УДК 541.135.4:546.34

ПРОВОДИМОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА Li_{7 – 3x}Al_xLa₃Zr₂O₁₂

© 2022 г. Г. Б. Куншина^{1,} *, И. В. Бочарова¹, О. Б. Щербина¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФИЦ "Кольский научный центр Российской академии наук", Академгородок, 26A, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

> *e-mail: g.kunshina@ksc.ru Поступила в редакцию 11.06.2021 г. После доработки 15.11.2021 г. Принята к публикации 16.11.2021 г.

Изучены проводимость и механические характеристики твердого электролита $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ со структурой граната. Ионную проводимость исследовали методом спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне частот $10-2 \times 10^6$ Гц, значение электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии. Общая ионная проводимость $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ составила 1.8×10^{-4} См/см, электронная проводимость не превышала 2.7×10^{-9} См/см. Упругие и механические свойства образцов $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера Nanoskan. Приводятся результаты изучения микротвердости методом сравнительной склерометрии и модуля Юнга, определяемого по кривым подвода кантилевера.

Ключевые слова: цирконат лития-лантана, синтез, литий-ионная проводимость, электрохимический импеданс, механические свойства, модуль Юнга, трещиностойкость DOI: 10.31857/S0002337X22020099

ВВЕДЕНИЕ

Твердый электролит со структурой граната и общей формулой $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ привлек много внимания с момента первой публикации [1]. В настоящее время это наиболее изучаемый структурный тип среди твердых электролитов с высокой литий-ионной проводимостью. Устойчивость в контакте с металлическим литием, высокое напряжение разложения (6 В относительно Li^+/Li) в сочетании с невысокой стоимостью исходных материалов делают замещенный цирконат лития-лантана $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ перспективным в качестве твердого электролита для полностью твердофазных литий-ионных аккумуляторов [2–4].

Изучению электрохимических свойств $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ посвящено большое количество публикаций [5–7], в то время как информация относительно механических свойств ограничена [8]. Между тем, механические свойства будут играть важную роль при обработке, монтаже и длительном функционировании элементов аккумуляторной батареи. Материал твердого электролита $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ должен иметь достаточную механическую прочность, чтобы выполнять функции сепаратора и препятствовать образованию трещин и росту дендритов в аккумуляторах [9, 10].

Недавние исследования показывают, что во время заряда/разряда литиевые дендриты предпочтительнее проникают в уже существующие дефекты в твердом электролите через распространяющиеся трещины. В этом случае трещиностойкость, которая описывает способность материала, содержащего трещину, сопротивляться разрушению, также играет решающую роль в определении критической плотности тока. Кроме того, твердый электролит должен быть достаточно прочным, чтобы выдерживать напряжение, вызванное расширением объема электрода при циклировании аккумулятора [11].

 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, как известно, имеет две кристаллические модификации: кубическую и тетрагональную, причем проводимость кубической при комнатной температуре на несколько порядков выше, чем тетрагональной [2, 4–7]. Для стабилизации кубической структуры граната при комнатной температуре используют замещение некоторого количества Li⁺ в кристаллической решетке, например, Al³⁺ или Ta⁵⁺ [12]. При этом способы и приемы синтеза, а также количество замещающего элемента оказывают существенное влияние не только на функциональные свойства (проводимость), но и на механические характеристики ма-

териала. Краткое изложение экспериментальных результатов изучения механических свойств кубического $Li_{7-3x}Al_{x}La_{3}Zr_{2}O_{12}$ приводится в работах [10, 13, 14], где для Аl-замешенного LLZ модуль упругости Е при разных плотностях и размерах зерен варьируется от ~130 до 150 ГПа, а твердость, измеренная методом наноиндентирования, составляет около 9.1 ГПа. В целом, литературные данные скудны, и изучение механических свойств твердого электролита Li_{7 – 3}, Al₂La₃Zr₂O₁₂ со структурой граната несомненно актуально. Также целесообразно сопоставить результаты изучения проводимости и механических характеристик $Li_{7-3x}Al_{x}La_{3}Zr_{2}O_{12}$ со структурой граната с результатами для твердых электролитов со структурой NASICON [15-17].

Цель работы — изучение электрохимических и механических характеристик Al-замещенного твердого электролита $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ кубической модификации, синтезированного методом твердофазного спекания из шихты, состоящей из низкоплавких кристаллогидратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированные твердые электролиты $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (**РФА**), импедансной спектроскопии и потенциостатической хроноамперометрии. Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония), для расшифровки дифрактограмм применяли международную базу данных ICDD PDF-2. Удельную поверхность порошков определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300 (Micromeritics, США). Плотность таблеток измеряли гидростатическим взвешиванием в растворителе CCl₄.

