

УДК 541.135.4

ОПТИМИЗАЦИЯ ПЕРЕХОДА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА LLZ В КУБИЧЕСКУЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 2024 г. Г. Б. Куншина *, И. В. Бочарова, А. М. Калинин

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья - обособленное подразделение
ФИЦ «Кольский научный центр РАН»,*

Россия, 184209 Мурманская обл., Апатиты, Академгородок, 26А

**e-mail: g.kunshina@ksc.ru*

Поступила в редакцию 19.09.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Изучено влияние механоактивации и последующего спекания на формирование порошкообразного твердого электролита состава $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ кубической модификации в процессе твердофазного синтеза с использованием низкоплавких кристаллогидратов $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Механоактивация спека после 1-й стадии синтеза при 900 °С в планетарной мельнице АГО-2С в режиме 4×1 мин при центробежном факторе 20g приводила к образованию порошков с размером частиц $d = 0.42$ мкм, рассчитанным по величине удельной поверхности. Последующее спекание механоактивированного порошка LLZ при 1000 °С в течение 4 ч приводит к полной трансформации тетрагональной модификации LLZ в высокопроводящую кубическую с-LLZ. Ионная проводимость с-LLZ, измеренная методом спектроскопии электрохимического импеданса, составила $2 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре.

Ключевые слова: механоактивация, твердый электролит, цирконат лития-лантана, порошки, кубическая модификация, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X24010137, **EDN:** MGRUFM

ВВЕДЕНИЕ

Литийпроводящий твердый электролит со структурой граната $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ в настоящее время наиболее изучаемый структурный тип среди твердых электролитов с высокой Li^+ -проводимостью [1–4]. Самый распространенный способ синтеза $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ — высокотемпературное твердофазное спекание многокомпонентной шихты из оксидов лантана, циркония и солей лития. Недостатками традиционного метода твердофазного синтеза цирконата лития-лантана $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ из тугоплавких оксидов La_2O_3 ($t_{\text{пл}} \sim 2320$ °С) и ZrO_2 ($t_{\text{пл}} \sim 2700$ °С) и карбоната лития Li_2CO_3 являются высокая температура спекания (1230 °С) в течение продолжительного времени и необходимость неоднократного проведения перешихтовок для получения гомогенного конечного продукта. Так, для получения

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ в работе [5] исходные порошки La_2O_3 , ZrO_2 и LiOH измельчали в пропанол в шаровой мельнице в течение 12 ч, этот процесс повторяли дважды: после термообработки при 900 и 1125 °С. Недостатком метода твердофазной реакции является образование примесных фаз в целевом продукте. Без допирования Al фазовое превращение тетрагональной модификации в высокопроводящую кубическую происходит при температуре выше 1200 °С в течение 36 ч [6].

При синтезе твердых электролитов и катодных материалов для ускорения твердофазных реакций используется предварительная механоактивация (МА) исходных веществ или прекурсоров в высокоэнергетических мельницах. При МА в высокоэнергетической мельнице происходит не только диспергирование частиц реагентов, но и их механическое смешение с образованием то-

чек контакта. Вследствие пластического течения твердых тел под действием импульсов давления точечные контакты увеличиваются до контактов по некоторой межфазной поверхности. Это приводит к уменьшению толщины слоя продукта при прокаливании МА-смеси и, следовательно, снижает диффузионные затруднения при синтезе. Кроме того, при интенсивной механической обработке накапливается избыточная энергия реагентами за счет различного рода структурных нарушений [7]. Все это способствует существенному ускорению твердофазной реакции, снижению температуры и продолжительности синтеза. В работах [8, 9] МА успешно использовалась для получения высокодисперсных катодных материалов и литийпроводящих неорганических твердых электролитов. Так, МА в центробежно-планетарной мельнице смеси исходных реагентов (TiO_2 , Li_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) авторы [9] применяли для снижения температуры синтеза, повышения дисперсности, однородности фазового состава и повышения ионной проводимости твердого электролита $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$.

МА при синтезе литийпроводящего твердого электролита состава $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ используется в основном в МА на начальной и промежуточных стадиях твердофазного синтеза из исходных тугоплавких оксидов (ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3) [10, 11] или в процессе твердо-жидкостного метода в планетарной мельнице со скоростью 300–600 об./мин в течение 10–12 ч [12]. Без термообработки непосредственно в ходе МА только за счет значительного увеличения времени измельчения (до 48 ч) не происходило полного превращения исходных материалов [10]. Подробно влияние параметров измельчения порошка и последующего отжига на образование кубического $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (*c*-LLZ) изучено в недавней работе [13]. Исходные порошки $\text{La}(\text{OH})_3$, Li_2CO_3 и ZrO_2 подвергались измельчению в различных шаровых мельницах (в планетарной шаровой мельнице Fritsch и в вибромельнице SPEX). Исследования показали, что процессы фазового превращения порошков не очень чувствительны к параметрам измельчения. Максимальное содержание *c*-LLZ, рассчитанное

по методу Ритвельда, составляло лишь 90% (в качестве примесных непроводящих фаз присутствовали ZrO_2 и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Электрохимические свойства синтезированных порошков не были изучены.

