

ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© Е. А. Ильина, Е. Д. Лялин, Б. Д. Антонов, А. А. Панкратов

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН,
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20
E-mail: koksharova.zh@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 августа 2019 г.

После доработки 8 сентября 2019 г.

Принята к публикации 27 сентября 2019 г.

Синтез твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.0$ – 2.0) был проведен золь-гель методом, в качестве одного из исходных соединений использовали Nb_2O_5 . Предложенная методика синтеза позволила снизить температуру и время отжига по сравнению с твердофазным методом синтеза с 1200 в течение 36 ч до 1150°C в течение 1 ч. В ходе работы было исследовано влияние допирования соединения $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ по подрешетке Zr ниобием (Nb^{5+}) на его кристаллическую структуру, морфологию и электропроводность. Установлено, что полученные соединения с $x > 0.1$ являлись однофазными и имели кубическую структуру $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$. С помощью растровой электронной микроскопии изучены морфология и размер зерен полученных твердых электролитов; средний размер зерен керамических образцов равен 1 – 4 мкм. Сопротивление твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.0$ – 2.0) измерено методом электрохимического импеданса. Определено, что $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ обладает наиболее высоким значением общей литий-ионной проводимости при 25°C — $4.0 \cdot 10^{-5}$ См·см $^{-1}$. Показана возможность и перспективность использования золь-гель метода для получения твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, допированных ионами Nb^{5+} .

Ключевые слова: твердый электролит; $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; гранатоподобная структура; золь-гель синтез; литий-ионная проводимость; электрохимический импеданс

DOI: 10.1134/S0044461819120041

Литиевые и литий-ионные источники тока обладают высокой удельной энергоемкостью и имеют широкую область применения, что делает их одними из наиболее перспективных источников тока в настоящее время. Одним из актуальных направлений исследования является поиск твердых электролитов для данных аккумуляторов, которые должны обладать высокими значениями униполярной литий-ионной проводимости, химической устойчивостью к катодным и анодным материалам и высокой плотностью керамических мембран, а также разработка методики синтеза данных материалов при более низких температурах и времени спекания, что в свою очередь позволит снизить энергозатраты, связанные с получением твердого электролита. Огромный интерес к литийпроводящим твердым электролитам подтверждается многочисленными статьями обзорного и экспериментального характера [1–5].

На данный момент особое внимание обращено на твердые электролиты с гранатоподобной структурой. Соединения $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) с кубической структурой и литий-ионной удельной проводимостью $\sim 10^{-6}$ См·см $^{-1}$ при 25°C являются первыми примерами суперионных проводников, имеющих гранатоподобную структуру, которые положили начало гранатоподобному семейству твердых электролитов [6–8]. В 2007 г. исследователям удалось получить многообещающий твердый электролит — $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ), который не только обладает высокой электропроводностью (общая удельная проводимость кубической модификации при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-4}$ См·см $^{-1}$), но и является устойчивым к металлическому литию [9]. LLZ имеет две структурные модификации: кубическую и тетрагональную. Кубическая структура обладает более высокими значениями проводимости при комнатной температуре

по сравнению с тетрагональной (удельная проводимость тетрагональной модификации LLZ составляет $\sim 10^{-6}$ – 10^{-7} См·см⁻¹ при 25°C). Стоит отметить, что стабилизация высокопроводящей кубической модификации LLZ возможна только при введении некоторых допантов, таких как Al³⁺ (ионный радиус 0.57 Å), Ga³⁺ (0.62 Å), Y³⁺ (0.97 Å), Nb (0.66 Å) и др. [1, 10–14]. При этом замещение части ионов циркония (ионный радиус 0.82 Å) на ниобий (ионный радиус 0.66 Å) представляется одним из наиболее перспективных, так как ионные радиусы данных элементов имеют близкие значения.