Для изучения ионной проводимости твердых электролитов $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ исследовали дисперсию комплексного импеданса в диапазоне частот $10-2 \times 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала до 0.1 В импедансметром Z-2000 (Elins, Россия). Измерения проводили по двухэлектродной схеме в экранированной ячейке зажимной конструкции. Значение электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии [18] с использованием потенциостата P-8 (Elins, Россия).

Упругие и механические свойства образцов $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера (Nanoskan, Россия). Для изучения микроструктуры образцов использовали двулучевой сканирующий электронный микроскоп Tescan Amber (Чехия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подробно об особенностях синтеза и электрохимических характеристиках твердых электролитов со структурой граната с общей формулой $Li_{7-3x}Al_{x}La_{3}Zr_{2}O_{12}$ описано в работе [19]. Оптимальный состав твердого электролита был выбран на основе анализа литературных данных. Согласно [20], максимальная проводимость для $Li_{7-3x}Al_{x}La_{3}Zr_{2}O_{12}$ достигается при x = 0.2, поэтому нами был выбран состав Li_{6.4}Al_{0.2}La₃Zr₂O₁₂. Твердые электролиты номинального состава Li_{6.4}Al_{0.2}La₃Zr₂O₁₂ (LLZ) синтезировали плавлением при температуре 400-450°С шихты, состоящей из низкоплавких кристаллогидратов (La(NO₃)₃·6H₂O "ч.", ZrO(NO₃)₂·2H₂O "ч. д. а.", Al(NO₃)₃·9H₂O "ч. д. а.") и Li₂CO₃ "ч." с последующим твердофазным спеканием при 900°С [19].

Структура граната образуется в результате взаимодействия исходных компонентов шихты за 1 стадию. По данным РФА, в результате спекания при температуре 900°С в течение 4 ч происходило образование однофазного продукта, не содержащего непроводящих примесных фаз (La₂O₃, ZrO_2 , $La_2Zr_2O_7$). Однако на этой стадии получается смесь тетрагональной и кубической модификаций LLZ. Средний размер частиц порошкообразного LLZ, рассчитанный по величине удельной поверхности (0.9 м²/г), составлял 1.2–1.4 мкм. Порошки прессовали в таблетки без связующих компонентов в пресс-форме диаметром 12 мм усилием 100 МПа и спекали на воздухе в муфеле МИМП-3 под маточным порошком того же состава в следующем режиме: нагрев от комнатной температуры до 1050°С со скоростью 10°С/мин, далее нагрев до 1150°С со скоростью 2°С/мин и изотермическая выдержка при 1150°С в течение 6-8 ч. Суммарная продолжительность температурной обработки составляла около 10 ч (рис. 1). Все рентгеновские рефлексы образца после спекания таблеток при 1150°С (рис. 2) соответствовали кубической модификации LLZ (ICDD 01-080-9103). После спекания на торцы таблеток наносили графитовые электроды, которые применяют при измерениях импеданса наряду с Аu- или Аgпастой [21] и проводили измерения электрохимических характеристик.

Электрохимические характеристики LLZ. Универсальным инструментом для характеристики электрохимических систем является электрохимическая импедансная спектроскопия [22–24]. На рис. 3 приведен типичный вид спектра электрохимического импеданса (графика Найквиста) для таблеток LLZ (представлен увеличенный участок годографа в интервале частот $10^4-2 \times 10^6$ Гц). Годограф демонстрирует низкочастотный луч и полуокружность, которая характеризует сопротивление образца. Общее сопротивление кера-



Рис. 1. Температурный режим спекания прессованных таблеток LLZ (на вставке — вид таблеток LLZ при спекании в корундовом тигле под маточным порошком).

мики определяли из пересечения правой части полуокружности с осью абсцисс и использовали далее для расчета ионной проводимости LLZ. Значение удельной ионной проводимости рассчитывали с учетом геометрических размеров таблетки по формуле

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

где *h* — толщина таблетки, *d* — диаметр таблетки, *R* — сопротивление таблетки, определенное на основе анализа импеданса.