Таким образом, несмотря на большое количество публикаций, посвященных интенсификации процесса синтеза LLZ с помощью МА и последующего этапа отжига при повышенной температуре, в литературе отсутствуют сведения об оптимальных условиях перехода тетрагональной модификации LLZ (*t*-LLZ) в высокопроводящую кубическую (*c*-LLZ) из МА-смесей.

Цель настоящей работы – изучение влияния МА и последующего спекания на формирование порошкообразного *c*-LLZ в процессе твердофазного синтеза с использованием низкоплавких кристаллогидратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение кубического LLZ без применения МА. Ранее нами были изучены особенности формирования кубической модификации твердого электролита состава $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (*c*-LLZ) [14, 15]. В качестве исходных веществ для синтеза *c*-LLZ модифицированным твердофазным методом (плавлением шихты с последующим твердофазным спеканием) использовали низкоплавкие нитраты $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “ч.”, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ч.д.а.”, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ “х.ч.” и Li_2CO_3 “х.ч.”.

Предварительная МА исходной смеси в связи с использованием гигроскопичных кристаллогидратов $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нецелесообразна. Смесь исходных веществ помещали в корундовый тигель, нагревали в муфельной печи со скоростью 10 °С/мин и выдерживали 4–6 ч при температуре 800–1100 °С. По данным дифференциального термического анализа, в интервале 400–450 °С происходило плавление шихты с последующим термическим разложением нитратов с выделением оксидов азота и образованием спека. Потери массы при температуре выше 650 °С не наблюдалось. На 1-й стадии взаимодействия компонентов шихты при температуре 800–900 °С начинает формироваться фаза

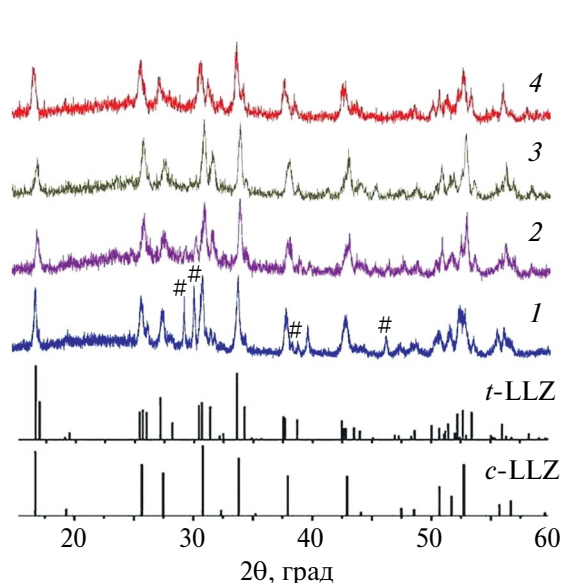


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов спекания шихты без применения МА при 800 (1), 900 (2), 1000 (3) и 1100 °C (4); # обозначена фаза La_2O_3 (ICDD PDF 04-007-8177).

граната, но тетрагональная модификация формируется предпочтительнее по сравнению с кубической фазой, поскольку она термодинамически более стабильна [16, 17].

Ключевым фактором в определении модификации LLZ является распределение Li^+ . Тетрагональный LLZ характеризуется полностью упорядоченным распределением Li^+ и кристаллизуется в пр. гр. $I4_1/acd$. Кубический LLZ кристаллизуется в пр. гр. $Ia\bar{3}d$ и демонстрирует неупорядоченное распределение Li^+ и вакансии, вызванные дефицитом лития. Гетеровалентное замещение $\text{Al}^{3+} \rightarrow 3\text{Li}^+$ увеличивает количество вакансий и вызывает разупорядочение подрешетки Li, в которой позиции Li частично заняты [17, 18]. Эволюцию структуры LLZ можно оценивать с помощью РФА, поскольку порошковые дифрактограммы двух модификаций значительно различаются между собой.

