического оборудования и защищены патентами РФ. Приводятся результаты физико-химического, термического и электрохимического исследований синтезированных материалов современными методами. Изучена морфология и микроструктура методом сканирующей электронной микроскопии. Значения удельной ионной проводимости LATP, LAGP и LLZ при комнатной температуре, измеренные методом импедансной спектроскопии, находились в интервале 10^{-3} – 10^{-4} См/см, что соответствует максимальным значениям для твердых электролитов указанного состава. Изучена температурная зависимость ионной проводимости в интервале 25–200 °С и определена энергия активации проводимости (0,28–0,42 эВ). По электрохимическим характеристикам синтезированные твердые электролиты являются перспективными материалами для твердотельных литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова:

твердые электролиты, синтез, ионная проводимость, искровое плазменное спекание, электрохимический импеданс

Благодарности:

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 Российской академии наук № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Папынов Е. К. Перспективные неорганические твердые электролиты с литий-ионной проводимостью // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.001

Original article

PROMISING INORGANIC SOLID ELECTROLYTES WITH LITHIUM-ION CONDUCTIVITY

Galina B. Kunshina¹, Irina V. Bocharova², Evgeniy K. Papynov³

^{1, 2}*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, Apatity, Russia*

³*Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia*

¹*g.kunshina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6530-7607>*

²*i.bocharova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2421-4295>*

³*papynov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1185-7718>*

Abstract

New effective methods for the synthesis of inorganic solid electrolytes with high lithium-ion conductivity at room temperature have been developed at ICTREMRM KSC RAS. These are solid electrolytes of the composition $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) and $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) with a NASICON structure and with a garnet structure of the composition $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) with a wide window of electrochemical stability. Synthesis methods are easily scaled, do not require complex technological equipment and are protected by patents of the RF. The report presents the results of physico-chemical, thermal and electrochemical studies of synthesized materials by modern

methods. Morphology and microstructure were studied by scanning electron microscopy. The values of the specific ionic conductivity for LATP, LAGP and LLZ at room temperature, measured by impedance spectroscopy, were in the range of 10^{-3} – 10^{-4} S/cm, which corresponds to the maximum values for solid electrolytes of the specified composition. The temperature dependence of the ionic conductivity in the range of 25–200°C was studied and the activation energy of the conductivity (0.28–0.42 eV). Based on electrochemical characteristics, synthesized solid electrolytes are promising materials for all solid-state lithium-ion batteries.

Keywords:

solid electrolytes, synthesis, ionic conductivity, spark plasma sintering, electrochemical impedance

Acknowledgments:

the article was supported from the federal budget on the topic of state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2022-0015.

For citation:

Kunshina G. B., Bocharova I. V., Papynov E. K. Promising inorganic solid electrolytes with lithium-ion conductivity // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.001

В последнее десятилетие интенсивно изучаются неорганические твердые электролиты с высокой проводимостью по иону Li^+ с целью использования их в качестве мембран, композитных электродов и электролитов в твердотельных электрохимических устройствах и суперконденсаторах [1, 2]. Твердые электролиты обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкими и полимерными материалами, так как характеризуются высокой механической прочностью, химической и термической устойчивостью. Использование твердых электролитов может существенно повысить безопасность литий-ионных аккумуляторов [3]. Перспективными с точки зрения величины ионной проводимости и стабильности считаются замещенные титанофосфаты и германофосфаты лития, твердые растворы на основе титанатов лития и лантана со структурой перовскита и представители нового семейства литийпроводящих твердых электролитов со структурой граната состава $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [4]. В настоящее время наблюдаются непрерывный рост числа публикаций о твердом электролите $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с момента его открытия в 2007 г. [5] и бимодальное распределение сообщений о твердом электролите $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [6, 7], связанное с возобновившимся интересом в результате постепенного решения проблем совместимости путем создания композитных электродов (рис. 1).