Рассчитанное значение удельной общей ионной проводимости для различных образцов LLZ из разных партий с плотностью ~75% от теоретической ($\rho_{theor} = 5.1 \text{ г/см}^3$) при 20°С находилось на уровне $\sigma_{total} \ge 1.8 \times 10^{-4} \text{ См/см}$. Как следует из анализа литературы [2, 5], значения ионной проводимости для образцов LLZ указанной плотности соответствуют данным большинства исследователей.

Керамические образцы LLZ тестировали относительно сохранности электрофизических свойств при длительном хранении. В работе [25] показано, что спонтанное растрескивание и разрушение спеченных таблеток LLZ происходит после 3 недель выдержки. Ионная проводимость снижалась почти на 3 порядка величины после хранения таблеток LLZ на воздухе в течение 25 дней. Это происходит из-за формирования непроводящих фаз: Li₂CO₃ (на поверхности таблеток) и La₂Zr₂O₇ (в объеме). Еще более значительными будут изменения при хранении порошкообразных образцов LLZ. В этом заключается существенное от-



Рис. 2. Дифрактограмма LLZ после спекания при 1150°C в течение 6 ч.

личие твердых электролитов со структурой граната от устойчивых на воздухе литийпроводящих твердых электролитов со структурой NASICON $(Li_{1+x}Al_xTi(Ge)_{2-x}(PO_4)_3)$ [15].

Мы установили, что процесс образования карбоната лития в результате хранения на возлухе твердого электролита LLZ в виде таблеток является обратимым, т.к. при повторном отжиге при температуре 900°С в течение 2 ч значение проводимости практически возвращалось к исходному. Снижение ионной проводимости в результате хранения таблеток LLZ в течение 1.5 месяца составляло 2 порядка величины. Резкое снижение проводимости синтезированных образцов при хранении на воздухе вызывает необходимость работы с образцами LLZ в условиях сухого бокса и последующего хранения в запаянных ампулах. Процедура повторного отжига таблеток LLZ применялась авторами [26] для восстановления деградированного твердого электролита в результа-



Рис. 3. Типичный спектр электрохимического импеданса таблетки LLZ (диаметром 11 и толщиной 1.6 мм) при 20°С (цифрами обозначены показатели степени частоты).



Рис. 4. Хроноамперометрическая кривая ячейки C/LLZ/С, измеренная при приложенном напряжении 1 В.

те образования Li-дендритов во время электрохимических испытаний в ячейке Li/LLZ/Li. За образование дендритов в твердом электролите может быть ответственна высокая электронная проводимость. Поэтому снижение электронной проводимости имеет решающее значение для применения полностью твердотельных Li-аккумуляторов [18].

Электронную проводимость LLZ определяли методом потенциостатической хроноамперометрии [18], поляризационная кривая представлена на рис. 4. Постоянное напряжение 1.0 В от потенциостата P-8 прикладывали к симметричной ячейке C/LLZ/C с блокирующими графитовыми электродами. В первые 10 мин происходило резкое снижение тока, затем наблюдалось постепенное снижение и в течение 60 мин устанавливалось стационарное значение. Электронную проводимость рассчитывали по формуле

$$\sigma_{\rm eff} = \frac{I_{\rm cr}h}{US},\tag{2}$$

где I_{ct} — ток стабилизации, U — приложенное постоянное напряжение, h — толщина таблетки, S площадь поперечного сечения таблетки.

Значение электронной проводимости LLZ не превышало 2.7×10^{-9} См/см, что коррелирует с известными данными [18, 27, 28] и на 5 порядков ниже величины ионной проводимости. Соотношение между ионной и электронной проводимостью LLZ удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для разработки твердотельных устройств на их основе.

Микроструктура и механические характеристики LLZ. На рис. 5а представлено СЭМ-изображение микроструктуры образца LLZ. Видно, что материал довольно плотный, поры расположены беспорядочно; размеры зерен составляют от 1.5 до 20 мкм. В структуре наблюдаются довольно протяженные участки (до 50 мкм), где зерна консолидированы и не имеют четких границ между собой.

Механические свойства образцов LLZ исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера Nanoskan (результаты представлены в табл. 1). Сначала были изучены механические характеристики керамических образцов LLZ, хранившихся на воздухе в течение 25 дней (LLZ-1 и LLZ-2). Затем для удаления поверхностного слоя карбоната лития, который образуется при хранении, эти образцы сошлифовали на 0.2 мм, отполировали безводными суспензиями с алмазным порошком 3 и 0.1 мкм (LLZ-1a и LLZ-2a) и быстро, чтобы избежать повторной деградации, выполнили необходимые измерения.