Получение порошков LLZ с использованием МА. МА спека, полученного прокаливанием исходной смеси при 900 °C в течение 4 ч, проводили в планетарной мельнице АГО-2С в режиме 4х1 мин при центробежном факторе 20g в барабанах, внутренняя поверхность которых изготовлена из диоксида циркония, с использованием шаров из этого же

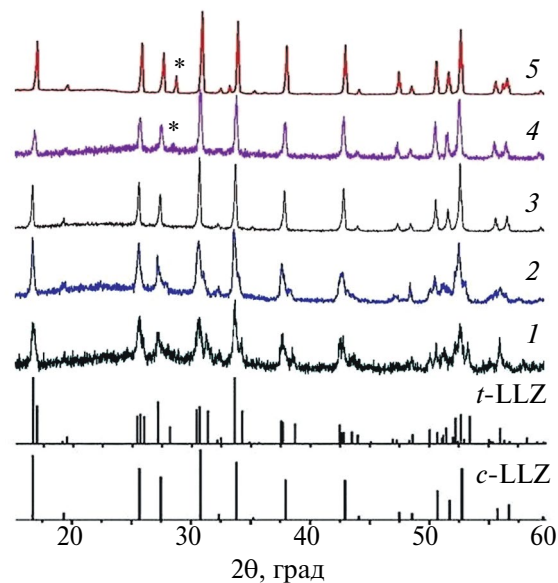


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов: после 1-й стадии синтеза LLZ при 900 °C (1); МА-LLZ после спекания при 1000 °C в течение 2 (2) и 4 ч (3); после спекания при 1150 °C в течение 8 (4) и 16 ч (5); * обозначена фаза $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (ICDD PDF 01-070-5602).

материала. Массовое соотношение шары : загрузка = 20 : 1. С целью обеспечения макрооднородности порошков с интервалом 1 мин МА мельницу выключали и перемешивали содержимое барабанов шпателем.

Синтезированный LLZ характеризовали методами РФА, термического анализа (ДСК/ТГ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), ИК-спектроскопии, импедансной спектроскопии. Фазовый анализ проводили с использованием дифрактометра XRD-6000 и Rigaku MiniFlex-600. Обработку данных методом Ритвельда (уточнение параметров решетки) выполняли с помощью ПО SmartLab Studio II, входящего в комплект поставки дифрактометра Rigaku MiniFlex-600. Для расшифровки дифрактограмм применяли международную базу данных ICDD PDF-4. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific). Удельную поверхность порошков определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300 (Micromeritics). Распределение частиц порошков $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ по размерам определяли методом лазерной дифракции на лазер-