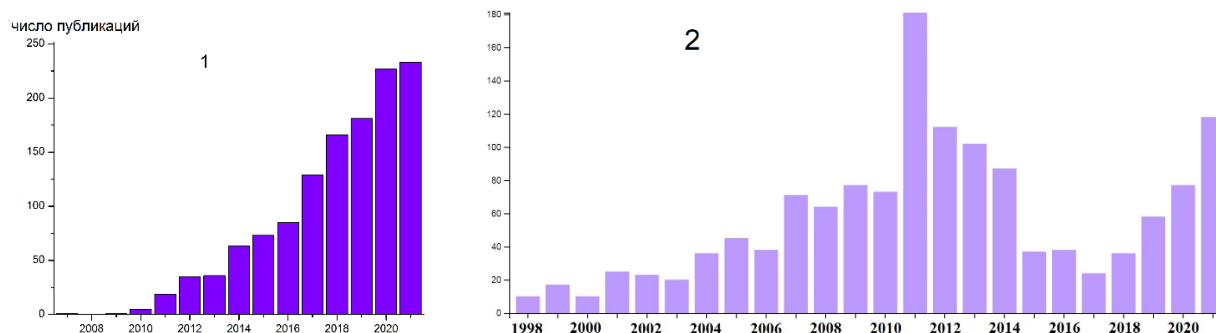


Рис. 1. Число публикаций (WoS) по твердым электролитам LLZ (1) и LATP (2)

Цель настоящей работы заключалась в разработке методов синтеза перспективных твердых электролитов $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) и $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ), а также в комплексном изучении и сопоставлении электрохимических свойств для потенциального использования их в литий-ионных аккумуляторах нового поколения с высокой плотностью энергии.

Экспериментальная часть

Для комплексного изучения механических, термических, физико-химических, электрохимических свойств синтезированных твердых электролитов широко использовали современные методы. Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 Shimadzu ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Термическую стабильность и температуру плавления исследовали методом

дифференциально-термического анализа на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 20–1400 °C в корундовом тигле. Удельную поверхность порошков определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300 (Micromeritics). Гранулометрический состав $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ исследовали на гранулометрическом анализаторе Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT “Fritsch”. Для изучения микроструктуры образцов использовали двухлучевой сканирующий электронно-ионный микроскоп FIB-SEM Tescan Amber.

Ионную проводимость изучали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 10^3 – $2 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 0,1 В с использованием импедансметра Z-2000 (Elins). Величину электронной проводимости, которая контролирует саморазряд литиевого аккумулятора, и число переноса иона Li^+ определяли методом потенциостатической хроноамперометрии с использованием потенциостата P-8 (Elins). Окно электрохимической стабильности (потенциал разложения твердых электролитов) оценивали методом вольтамперометрии с линейной разверткой.

Оригинальные способы синтеза твердых электролитов со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) и $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) и состава $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) со структурой граната разработаны нами ранее и подробно описаны в патентах РФ [8–10]. Преимущество разработанных способов заключается в использовании жидкофазных прекурсоров на основе пероксидного и цитратного комплексов Ti(IV) и водорастворимого оксалатного комплекса Ge(IV). При использовании жидкофазного прекурсора химическое взаимодействие в многокомпонентном растворе происходит с получением целевого продукта за одну стадию без образования промежуточных соединений. Это позволяет значительно снизить температуру и продолжительность синтеза благодаря лучшей гомогенизации реакционной смеси и упростить проведение технологических операций. При синтезе LLZ использование низкоплавких кристаллогидратов $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в составе шихты ускоряет процесс взаимодействия компонентов за счет плавления шихты, способствует равномерному распределению добавки прекурсора Al и обеспечивает получение кристаллических монофазных порошков LLZ за одну стадию при $t = 900$ °C, что значительно ниже температуры классического твердофазного синтеза (1200 °C).

Результаты и обсуждение

Твердые электролиты отличаются высокой термической стабильностью по сравнению с жидкими и полимерными электролитами. Термическую стабильность твердых электролитов исследовали методом дифференциально-термического анализа. Ранее [11] была определена температура плавления монофазного LAGP (1105 °C), начало термического эффекта процесса плавления LAGP на кривой ДСК составляло 1029 °C. На термограмме синтезированной керамики LLZ вплоть до температуры плавления никаких термических эффектов, фазовых переходов и изменения массы не было обнаружено. Для тетрагональной модификации недопированного LLZ на кривой ДСК (рис. 2, а) наблюдали единичный ярко выраженный пик при 1309 °C, соответствующий температуре плавления (в литературе данные о температуре плавления LLZ отсутствуют).

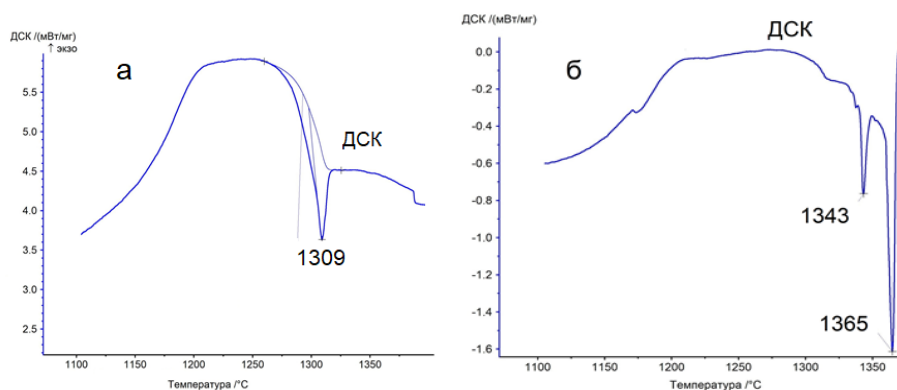


Рис. 2. Термограмма тетрагонального (а) и кубического (б) LLZ после спекания при 1150 °C