Синтез твердых электролитов на основе LLZ с добавкой Nb производится зачастую по твердофазной методике с выдержкой при высоких температурах в течение длительного времени (1200°C, 36 ч [14], 1150°C, 25 ч [15]). Синтез по золь-гель методике приводит к получению керамики с более мелким размером частиц, что позволяет получить конечный продукт с более высокими значениями электропроводности, а также снизить температуру и время спекания керамических мембран [1, 16]. Так, в работе [17] золь-гель синтез LLZ, допированного ионами алюминия и молибдена, позволил эффективно снизить температуру спекания керамики, повысив ее ионную проводимость и плотность. В работе [18] была осуществлена попытка синтеза золь-гель методом при низких температурах (700°C) твердых электролитов Li₇La₃(Zr_{2-x}Nb_x)O₁₂ ($x = 0.05, 0.25, 0.5, 1.0$ и 1.5) с использованием Nb(OC₂H₅)₅, однако высокие значения проводимости керамики не были достигнуты (удельная электропроводность твердого электролита Li₇La₃ZrNbO₁₂ составила $1 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹ при комнатной температуре). В работе [19] при синтезе цирконата лития Li₂ZrO₃ карбонат лития растворяли в HNO₃, затем добавляли нерастворимый ZrO₂ и этиленгликоль. Полученную смесь выпаривали и поэтапно отжигали. Благодаря предложенной методике удалось получить конечный продукт с более мелким размером частиц при более низкой температуре конечного отжига по сравнению с твердофазным синтезом.

Целью данной работы являлся синтез твердых электролитов Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}Nb_xO₁₂ в широком концентрационном диапазоне золь-гель методом и исследование структуры, фазового состава, морфологии и электропроводности полученных твердых электролитов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для синтеза твердых электролитов Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}Nb_xO₁₂ ($x = 0$ – 2.0) золь-гель методом использовали Li₂CO₃ (ос.ч.),

La₂O₃ (ч.д.а.), Nb₂O₅ (ос.ч.) и ZrO(NO₃)₂·2H₂O (ч.д.а.). La₂O₃ и Nb₂O₅ предварительно прокалывали при 1000°C в течение 1 ч. Li₂CO₃ брали с 10%-ным избытком, так как при высоких температурах возможны потери Li₂O вследствие его летучести [9]. Исходные реактивы Li₂CO₃ и La₂O₃ растворяли в разбавленной азотной кислоте (ос.ч.). ZrO(NO₃)₂·2H₂O и C₆H₈O₇·H₂O (х.ч.) растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды. Количество введенной в синтез лимонной кислоты составляло двойной избыток по сравнению с эквивалентным содержанием всех металлов в синтезируемом соединении. Полученные растворы смешивали и затем добавляли труднорастворимый оксид ниобия. Полученную смесь выпаривали до образования прозрачного геля. Гель высушивали при $\sim 200^\circ\text{C}$. Полученный продукт поэтапно отжигали на воздухе при температурах 700, 800 и 900°C в течение 1 ч для удаления органических остатков и сажи, а также формирования основной фазы. После каждой стадии отжига порошок перетирала в агатовой ступке. Полученный порошок подвергался одноосному прессованию при давлении 240 МПа, после достижения заданного давления образцы выдерживали в течение 1 мин для релаксации напряжений. Спрессованные образцы отжигали при 1150°C в течение 1 ч на воздухе на Pt-подложке. Спекание проводили в засыпке из порошка того же состава, для того чтобы уменьшить возможные потери оксида лития вследствие его летучести.

Критерием оценки полноты прохождения синтеза служили данные рентгенофазового анализа (РФА). РФА проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония), CuK_α-излучение, интервал углов рассеяния $2\theta = 10$ – 65° . Идентификацию соединений проводили сопоставлением полученных данных с базой данных PDF-2.

Микрофотографии поверхности образцов LLZ получали с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия).

Для измерения электропроводности в качестве электродов на торцы образцов наносили галлий-серебряную пасту. Электропроводность измеряли методом электрохимического импеданса с помощью измерителя E7-25 (MNIPI, Беларусь) в частотном диапазоне 0.025–1000 кГц. Измерения проводили в интервале температур 20–210°C в двухэлектродной электрохимической ячейке с серебряными токоотводами на воздухе.