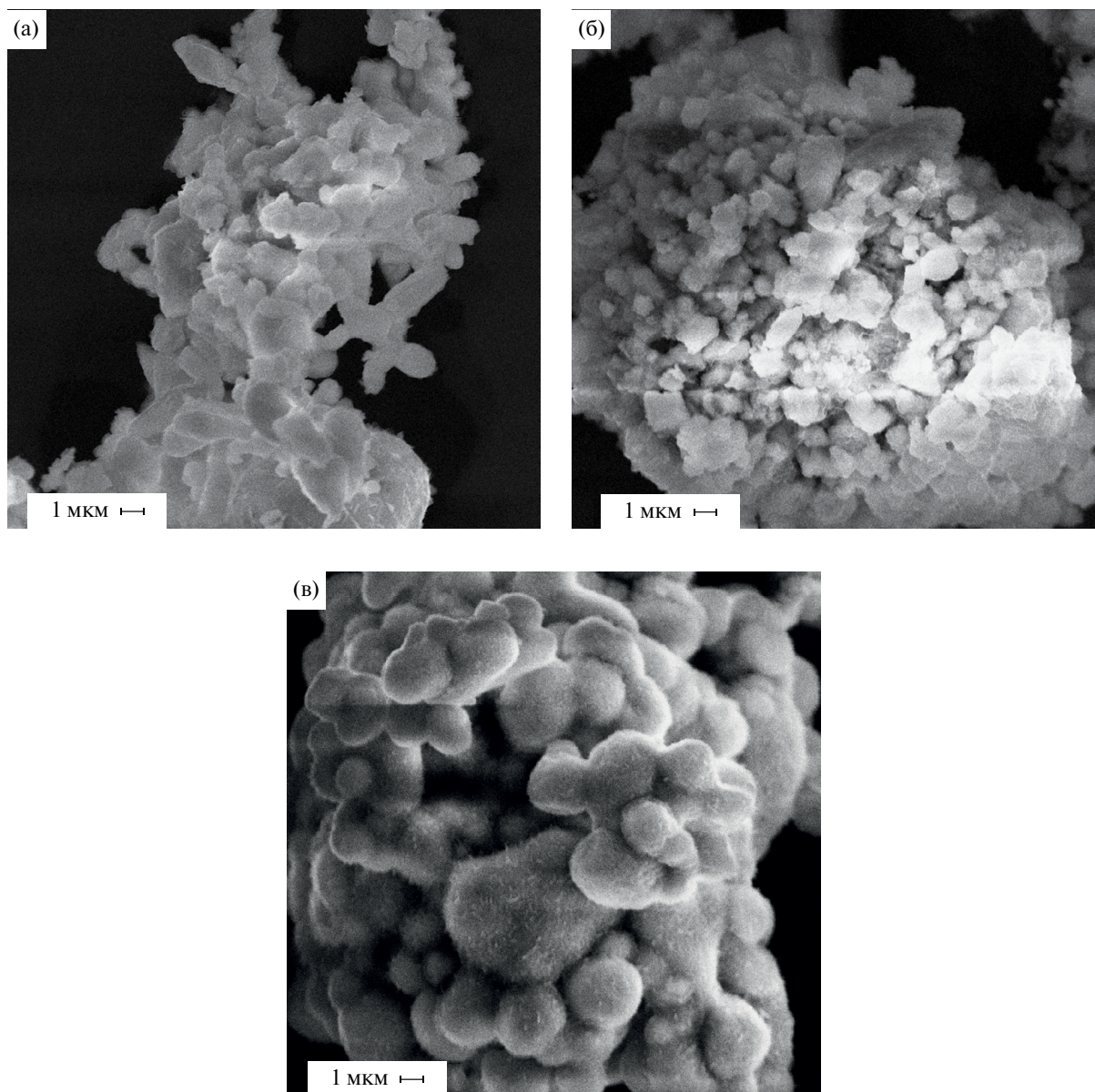


Рис. 3. СЭМ-снимки после 1-й стадии синтеза порошков LLZ при 900 °С (а), после МА (б) и после МА с последующим спеканием (в).

ном дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-201V (Shimadzu) с проточной ячейкой с использованием ультразвукового диспергатора. Для изучения микроструктуры образцов использовали двулучевой сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan Amber. Ионную проводимость (σ) изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса [19] с амплитудой переменного сигнала 0.1 В импедансметром Z-2000 (Elins). С этой целью из однофазного порошка LLZ прессовали цилиндрические таблетки диаметром 12, высотой ~2 мм и спекали под маточным порошком при

1150 °С в течение 6–8 ч. После спекания на таблетки наносили графитовые электроды для измерения ионной проводимости в экранированной ячейке зажимной конструкции на воздухе. Частотный интервал измерений составил 10^2 – $2 \cdot 10^6$ Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, в шихте без применения МА (рис. 1) после спекания при 800 °С присутствуют значительное количество примесной фазы La_2O_3 и две модификации LLZ. После спекания при 900 °С в течение 4 ч со-

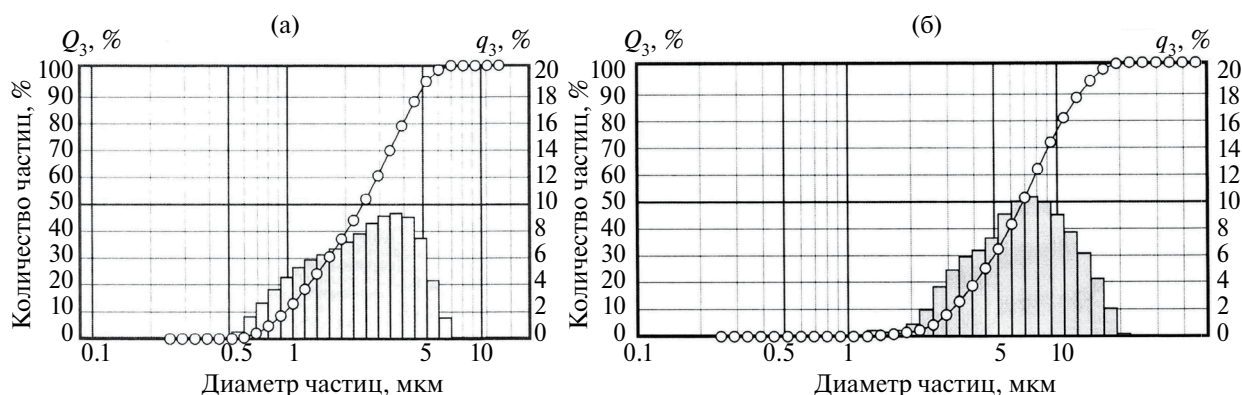


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц порошка *c*-LLZ по размерам после МА (а) и последующего спекания при 1000 °С в течение 4 ч (б).

существуют в соизмеримых количествах две модификации LLZ: тетрагональная (ICDD PDF 01-080-6140) и кубическая (ICDD PDF 01-080-7219). Наличие тетрагональной модификации приводит к снижению ионной проводимости твердого электролита LLZ [20].

Повышение температуры (до 1100 °С) и продолжительности спекания порошков (до 6 ч) не обеспечивало получения чистой кубической модификации LLZ. На рентгенограмме также присутствовала смесь LLZ тетрагональной и кубической модификаций в процентном соотношении 63 : 37 (определено по интенсивности пиков методом корундовых чисел) (рис. 1).