Микротвердость (Н) керамических образцов определяли методом сравнительной склерометрии при нагрузках на индентор 5-15 мН [29]. Значения микротвердости, полученные при различных нагрузках, усреднялись по нескольким измерениям. Для определения модуля Юнга (Е) пользовались методом силовой спектроскопии [30]. В результате взаимодействия индентора с материалом частота колебаний зонда возрастает по мере прижимания к поверхности. В соответствии с математическим описанием на основе модели Герца угол наклона зависимости частоты колебаний от глубины внедрения (кривой подвода) пропорционален модулю упругости исследуемого материала [30]. Значение модуля упругости определяли по соотношению углов наклона кривых подвода для исследуемого и эталонного образцов. Для каждого образца определяли значение модуля Юнга как среднее по 16 измерениям. В качестве иглы индентора использовали трехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине $\sim 60^{\circ}$, радиус закругления острия ~100 нм позволял проводить измерения в



Рис. 5. Микроструктура LLZ (а), ионный срез LLZ, демонстрирующий внутризеренные трещины (б).

пределах зерна керамики LLZ и получать абсолютное значение модуля Юнга для этого материала.

При хранении на воздухе в результате формирования нежелательных фаз (Li₂CO₃) на поверхности и по микротрещинам в объеме образцов [25] микроструктура LLZ становится более неоднородной, возникают микронапряжения, приволяшие к растрескиванию. За счет образования дополнительных микротрещин на поверхности меняется общий характер разрушения материала при нагрузке: разрушение идет и по границам зерен, и внутри зерна (рис. 5б). В результате образцы демонстрируют на поверхности (LLZ-1 и LLZ-2) гораздо более низкие значения механических характеристик, чем в объеме (LLZ-1a и LLZ-2a, см. табл. 1), где, по всей видимости, превалирует разрушение под нагрузкой внутри зерен, что характерно скорее для монокристаллов, более структурно упорядоченных и однородных.

Результаты позволили оценить критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода K_{lc} , являющийся критерием трещиностойкости материала. Трещиностойкость K_{lc} определялась в соответствии с моделью [31] по формуле

$$K_{\rm Ic} = 0.016 \left(\frac{E}{H}\right)^{0.5} \frac{P}{c^{1.5}},\tag{3}$$

где *P* — прикладываемая нагрузка, *с* — среднее расстояние от центра отпечатка до конца трещины.

Из табл. 1 видно, что керамические образцы LLZ после удаления дефектного слоя, содержащего карбонат лития, демонстрируют существенно большие значения модуля Юнга, а также микротвердость и трещиностойкость, сравнимые с соответствующими характеристиками Al-LLZ, полученного методом многоступенчатого высокотемпературного спекания [13]. Целесообразно сопоставить упругие свойства LLZ с таковыми для других твердооксидных литий-ионных проводников: модуль Юнга LLZ выше, чем $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, но меньше, чем $Li_{3x}La_{0.67-x}TiO_3$ [12]. Ожидается, что LLZ будет иметь более высокую устойчивость к зарождению дендритов Li при циклировании. В этой связи LLZ является оптимальным выбором в качестве твердого электролита для использования в ячейках с Li-анолом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы Al-замещенные образцы литийпроводящего твердого электролита со структурой граната состава Li_{6.4}Al_{0.2}La₃Zr₂O₁₂. Образование на 1-й стадии жидкой фазы (расплава) способствует равномерному распределению добавки

Образец	ρ, %	Н, ГПа	<i>Е</i> , ГПа	<i>K</i> _{I<i>c</i>} , МПа м ^{0.5}
LLZ-1	76	3.1 ± 0.3	117 ± 2	0.9 ± 0.2
LLZ-1a	76	8.2 ± 0.9	188 ± 4	1.1 ± 0.2
LLZ-2	75	3.6 ± 0.5	119 ± 2	0.9 ± 0.2
LLZ-2a	75	7.6 ± 0.9	281 ± 5	1.2 ± 0.2
Al-LLZ [14]	93	8.5 ± 0.4	146 ± 7	1.2 ± 0.2

Таблица 1. Механические характеристики керамики LLZ

Примечание. р – плотность, H – микротвердость, E – модуль Юнга, K_{Ic} – трещиностойкость.

Al, стабилизирующего кубическую модификацию LLZ, и обеспечивает однофазность порошкообразного твердого электролита LLZ с Li-ионной проводимостью на уровне ≥1.8 × 10⁻⁴ См/см.