Обсуждение результатов

Согласно данным РФА (рис. 1) без добавки ниобия получен однофазный Li₇La₃Zr₂O₁₂ тетрагональной

модификации. При $x = 0.1$ наблюдается смесь тетрагональной и кубической модификаций LLZ, а также дополнительный примесный пик, относящийся к $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Стоит отметить, что при получении твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ с помощью твердофазного метода синтеза состав с $x = 0.1$ также был неоднородным и представлял собой смесь двух структурных модификаций LLZ [15]. Составы с $x > 0.1$, полученные в данной работе, являлись однофазными и имели кубическую структуру $Ia\bar{3}d$, характерную для соединения $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, синтезированного твердофазным методом в работах [5–7].

С помощью рентгеноструктурного анализа были рассчитаны параметры решетки соединений с $x > 0.1$ в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0$ – 2.0), имеющих кубическую структуру. Для кубического $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ параметр решетки a , равный $12.9894(4)$ Å, приведен из литературных данных [20]. Из рис. 2 видно, что параметр решетки a постепенно уменьшается при замещении Zr^{4+} на Nb^{5+} , что обусловлено меньшим ионным радиусом ниобия, а также уменьшением количества Li^+ в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$. Параметр кристаллической решетки a для $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, полученного с помощью золь-гель метода синтеза, равен

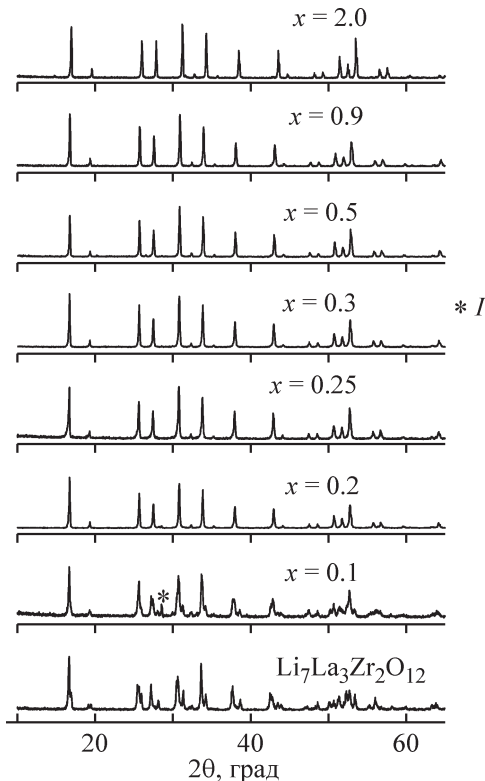


Рис. 1. Дифрактограммы твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0$ – 2.0) после отжига при 1150°C в течение 1 ч.
I — $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

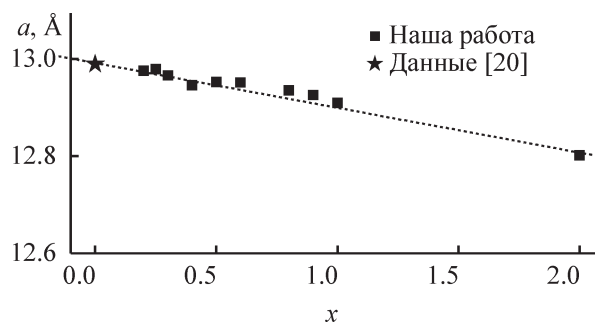


Рис. 2. Зависимость параметра решетки a в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ от содержания Nb.

$12.8020(4)$ Å и близок по значению к данным [8], полученным для указанного соединения при твердофазном синтезе — $12.801(2)$ Å.

Морфология и размер керамических зерен твердых электролитов в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$, полученных с помощью золь-гель метода, были изучены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рис. 3 представлены микрофотографии исследуемых твердых электролитов с $x = 0.25$, 0.5 и 0.8 , снятые в режиме отраженных (слева) и вторичных электронов (справа). Съемка в режиме отраженных электронов позволяет выявить присутствие нескольких фаз в составе исследуемых образцов по изменению цвета керамических зерен. Из представленных на рис. 3 данных можно сделать вывод об однофазности синтезированных твердых электролитов. Изображения, полученные в режиме вторичных электронов, более четко отображают морфологию керамического зерна. Средний размер зерен для составов с $x = 0.25$, 0.5 и 0.8 составляет 1 – 4 мкм. Однако при большем увеличении (рис. 3, в) можно предположить, что наблюдаемые керамические зерна состоят из более мелких частиц (<1 мкм). Таким образом, предложенная растворная методика синтеза твердых электролитов в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ позволила получить керамические мембраны с размером зерна ~ 1 – 4 мкм.