В этой связи порошок LLZ прессовали в таблетки, чтобы повысить взаимодействие, и спекали их под маточным порошком со скоростью нагрева 10 °С/мин в интервале 20–1050 °С и 2 °С/мин в интервале 1050–1150 °С с изотермической выдержкой при температуре 1150 °С в течение 8 ч [14]. По данным РФА, образовывался однофазный материал $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ кубической модификации. Таким образом, без применения

Таблица 1. Содержание элементов на различных участках керамики $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (по данным ЭДС)

Элемент	Содержание, мас. %			
	теор.	эксп.		
		1	2	3
La	52.3	52.9	50.5	53.2
Zr	22.9	21.6	21.4	23.9
O	24.1	24.6	26.1	22.1
Al	0.7	0.9	2.0	0.8

МА *c*-LLZ получался только после спекания в виде прессованной таблетки. Авторы [21] также отмечали, что тетрагональный LLZ полностью превращался в кубическую фазу только в результате термообработки компактных таблеток (таблетирование способствует повышению скорости реакции) при температуре выше 1150 °С в течение ~20 ч. Однако существует потребность в получении *c*-LLZ в виде порошков с целью использования их в качестве наполнителя для полимерных композитных мембран с улучшенными механическими свойствами [22, 23] или композитных катодов для полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов [24, 25].

МА-порошок LLZ спекали при температуре 1000 °С (скорость нагрева 10 °С/мин) в 2 и 4 ч. По данным РФА (рис. 2, дифрактограмма 2), при спекании порошка при 1000 °С в течение 2 ч образуется преимущественно *c*-LLZ с содержанием *t*-LLZ ~20%. При увеличении времени выдержки до 4 ч происходит полная трансформация тетрагональной модификации LLZ в кубическую (рис. 2, дифрактограмма 3). При спекании МА-порошка при 1150 °С в течение 8 ч образуется *c*-LLZ с небольшим количеством (~6%) новой примесной фазы со структурой пироклора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 2, дифрактограмма 4). Содержание $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ увеличивается до 10% с ростом продолжительности спекания до 16 ч (рис. 2, дифрактограмма 5), возможно, из-за испарения оксида лития при длительной высокотемпературной выдержке [26].

Таким образом, в результате МА спека, образовавшегося после 1-й стадии взаимодей-

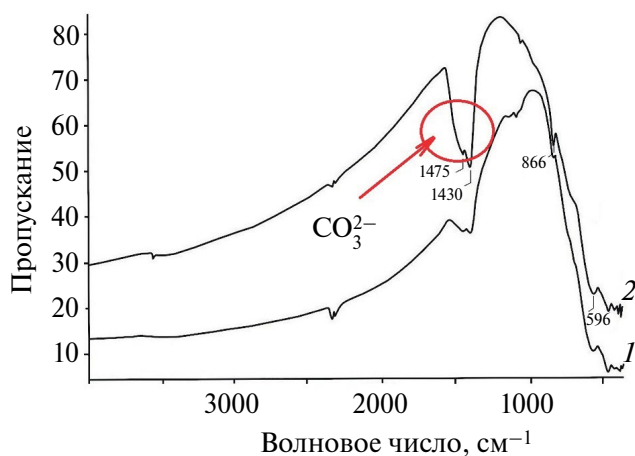


Рис. 5. ИК-спектры *c*-LLZ после синтеза при 1000 °C (1) и после выдержки на воздухе (2).

ствия компонентов шихты при 900 °C, происходит значительное снижение температуры (на 150 °C) и продолжительности (на 3–4 ч) получения порошков высокопроводящей кубической модификации LLZ. Кроме того, отсутствует необходимость прессования и последующего спекания LLZ в виде таблеток.

На рис. 3 представлена морфология порошков после 1-й стадии синтеза LLZ при 900 °C (а), после МА (б) и после МА с последующим спеканием (в). Порошки с субмикронным размером частиц после МА проявляли сильную тенденцию к агломерации [13].

Удельная поверхность после 1-й стадии синтеза LLZ при 900 °C и МА-порошка LLZ составила 0.9 и 2.8 м²/г соответственно. Средний размер частиц, рассчитанный по величине удельной поверхности, составлял $d = 1.3$ и 0.42 мкм. Анализ распределения по размерам частиц порошка LLZ показывает, что после МА 25% частиц LLZ имеют $d < 1.46$ мкм, 50% — $d < 2.48$ мкм, 75% — $d < 3.74$ мкм (рис. 4а). Таким образом, МА привела к разрушению агломератов и уменьшению среднего размера частиц.