Изучены механические характеристики (микротвердость, трещиностойкость, модуль Юнга) керамики LLZ, полученной из однофазных порошков методом холодного прессования с последующим высокотемпературным спеканием. Керамические образцы LLZ демонстрируют удовлетворительные механическую прочность и проводимость, однако в сравнении с $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}(\text{Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ они неустойчивы при хранении на воздухе в обычных условиях вследствие образования на поверхности карбоната лития.

Установлено, что процесс образования на поверхности карбоната лития является обратимым: при повторном отжиге таблетки LLZ при температуре 900°С значение ионной проводимости практически возвращалось к исходному.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li₇La₃Zr₂O₁₂ // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7778–7781. https://doi.org/10.1002/anie.200701144
- 2. *Thangadurai V., Narayanan S., Pinzaru D.* Garnet-Type Solid-State Fast Li Ion Conductors for Li Batteries: Critical Review // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 4714–4727.

https://doi.org/10.1039/c4cs00020j

- Ильина Е.А., Саетова Н.С., Расковалов А.А. Полностью твердофазный перезаряжаемый источник тока Li-Ga-Ag|Li₇La₃Zr₂O₁₂ + Li₂O-Y₂O₃-SiO₂|Li₂O-V₂O₅-B₂O₃ // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. Вып. 9. С. 1142–1147.
- Kumar P.J., Nishimura K., Senna M., Düvel A., Heitjans P., Kawaguchi T., Sakamoto N., Wakiya N., Suzuki H. A Novel Low-Temperature Solid-State Route for Nanostructured Cubic Garnet Li₇La₃Zr₂O₁₂ and Its Application to Li-Ion Battery // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 62656–62667. https://doi.org/10.1039/c6ra09695f
- Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., Shankar L.S., Murugan R. Lithium Garnets: Synthesis, Structure, Li⁺ Conductivity, Li⁺ Dynamics and Applications // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 88. P. 325–411. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.007
- 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 "Li₇La₃Zr₂O₁₂" Garnet: a Fast Lithium-Ion Conductor // Inorg.

Chem. 2011. V. 50. P. 1089–1097. https://doi.org/10.1021/ic101914e

- Ильина Е.А., Александров А.В., Расковалов А.А., Баталов Н.Н. Оптимизация условий приготовления керамического Li₇La₃Zr₂O₁₂ для литиевых источников тока // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. Вып. 8. С. 1250–1254.
- Wolfenstine J., Allen J.L., Sakamoto J., Siegel D.J., Choe H. Mechanical Behavior of Li-Ion-Conducting Crystalline Oxide-Based Solid Electrolytes: a Brief Review // Ionics. 2018. V. 24. P. 1271–1276. https://doi.org/10.1007/s11581-017-2314-4
- Deiner L.J., Bezerra C.A.G., Howell T.G., Powell A.S. Digital Printing of Solid-State Lithium-Ion Batteries // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. 1900737. https://doi.org/10.1002/adem.201900737
- Nonemacher J.F., Hüter C., Zheng H., Malzbender J., Krüger M., Spatschek R., Finsterbusch M. Microstructure and Properties Investigation of Garnet Structured Li₇La₃Zr₂O₁₂ as Electrolyte for All-Solid-State Batteries // Solid State Ionics. 2018. V. 321. P. 126–134. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.016
- Fu Z., Zhang L., Gritton E., Godbey G., Hamann T., Gong Y., McOwen D., Wachsman E. Probing Mechanical Properties of Doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ Garnet Thin Electrolyte for Solid-State Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 22. P. 24693–24700. https://doi.org/10.1021/acsami.0c01681
- Matsuda Y., Itami Y., Hayamizu K., Ishigaki T., Matsui M., Takeda Y., Yamamoto O., Imanishi N. Phase Relation, Structure and Ionic Conductivity of Li_{7-x-3y}Al_yLa₃Zr_{2-x}Ta_xO₁₂ // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 78210-78218. https://doi.org/10.1039/C6RA13317G
- Yu S., Schmidt R.D., Garcia-Mendez R., Herbert E., Dudney N.J., Wolfenstine J.B., Sakamoto J., Siegel D.J. Elastic Properties of the Solid Electrolyte Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 197–206. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03854
- Wang A.-N., Nonemacher J.F., Yan G., Finsterbusch M., Malzbender J., Krüger M. Mechanical Properties of the Solid Electrolyte Al-Substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) by Utilizing Micro-Pillar Indentation Splitting Test // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 3201–3209. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.032
- 15. *Куншина Г.Б., Щербина О.Б., Бочарова И.В.* Проводимость и механические свойства керамических литийпроводящих твердых электролитов со структурой NASICON // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 9. С. 554–563.