Типичные годографы импеданса электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ при 25 и 130°C представлены на рис. 4. В спектрах импеданса для соединений с $x < 0.6$ можно выделить две полуокружности. Пересечение полуокружности с осью реальных сопротивлений вблизи начала координат можно связать с сопротивлением объема твердого электролита (R_b), в то время как вторая полуокружность в низкочастотной области относится к сопротивлению границ зерен (R_{gb}), а низкочастотный луч относится к импедансу Варбурга (рис. 4, а). В таблице приведены значения сопротивления и удельной электропроводности

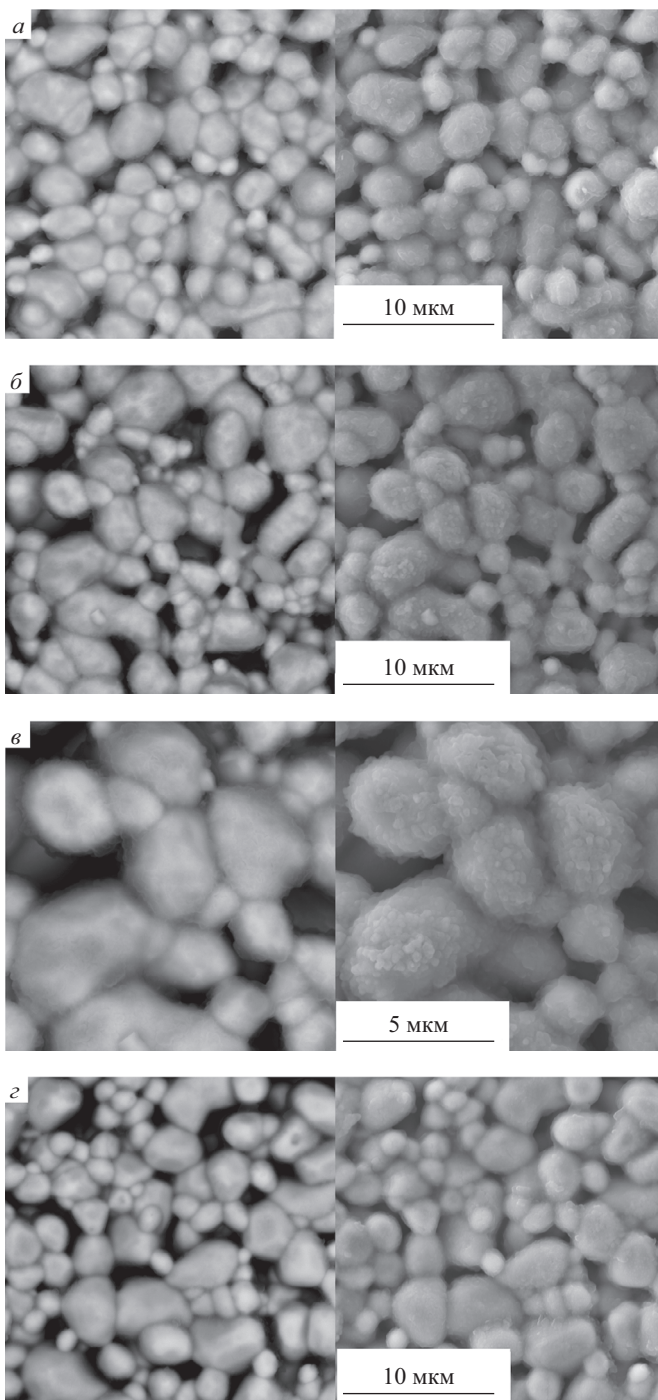


Рис. 3. РЭМ-микрофотографии поверхности твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ с $x = 0.25$ (а), 0.5 (б, в), 0.8 (г).