Интенсивные эндотермические пики плавления на кривой ДСК для образца LLZ кубической модификации при температуре 1343 и 1365 °С (см. рис. 2, б), вероятно, связаны с присутствием в кубическом образце LLZ некоторого количества тетрагональной модификации, которое не определяется методом РФА. Изменение массы на кривой ТГ составляло менее 1 %. Таким образом, была подтверждена высокая термическая стабильность и определена температура плавления твердого электролита LLZ.

Достаточно высокая температура плавления LLZ обуславливает необходимость повышенной температуры спекания прессованных таблеток для получения керамики с высокой плотностью. С этой целью могут быть использованы преимущества инновационного метода искрового плазменного спекания (ИПС) [12]. Предварительно методика ИПС была отработана на стабильном твердом электролите LATP [13].

Гранулометрический анализ монофазного порошка LATP после кристаллизации при 800 °С без дополнительного измельчения показывает узкое распределение частиц по размерам в интервале 0,3–0,9 мкм с максимумом 0,5 мкм. Средний размер частиц порошков LATP, рассчитанный по величине удельной поверхности ($6,1 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) составлял 330 нм. На основе расчета ОКР установлено, что размер кристаллитов LATP не превышал 100 нм. Полученные порошки LATP использовали для приготовления образцов керамики методом ИПС на установке SPS-515S фирмы Dr.Sinter·LABTM (Япония). Были установлены оптимальные режимы получения плотной керамики (97–98 %), изучена зависимость усадки порошков LATP от времени спекания, зависимость скорости усадки порошков LATP от времени и температуры спекания. Применение метода ИПС позволило существенно сократить время консолидации, снизить температуру спекания и достичь повышения значений плотности и ионной проводимости керамики LATP. Однако в результате кратковременного (в течение 5 мин) процесса ИПС формируются мелкодисперсные частицы и высок вклад зернограничного сопротивления в ионную проводимость керамики. Дополнительное спекание непосредственно после ИПС способствует росту зерен, уменьшению общей площади их поверхности, снижению зернограничного сопротивления и, следовательно, повышению общей ионной проводимости керамики LATP (рис. 3). Подобные технологические операции описаны в [14, 15].

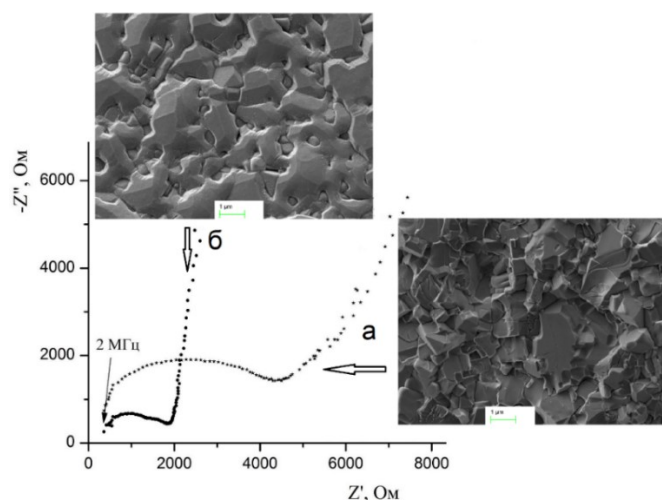


Рис. 3. Спектр электрохимического импеданса LATP после ИПС (а) и постотжига (б) и соответствующие СЭМ-изображения керамики

Было установлено также, что постотжиг после ИПС способствует снижению в 4 раза электронной проводимости (рис. 4, а) и расширению окна электрохимической стабильности (см. рис. 4, б). Напряжение от потенциостата Р-8 со скоростью развертки 0,5 мВ/с подавали на ячейку с двумя инертными графитовыми электродами. Потенциал разложения твердого электролита был определен как потенциал, при котором происходит стремительный рост силы тока по мере повышения напряжения (см. рис. 4, б). По результатам линейной развертки вольтамперометрии потенциал разложения LATP составил 2,4 В после ИПС и 2,75 В после постотжига при температуре 900 °С соответственно, что коррелирует с литературными данными [16].