Гистограмма распределения порошка *c*-LLZ после спекания при 1000 °C в течение 4 ч показывает, что система полидисперсная, размеры частиц изменяются в интервале от 1.5 до 10 мкм (рис. 4б). Согласно гистограмме, 25% частиц LLZ имеют $d < 4.6$ мкм, 50% — $d < 6.9$ мкм, 75% — $d < 10.0$ мкм. Средний размер частиц, рассчитанный по величине удельной поверх-

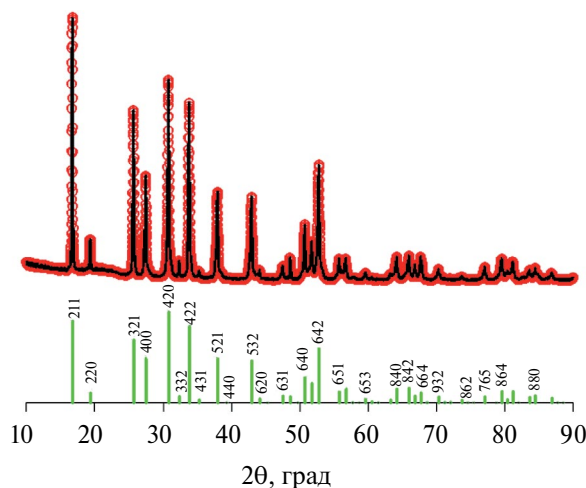


Рис. 6. Анализ методом Ритвельда МА-порошка *c*-LLZ после спекания при 1000 °C в течение 4 ч (сверху представлена экспериментальная рентгенограмма).

ности ($S = 0.34$ м²/г), составлял $d = 3.4$ мкм. Керамические порошки LLZ со средним размером частиц около 10 мкм авторы [22] вводили в полимер полиэтиленоксида (PEO) методом ленточного литья для получения композитных электролитных мембран PEO/LLZ с повышенной ионной проводимостью.

На ИК-спектрах порошков LLZ, зарегистрированных непосредственно после синтеза при 1000 °C, карбонат-ионы идентифицировались лишь в незначительной степени в виде полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям, с максимумами при 1475 и 1430 см⁻¹ (рис. 5а). На ИК-спектре образца LLZ после выдержки на воздухе в течение 20 ч интенсивность этих полос существенно возрастает, что связано с поверхностной карбонизацией образца в результате взаимодействия с углекислым газом воздуха (рис. 5б) [27]. Процесс образования на поверхности карбоната лития является обратимым: при повторной термической обработке при 900 °C значение ионной проводимости практически возвращалось к исходному [15]. Обнаружение Li₂CO₃ методом ИК-спектроскопии, а не РФА свидетельствует о незначительном количестве фазы Li₂CO₃, существующей в виде поверхностного слоя, который формируется при реакции между LLZ и атмосферным CO₂ [28, 29].

Для однофазного МА-порошка *c*-LLZ после спекания при 1000 °C в течение 4 ч был выполнен анализ по методу Ритвельда.

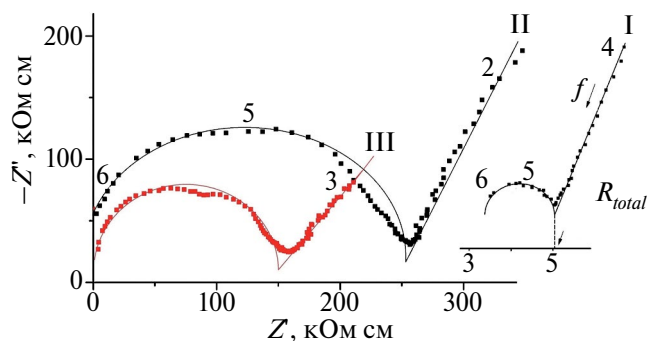


Рис. 7. Годографы импеданса образцов *c*-LLZ (I), *t*-LLZ (II) и смеси *t*-LLZ + *c*-LLZ (III); цифрами обозначен показатель степени частоты.

Параметры решетки кубического Al-LLZ ($a = 12.9735(3) \text{ \AA}$) были рассчитаны методом полнопрофильного анализа рентгенограмм (WPPF). Критериями были значения профильных R -факторов R_p и R_{wp} , рассчитанные по стандартным формулам. Значения параметров WPPF, обычно используемых для оценки качества подгонки профиля ($R_p = 10.57\%$ и $R_{wp} = 13.47\%$, $\chi^2 = 2.1449$), подтверждают хорошее качество полученных результатов (рис. 6). Уточнение WPPF показало, что структура образцов соответствует кубической фазе с пр. гр. $Ia\bar{3}d$. Полученные параметры хорошо согласуются с данными [30, 31].

Проведен химический анализ порошков *c*-LLZ методом ЭДС и установлено практически равномерное распределение элементов Al, La и Zr в микроструктуре частиц. Других примесных элементов в образцах *c*-LLZ не обнаружено. Повышенное содержание Al наблюдалось на отдельных участках (участок 2) по границам зерен. Определено соответствие наблюдаемых и теоретических значений содержания элементов по данным ЭДС (табл. 1).