Изображения получены в режиме отраженных (слева) и вторичных электронов (справа).

объема и границ зерен исследуемых электролитов с $x = 0.1$ – 0.5 при 25°C . Наблюдается резкое увеличение удельной проводимости для состава с $x = 0.2$: для объемной проводимости (σ_b) — на один порядок, а для межзеренной (σ_{gb}) — на два порядка величины.

Такое поведение обусловлено фазовым переходом твердого электролита на основе LLZ из тетрагональной модификации в кубическую. Уменьшение сопротивления границ зерен у $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ при переходе от $x > 0.1$ может быть также обусловлено увеличением плотности керамической мембраны от ~ 3.0 ($x = 0.1$) до ~ 3.8 $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ ($x > 0.1$). Затем для соединения $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ происходит небольшое увеличение проводимости объема и границ зерен. Для составов с $x = 0.3$ – 0.5 σ_b и σ_{gb} имеют более низкие значения и практически не изменяются.

Для образцов с $x > 0.5$ спектр импеданса при комнатной температуре не удалось разделить на две полуокружности, так как они сливались в одну (рис. 4, б). При температурах выше 100°C для всех исследуемых электролитов наблюдается только луч (рис. 4, в). Таким образом, разделить вклады сопротивлений объема и границ зерен электролита при измерениях в частотном диапазоне 0.025 – 1000 кГц не представляется возможным для всех полученных соединений. Общее сопротивление (R_t) твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ определяли по пересечению низкочастотного луча (импеданс Варбурга) с осью реальных сопротивлений.

Температурные зависимости общей электропроводности для некоторых исследуемых составов в координатах Аррениуса представлены на рис. 5. В исследуемом интервале температур все зависимости являются прямолинейными; перегибы, связанные с фазовыми переходами, отсутствуют. При увеличении содержания ниобия от 0.0 до 0.25 в исследуемых твердых электролитах происходит рост электропроводности, а затем ее снижение. Наблюдаемый на концентрационной зависимости электропроводности (рис. 6, а) рост проводимости на два порядка величины при изменении содержания ниобия от 0.1 до 0.2 связан с фазовым переходом из тетрагональной модификации в кубическую. Максимальной величиной удельной литий-ионной проводимости при комнатной температуре обладает твердый электролит $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ — $4.0 \cdot 10^{-5}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$. Рост электропроводности в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ авторы работы [14] связывают с повышением подвижности носителей заряда в структуре твердого электролита для состава с $x = 0.25$ по сравнению с $x = 0$. При дальнейшем увеличении содержания ниобия в LLZ наблюдается снижение удельной электропроводности до $\sim 10^{-6}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$. При более высоких температурах ее значения для составов с $x = 0.4$ – 2.0 близки. Удельная проводимость твердого электролита $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, полученного золь-гель методом синтеза, составила $6.8 \cdot 10^{-6}$ $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 25°C , что в