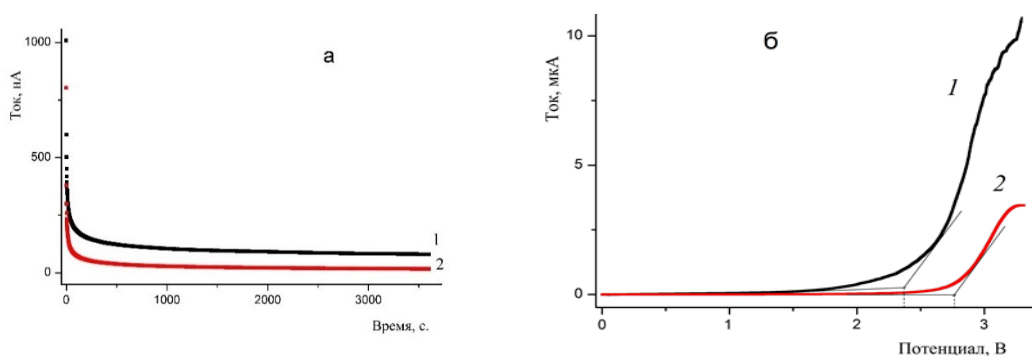


Рис. 4. Потенциостатическая хроноамперометрия (а) твердого электролита LATP после ИПС (1) и постотжига (2). Линейная вольтамперометрия (б) LATP после ИПС (1) и постотжига (2)

Список источников

1. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. P. 759–770.
2. Hu X., Chen Y. L., Hu Z. C., Li Y., Ling Z. Y. All-Solid-State Supercapacitors Based on a Carbon-Filled Porous/Dense/Porous Layered Ceramic Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165 (7). A1269–A1274.
3. Liang J., Luo J., Sun Q., Yang X., Li R., Sun X. Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries // *Energy Storage Materials*. 2019. V. 21. P. 308–334.
4. Kundu S., Kraytsberg A., EinEli Y. Recent development in the field of ceramics solid state electrolytes: I-oxide ceramic solid state electrolytes // *J. Solid State Electrochemistry*. 2022. V. 26. P. 1809–1838.
5. Murugan R., Thangadurai V., and Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7778–7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
6. Yang K., Chen L., Ma J., He Y.-B., Kang F. Progress and perspective of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ceramic electrolyte in lithium batteries // *InfoMat*. 2021. V. 3 (11). P. 1195–1217. <https://doi.org/10.1002/inf2.12222>
7. Tolganbek N., Serikkazyeva A., Kalybekkyzy S., Sarsembina M., Kanamura K., Bakenov Z. and Mentbayeva A. Interface modification of NASICON-type Li-ion conducting ceramic electrolytes: a critical evaluation // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. P. 3055–3069.
8. Пат. 2493638 РФ. Способ получения частиц твердого электролита $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) / Куншина Г. Б., Громов О. Г., Локшин Э. П., Калинин В. Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012133359/04; заявл. 03.08.2012; опубл. 20.09.2013.
9. Пат. 2583762 РФ. Способ получения порошкообразного твердого 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. 20.04.2015; опубл. 10.05.2016.
10. Пат. 2682325 РФ. Способ получения твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, легированного алюминием / Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Иваненко В. И.; Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). № 2018124156/07; заявл. 02.07.2018; опубл. 19.03.2019.
11. Kunshina G. B., Shcherbina O. B., Bocharova I. V. Conductivity and Mechanical Properties of Lithium-Conducting Ceramic Solid Electrolytes with the NASICON Structure // *Rus. J. Electrochemistry*. 2021. V. 57. No. 9. P. 953–961. doi: 10.1134/S1023193521080073
12. Papynov E. K., Shichalin O. O., Mayorov V. Y., Portnyagin A. S., Tkachenko I. A., Tananaev I. G., Avramenko V. A., Modin E. B., Belov A. A., Gridasova E. A. Spark Plasma Sintering as a High-Tech Approach in a New Generation of Synthesis of Nanostructured Functional Ceramics // *Nanotechnol. Russ.*, 2017. V. 12, No. 1–2. P. 49–61.
13. Куншина Г. Б., Шичалин О. О., Белов А. А., Папынов Е. К., Бочарова И. В., Щербина О. Б. Свойства литийпроводящей керамики $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, полученной методом искрового плазменного спекания // *Электрохимия*. 2023. Т. 59, № 3. С. 173–181.
14. Perez-Estebanez M., Isasi-Marín J., Rivera-Calzada A., Leon C., Nygren M. Spark plasma versus conventional sintering in the electrical properties of NASICON-type materials // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 651. P. 636–642.
15. Xu X., Wen Z., Yang X., Chen L. Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 2334–2341.
16. Yu S., Mertens A., Tempel H., Schierholz R., Kungl H., and Eichel R.-A. Monolithic all-phosphate solid-state lithium-ion battery with improved interfacial compatibility // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. P. 22264–22277.