На рис. 7 представлены спектры электрохимического импеданса образцов твердого электролита кубической (*c*-LLZ), тетрагональной (*t*-LLZ) и смеси тетрагональной и кубической модификаций в процентном соотношении 61 : 39. Годографы были идентичны по форме и представляли собой полукруг, которая характеризует сопротивление образца, и луч, соответствующий измерениям импеданса на низких частотах. Общее сопротивление керамики LLZ определяли из пересечения правой части полуо-

кружности с осью абсцисс и использовали для расчета удельной ионной общей проводимости (σ_{total}) с учетом геометрических размеров таблетки по формуле:

$$\sigma_{total} = \frac{4h}{R\pi D^2},$$

где h — толщина, D — диаметр, R — сопротивление таблетки, определенное на основе анализа спектра импеданса.

Значение σ_{total} таблеток *c*-LLZ при 20 °C составляло $2 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$, что соответствует данным большинства исследователей [20]. Как видно из рис. 7, наличие тетрагональной модификации значительно снижает ионную проводимость образцов. Значение удельной ионной проводимости смеси модификаций *c*-LLZ + *t*-LLZ составило $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$, а для *t*-LLZ не превышало $3.8 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$ [18]. Таким образом, для дальнейшей успешной разработки твердотельных устройств на LLZ необходимо получение порошков кубической модификации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние МА на формирование порошкообразного литийпроводящего твердого электролита кубической модификации состава $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (*c*-LLZ) в процессе твердофазного синтеза.

Кратковременная МА спека после 1-й стадии взаимодействия (при 900 °C) в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2С в режиме 4×1 мин при центробежном факторе 20g в барабанах со вставкой из ZrO_2 и последующее спекание порошка при 1000 °C в течение 4 ч, по данным РФА, обеспечивают полный переход тетрагональной модификации LLZ в кубическую.

В результате МА происходит значительное снижение температуры и продолжительности получения порошков LLZ высокопроводящей кубической модификации. Таким образом, при использовании МА повышается технологичность способа синтеза, так значительно снижается температура термообработки порошков LLZ (до 1000 °C) и отсутствует необходимость прессования и последующего спекания LLZ в виде таблеток.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят демонстрационно-методический центр ООО «ТЕСКАН» (г. Санкт-Петербург) за предоставленное оборудование для энергодисперсионного рентгеновского анализа образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания, тема НИР FMEZ-2022-15.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 125–127. V. 85. № 11. P. 1255–1276. <https://doi.org/10.1070/rcr4634>
2. Abouali S., Yim C.-H., Merati A., Abu-Lebdeh Y., Thangadurai V. Garnet-Based Solid-State Li Batteries: From Materials Design to Battery Architecture // ACS Energy Lett. 2021. V. 6. P. 1920–1941. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00401>
3. Wang C., Fu K., Kammampata S.P., McOwen D.W., Samson A.J., Zhang L., Hitz G.T., Nolan A.M., Wachsmann E.D., Mo Y., Thangadurai V., Hu L. Garnet-Type Solid-State Electrolytes: Materials, Interfaces, and Batteries // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 10. P. 4257–4300. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00427>
4. Ильина Е.А., Лялин Е.Д., Антонов Б.Д., Панкратов А.А. Твердые электролиты на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, содопированные ионами Ta^{5+} и Al^{3+} для литиевых источников тока // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. Вып. 5. С. 627–635.
5. Murugan R., Thangadurai V., 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. Li Y., Han J.-T., Wang C.-A., Vogel S.C., Xie H., Xu M., Goodenough J.B. Ionic Distribution and Conductivity in Lithium Garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // J. Power Sources. 2012. V. 209. P. 278–281.
7. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
8. Kosova N.V., Kulova T.L., Nikolskaya N.F., Podgornova O.A., Rychagov A.Yu., Sosenkin V.E., Volkovich Yu.M. Effect of Porous Structure of LiCoPO_4 on Its Performance in Hybrid Supercapacitor // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. P. 1981–1990. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04278-6>
9. Kosova N.V., Devyatkina E.T., Stepanov A.P., Buzlukov A.L. Lithium Conductivity and Lithium Diffusion in NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0.3$) Prepared by Mechanical Activation // Ionics. 2008. V. 14. P. 303–311. <https://doi.org/10.1007/s11581-007-0197-5>
10. Düvel A., Kuhn A., Robben L., Wilkening M., Heitjans P. Mechanochemistry of Solid Electrolytes: Preparation, Characterization, and Li Ion Transport Properties of Garnet-Type Al-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Crystallizing with Cubic Symmetry // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 15192–15202. <https://doi.org/10.1021/jp301193r>
11. Lee J.-M., Kim T., Baek S.-W., Aihara Y., Park Y., Kim Y.-I., Doo S.-G. High Lithium Ion Conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Synthesized by Solid State Reaction // Solid State Ionics. 2014. V. 258. P. 13–17.
12. Pan X.X., Wang J.X., Chang X.H., Li Y.D., Guan W.B. A Novel Solid-Liquid Route for Synthesizing Cubic Garnet Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // Solid State Ionics. 2018. V. 317. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.034>
13. Oleszak D., Pawlyta M., Pikula T. Influence of Powder Milling and Annealing Parameters on the Formation of Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Compound // Materials. 2021. V. 14. № 24. P. 7633. <https://doi.org/10.3390/ma14247633>
14. Кунишина Г.Б., Бочарова И.В., Шербина О.Б. Проводимость и механические свойства литийпроводящего твердого электролита $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 2. С. 155–161. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22020099>
15. Кунишина Г.Б., Иваненко В.И., Бочарова И.В. Синтез и изучение проводимости Al-замещенного $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 734–740. <https://doi.org/10.1134/S0424857019060136>