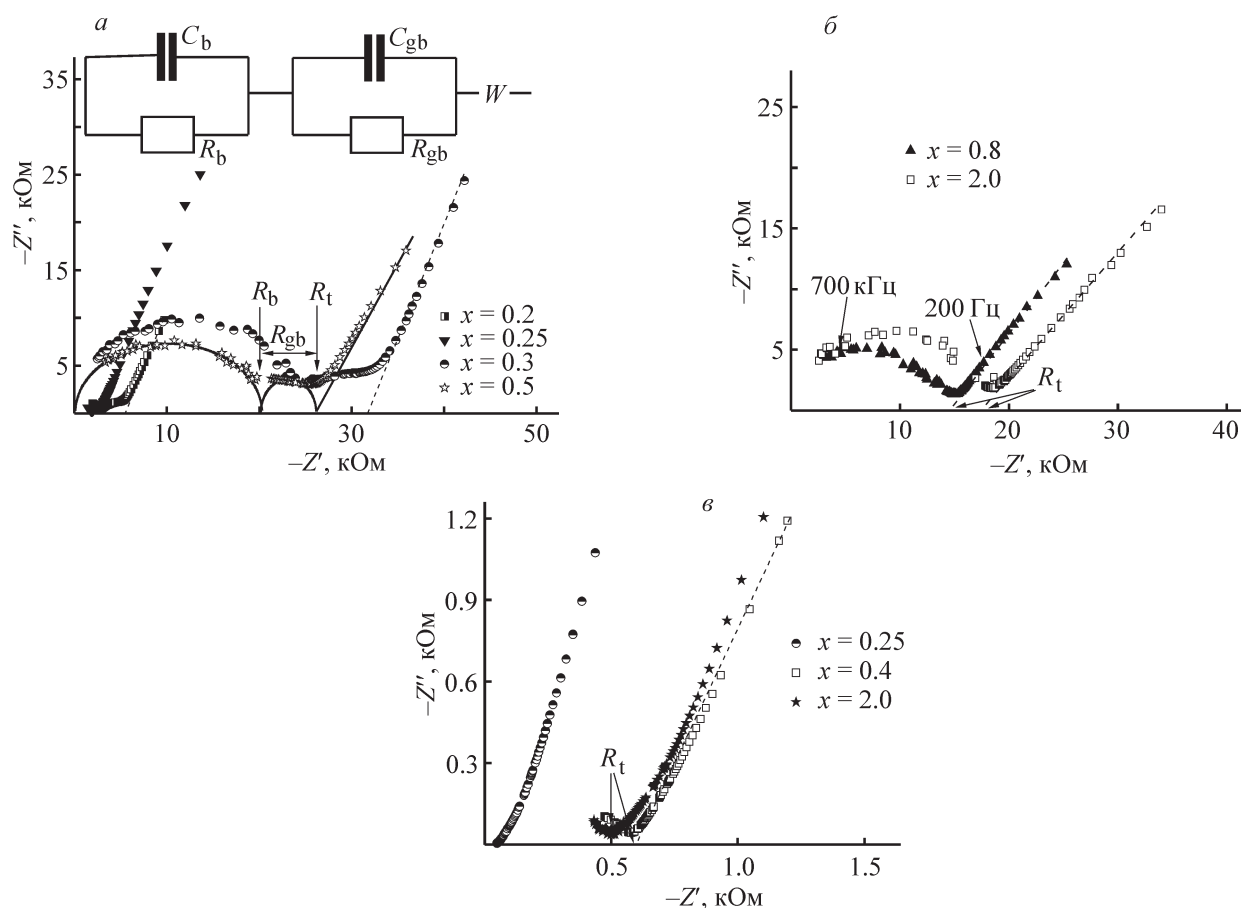


Рис. 4. Годографы импеданса твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$, измеренные при 25 (а, б) и 130°C (в).

несколько раз больше значения ($3.4 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), полученного в работе [8] при твердофазном синтезе данного соединения.

Значения энергии активации находили из углов наклона линейных графиков зависимости $\ln(\sigma T) - 1/T$ методом наименьших квадратов. Энергия активации проводимости в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$

уменьшается при увеличении количества ниобия до содержания, соответствующего $x = 0.25$ ($39.2 \pm 1.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), затем наблюдается небольшой скачок для состава с $x = 0.3$. Для твердых электролитов с $x = 0.5\text{--}2.0$ энергия активации имеет близкие значения с величиной, полученной для состава с $x = 0.25$ (рис. 6, б).

Значения сопротивлений и удельной проводимости объема (R_b , σ_b) и границ зерен (R_{gb} , σ_{gb}) твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.1\text{--}0.5$) при 25°C

x	R_b	R_{gb}	σ_b	σ_{gb}
	Ом		См·см ⁻¹	
0.1	25470	214860	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$
0.2	2870	2630	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$
0.25	1920	1400	$6.6 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^{-5}$
0.3	24590	8300	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
0.4	21300	9600	$5.7 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
0.5	19500	6400	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$

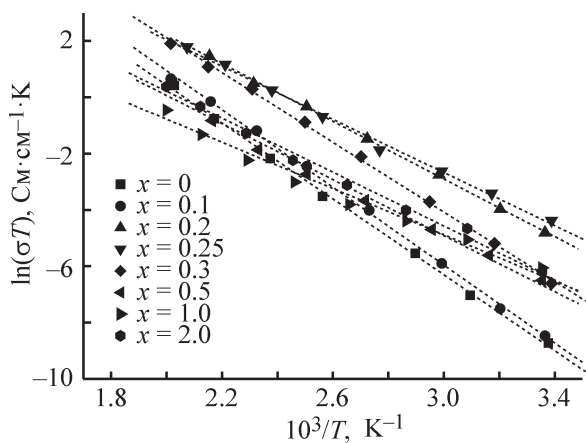


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ в координатах Аррениуса.