https://doi.org/10.31857/S0424857021080077

- 16. Свитанько А.И., Новикова С.А., Стенина И.А., Скопец В.А., Ярославцев А.Б. Микроструктура и ионный перенос в материалах Li_{1+x}Ti_{2-x}M_x(PO₄)₃ (M – Cr, Fe, Al) со структурой NASICON // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 3. С. 295–302. https://doi.org/10.7868/S0002337X14030142
- 17. *Мошарева М.А., Новикова С.А.* Синтез и исследование проводимости твердых электролитов Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ (*x* = 0–0.65) // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 301–306. https://doi.org/10.7868/S0044457X18030054

- Han F., Westover A.S., Yue J., Fan X., Wang F., Chi M., Leonard D.N., Dudney N.J., Wang H., Wang C. High Electronic Conductivity as the Origin of Lithium Dendrite Formation within Solid Electrolytes // Nature Energy. 2019. V. 4. P. 187–196. https://doi.org/10.1038/s41560-018-0312-z
- Куншина Г.Б., Иваненко В.И., Бочарова И.В. Синтез и изучение проводимости Аl-замещенного Li₇La₃Zr₂O₁₂ // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. C. 734–740. https://doi.org/10.1134/S0424857019060136
- Wachter-Welzl A., Kirowitz J., Wagner R., Smetaczek S., Brunaue, G.C., Bonta M., Rettenwander D., Taibl S., Limbeck A., Amthauer G., Fleiga J. The Origin of Conductivity Variations in Al-Stabilized Li₇La₃Zr₂O₁₂ Ceramics // Solid State Ionics. 2018. V. 319. P. 203–208. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.01.036
- Shao Y., Wang H., Gong Z., Wang D., Zheng B., Zhu J., Lu Y., Hu Y.-S., Guo X., Li H., Huang X., Yang Y., Nan C.-W., Chen L. Drawing a Soft Interface: An Effective Interfacial Modification Strategy for Garnet-Type Solid-State Li Batteries // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. P. 1212–1218. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00453
- Krasnikova I.V., Pogosova M.A., Sanin A.O., Stevenson K.J. Methods & Protocols: towards Standardization of Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies of Li-Ion Conductive Ceramics // Chem. Mater. 2020. V. 32. P. 2232–2241.

https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04899

- Deivanayagam R., Shahbazian-Yassar R. Electrochemical Methods and Protocols for Characterization of Ceramic and Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries // Batteries Supercaps. 2020. V. 3. P. 1–12. https://doi.org/10.1002/batt.202000221
- Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // Adv. Mater. 1990. V. 2. № 3. P. 132–138.

- 25. *Kobi S., Mukhopadhyay A.* Structural (in)Stability and Spontaneous Cracking of Li–La-Zirconate Cubic Garnet upon Exposure to Ambient Atmosphere // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 4707–4718. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.014
- 26. Inada R., Takeda A., Yamazaki Y., Miyake S., Sakurai Y., Thangadurai V. Effect of Postannealing on the Properties of a Ta-Doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolyte Degraded by Li Dendrite Penetration // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 12. P. 12517–12524. https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02474
- Rangasamy E., Wolfenstine J., Sakamoto J. The Role of Al and Li Concentration on the Formation of Cubic Garnet Solid Electrolyte of Nominal Composition Li₇La₃Zr₂O₁₂ // Solid State Ionics. 2012. V. 206. P. 28–32.

https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.10.022

- Cheng L., Hou H., Lux S., Kostecki R., Davis R., Zorba V., Mehta A., Doeff M. Enhanced Lithium Ion Transport in Garnet-Type Solid State Electrolytes // J. Electroceram. 2017. V. 38. P. 168–175. https://doi.org/10.1007/s10832-017-0080-3
- 29. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 1. P. 3–20. https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3
- Maslenikov I.I., Reshetov V.N., Useinov A.S. Mapping the Elastic Modulus of a Surface with a NanoScan 3D Scanning Microscope // Instrum. Exp. Tech. 2015. V. 58. P. 711–717. https://doi.org/10.1134/S0020441215040223
- Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 9. P. 533– 538.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x