References

1. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, pp. 759–770.
2. Hu X., Chen Y. L., Hu Z. C., Li Y., Ling Z. Y. All-Solid-State Supercapacitors Based on a Carbon-Filled Porous/Dense/Porous Layered Ceramic Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165 (7), pp. A1269–A1274.
3. Liang J., Luo J., Sun Q., Yang X., Li R., Sun X. Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 21, pp. 308–334.
4. Kundu S., Kraytsberg A., EinEli Y. Recent development in the field of ceramics solid state electrolytes: I–oxide ceramic solid state electrolytes. *J. Solid State Electrochemistry*, 2022, vol. 26, pp. 1809–1838.
5. Murugan R., Thangadurai V., and Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, vol. 46, pp. 7778–7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
6. Yang K., Chen L., Ma J., He Y.-B., Kang F. Progress and perspective of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ceramic electrolyte in lithium batteries. *InfoMat.*, 2021, vol. 3 (11), pp. 1195–1217. <https://doi.org/10.1002/inf2.12222>
7. Tolganbek N., Serikkazyeva A., Kalybekkyzy S., Sarsembina M., Kanamura K., Bakenov Z. and Mentbayeva A. Interface modification of NASICON-type Li-ion conducting ceramic electrolytes: a critical evaluation. *Mater. Adv.*, 2022, vol. 3, pp. 3055–3069.
8. Kunshina G. B., Gromov O. G., Lokshin E. P., Kalinnikov V. T. Sposob polucheniya chastitc tverdogo elektrolita $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$) [Method of producing particles of solid electrolyte $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$)]. Patent RF, no. 2493638, 2013. (In Russ.).
9. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. Sposob polucheniya poroshkoobraznogo tverdogo elektrolita s vysokoj provodimost'yu po ionu litiya [Method for obtaining a powdered solid electrolyte with high lithium ion conductivity]. Patent RF, no. 2583762, 2016. (In Russ.).
10. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Ivanenko V. I. Sposob polucheniya tverdogo elektrolita $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, legirovannogo alyuminiem [Method for producing $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte doped with aluminum]. Patent RF, no. 2682325, 2019. (In Russ.).
11. Kunshina G. B., Shcherbina O. B., Bocharova I. V. Conductivity and Mechanical Properties of Lithium-Conducting Ceramic Solid Electrolytes with the NASICON Structure. *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, no. 9, pp. 953–961. doi: 10.1134/S1023193521080073
12. Papynov E. K., Shichalin O. O., Mayorov V. Y., Portnyagin A. S., Tkachenko, I. A., Tananaev I. G., Avramenko V. A., Modin E. B., Belov A. A., Gridasova E. A. Spark Plasma Sintering as a High-Tech Approach in a New Generation of Synthesis of Nanostructured Functional Ceramics. *Nanotechnol. Russ.*, 2017, vol. 12, no. 1–2, pp. 49–61.
13. Kunshina G. B., Shichalin O. O., Belov A. A., Papynov E. K., Bocharova I. V., Shcherbina O. B. Properties of $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ Lithium-Conducting Ceramics Synthesized by Spark Plasma Sintering. *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, no. 3, pp. <https://doi.org/10.1134/S1023193523030060>.
14. Perez-Estebanez M., Isasi-Marín J., Rivera-Calzada A., Leon C., Nygren M. Spark plasma versus conventional sintering in the electrical properties of NASICON-type materials. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 651, pp. 636–642.
15. Xu X., Wen Z., Yang X., Chen L. Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique. *Mater. Res. Bull.*, 2008, vol. 43, pp. 2334–2341.
16. Yu S., Mertens A., Tempel H., Schierholz R., Kungl H., and Eichel R.-A. Monolithic all-phosphate solid-state lithium-ion battery with improved interfacial compatibility. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 22264–22277.

Информация об авторах

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

И. В. Бочарова — младший научный сотрудник;

Е. К. Папынов — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

G. B. Kunshina — PhD (Engineering), Leading Researcher;

I. V. Bocharova — Junior Researcher;

E. K. Papynov — PhD (Chemistry), head of the laboratory.

Статья поступила в редакцию 03.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 03.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.