16. Xu B., Duan H., Xia W., Guo Y., Kang H., Li H., Liu H. Multistep Sintering to Synthesize Fast Lithium Garnets // J. Power Sources. 2016. V. 302. P. 291–297.
17. Geiger C.A., Alekseev E., Lazic B., Fisch M., Armbruster T., Langner R., Fechtelkord M., Kim N., Pettke T., Weppner W. Crystal Chemistry and Stability of “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” Garnet: A Fast Lithium-Ion Conductor // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 1089–1097.
<https://doi.org/10.1021/ic101914e>
18. Wu J.-F., Chen E.-Y., Yu Y., Liu, L., Wu Y., Pang W.-K., Peterson V.K., Guo X. Gallium-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet-Type Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 1542–1552.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b13902>
19. Deivanayagam R., Shahbazian-Yassar R. Electrochemical Methods and Protocols for Characterization of Ceramic and Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries // Batteries Supercaps. 2021. V. 4. № 4. P. 596–606.
<https://doi.org/10.1002/batt.202000221>
20. Awaka J., Kijima N., Hayakawa H., Akimoto J. Synthesis and Structure Analysis of Tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the Garnet-Related Type Structure // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2046–2052.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.020>
21. Shao C., Liu H., Yu Z., Zheng Z., Sun N., Diao C. Structure and Ionic Conductivity of Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte Prepared by Chemical Co-precipitation Method // Solid State Ionics. 2016. V. 287. P. 13–16.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.042>
22. Chen F., Yang D., Zha W., Zhu, B., Zhang Y., Li J., Gu Y., Shen Q., Zhang L., Sadoway D.R. Solid Polymer Electrolytes Incorporating Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for All Solid-State Lithium Rechargeable Batteries // Electrochim. Acta. 2017. V. 258. P. 1106–1114.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.164>
23. Lu W., Xue M., Zhang C. Modified $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) and LLZ-Polymer Composites for Solid-State Lithium Batteries // Energy Stor. Mater. 2021. V. 39. P. 108–129.
24. Roitzheim C., Sohn Y.J., Kuo L.-Y., Häuschen G., Mann M., Sebold D., Finsterbusch M., Kaghazchi P., Guillon O., and Fattakhova-Rohlfing D. All-Solid-State Li Batteries with NCM–Garnet-Based Composite Cathodes: The Impact of NCM Composition on Material Compatibility // ACS Appl. Energy Mater. 2022. V. 5. № 6. P. 6913–6926.
25. van den Broek J., Rupp J.L.M., Afyon S. Boosting the Electrochemical Performance of Li-Garnet Based All-solid-state Batteries with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Electrode: Routes to Cheap and Large Scale Ceramic Processing // J. Electroceram. 2017. V. 38. P. 182–188.
<https://doi.org/10.1007/s10832-017-0079-9>
26. Hongxia G., Kai C., Di Y., Ao M., Mian H., Yuanhua L., Cewen N. Formation Mechanism of Garnet-Like $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Powder Prepared by Solid State Reaction // Rare Met. Mater. Eng. 2016. V. 45. № 3. P. 612–616.
27. Gajraj V., Kumar A., Indris S., Ehrenberg H., Kumar N., Mariappan C.R. Influence of Al on the Structure and Ion Transport in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Al}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes for Li-Ion Batteries // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 29238–29246.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.199>
28. Narayanan S., Hitz G.T., Wachsman E.D., Thangadurai V. Effect of Excess Li on the Structural and Electrical Properties of Garnet-Type $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Ta}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{12}$ // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 9. P. A1772–A1777.
<https://doi.org/10.1149/2.0321509jes>
29. Дружинин К.В., Шевелин П.Ю., Ильина Е.А. Проблема циклируемости на границе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ |Li // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 1. С. 70–76.
30. Lu W., Xue M., Zhang C. Phase Evolution, Structure and Electrochemical Performance of Al-, Ga- and Ta- Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Ceramic Electrolytes by a Modified Wet Chemical Route // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 31315–31325.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.232>
31. Matsuda Y., Sakamoto K., Matsui M., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishi N. Phase Formation of a Garnet-Type Lithium-Ion Conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // Solid State Ionics. 2015. V. 277. P. 23–29.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.04.011>