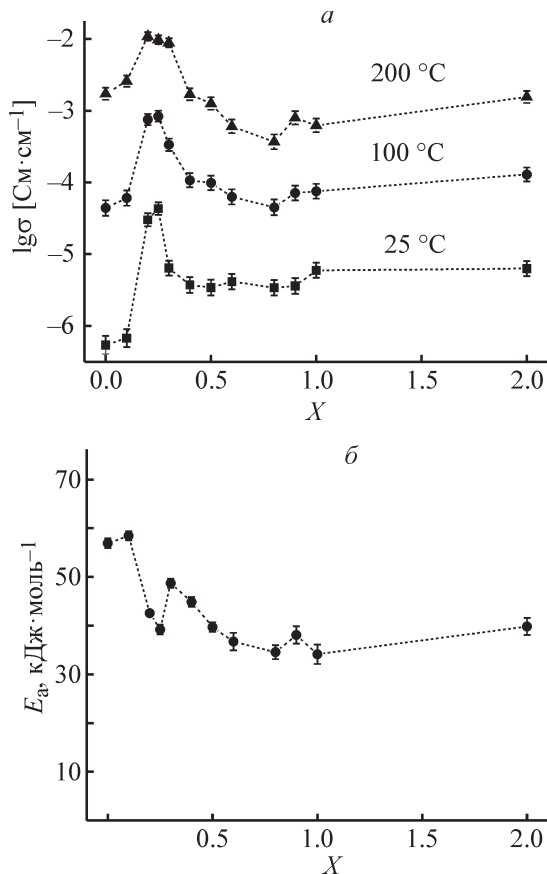


Рис. 6. Концентрационные зависимости общей проводимости образцов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ при различных температурах (а) и энергия активации электропроводности (б).

Выводы

В ходе работы золь-гель методом синтеза с использованием в качестве одного из исходных соединений Nb_2O_5 получены литийпроводящие твердые электро-

литы $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.0-2.0$). Применение данной методики позволило снизить температуру и время отжига керамических образцов по сравнению с твердофазным методом синтеза с 1200 в течение 36 ч до 1150°C в течение 1 ч, а также получить твердые электролиты в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}-\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ со средним размером керамических зерен $\sim 1-4$ мкм. С помощью РФА было установлено, что образец с $x = 0.1$ представлял собой смесь тетрагональной и кубической модификации $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, однако большее введение Nb^{5+} способствовало формированию однофазных образцов с кубической модификацией *Ia-3d*. Сопротивление керамики $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.0-2.0$) измерено методом электрохимического импеданса в интервале температур 20–210°C. Установлено, что общая литий-ионная проводимость твердых электролитов $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ увеличивается при небольшом введении ниобия и достигает максимального значения ($4.0 \cdot 10^{-5} \text{ Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 25°C) для состава с $x = 0.25$. Рост электропроводности в исследуемой системе связан с повышением подвижности носителей заряда (Li^+) в структуре твердого электролита для состава с $x = 0.25$ по сравнению с $x = 0$. При увеличении содержания ниобия ($x > 0.25$) в синтезируемых твердых электролитах наблюдалось снижение удельной электропроводности до $\sim 10^{-6} \text{ Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$ при комнатной температуре. Таким образом, в ходе работы показана перспективность использования золь-гель метода для получения твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, допированных ионами Nb^{5+} . Полученные твердые электролиты могут быть использованы в литий-ионных аккумуляторах.

Благодарности

Аттестацию полученных материалов проводили с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1382.2019.3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Ильина Евгения Алексеевна, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1759-5234>

Лялин Ефим Дмитриевич, лаборант, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-0539-506X>

Антонов Борис Дмитриевич, к.х.н., с.н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-6793-1561>

Панкратов Александр Александрович, к.х.н., н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3407-5580>

Список литературы

- [1] 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>
- [2] Ярославцев А. Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1276 [Yaroslavtsev A. B. Solid electrolytes: Main prospects of research and development // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. P. 1255–1276. <https://doi.org/10.1070/RCLR4634>].
- [3] Kammampata S. P., Thangadurai V. Cruising in ceramics — discovering new structures for all-solid-state batteries — fundamentals, materials, and performances // *Ionics.* 2018. V. 24. P. 639–660. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-017-2372-7>
- [4] Liu Q., Geng Z., Han C., Fu Y., Li S., He Y., Li B. Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries // *J. Power Sources.* 2018. V. 389. P. 120–134. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.019>
- [5] Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M.O., Lu L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2018. V. 389. P. 198–213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>
- [6] Hyooma H., Hayashi K. Crystal structures of $\text{La}_3\text{Li}_5\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *Mater. Res. Bull.* 1988. V. 23. P. 1399–1407. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90264-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90264-4)
- [7] Mazza D. Remarks on a ternary phase in the La_2O_3 – Me_2O_5 – Li_2O system ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *Mater. Lett.* 1988. V. 7. P. 205–207. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(88\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0167-577X(88)90011-0)
- [8] Thangadurai V., Kaack H., Weppner W. Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. P. 437–440. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x>
- [9] 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>
- [10] Raskovalov A.A., Il'ina E.A., Antonov B.D. Structure and transport properties of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0.75x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ superionic solid electrolytes // *J. Power Sources.* 2013. V. 238. P. 48–52. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.049>
- [11] Li Y., Han J., 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. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.100>
- [12] Bernuy-Lopez C., Manalastas W., Lopez del Amo J. M., Aguadero A., Aguesse F., Kilner J. A. Atmosphere controlled processing of Ga-substituted garnets for high Li-ion conductivity ceramics // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 3610–3617. <https://doi.org/10.1021/cm5008069>
- [13] Li Y., Han J.-T., Wang C.-A., Xie H., Goodenough J. B. Optimizing Li^+ conductivity in a garnet framework // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 15357–15361. <https://doi.org/10.1039/c2jm31413d>
- [14] Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0-2$) // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 3342–3345. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.jpowsour.2010.11.089>
- [15] Zhao P., Xiang Y., Wen Y., Li M., Zhu X., Zhao S., Jin Z., Ming H., Cao G. Garnet-like $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.7$) solid state electrolytes enhanced by self-consolidation strategy // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. P. 5454–5462. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.037>
- [16] Il'ina E. A., Andreev O. L., Antonov B. D., Batalov N. N. Morphology and transport properties of the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by the solid-state and citrate-nitrate methods // *J. Power Sources.* 2012. V. 201. P. 169–173. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.108>
- [17] Li Y., Yang T., Wu W., Cao Z., He W., Gao Y., Liu J., Li G. Effect of Al-Mo codoping on the structure and ionic conductivity of sol-gel derived $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramics // *Ionics.* 2018. V. 24. P. 3305–3315. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2497-3>
- [18] Rosero-Navarro N.C., Yamashita T., Miura A., Higuchi M., Tadanaga K. Preparation of $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0-1.5$) and $\text{Li}_3\text{BO}_3/\text{LiBO}_2$ composites at low temperatures using a sol-gel process // *Solid State Ionics.* 2016. V. 285. P. 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.06.015>
- [19] Sherstobitova E. A., Gubkin A. F., Bobrikov I. A., Kalashnova A. V., Pantyukhina M. I. Bottle-necked ionic transport in Li_2ZrO_3 : high temperature neutron diffraction and impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 209. P. 574–581. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.113>
- [20] Rettenwander D., Redhammer G., Preishuber-Pflugl F., Cheng L., Miara L., Wagner R., Welzl A., Suard E., Doeff M.M., Wilkening M., Fleig J., Amthauer G. Structural and electrochemical consequences of Al and Ga co-substitution in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 7. P. 2384–2392. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00579>