

## КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ AI- И Та-ЗАМЕЩЕННОГО $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ<sup>1</sup>

© 2025 г. Г. Б. Куншина<sup>a,\*</sup>, И. В. Бочарова<sup>a</sup>, А. А. Белов<sup>b</sup>, О. О. Шичалин<sup>b</sup>, Е. К. Папунов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья – обособленное подразделение ФИЦ  
“Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

<sup>b</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

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

Поступила в редакцию 02.07.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Синтезированы монофазные порошки кубической модификации номинального состава  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (Al–LLZO) и  $\text{Li}_{6.52}\text{Al}_{0.08}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$  (Ta–LLZO), из которых методом искрового плазменного спекания получены плотные (~97–98%) керамические образцы твердого электролита с повышенной устойчивостью на воздухе. Достигнуты высокие показатели Li-ионной проводимости ( $4–6 \times 10^{-4}$  См/см), соответствующие мировому уровню.

**Ключевые слова:** твердый электролит, цирконат лития-лантана, плазменно-искровое спекание, кубическая модификация, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857025010052, EDN: DKRTWN

## CONSOLIDATION OF AI AND Ta-SUBSTITUTED $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ POWDERS WITH LITHIUM-ION CONDUCTIVITY BY SPARK PLASMA SINTERING<sup>2</sup>

© 2025 G. B. Kunshina<sup>a,\*</sup>, I. V. Bocharova<sup>a</sup>, A. A. Belov<sup>b</sup>, O. O. Shichalin<sup>b</sup>, and E. K. Papunov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

<sup>b</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

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

Monophase powders of cubic modification with nominal composition  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (Al–LLZ) and  $\text{Li}_{6.52}\text{Al}_{0.08}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$  (Ta–LLZ) were synthesized. Dense (~97–98%) ceramic samples of solid electrolyte with increased stability in air were obtained from these powders by spark plasma sintering. High Li-ion conductivity ( $4–6 \times 10^{-4}$  S/cm) corresponding to the world level have been achieved.

**Keywords:** solid electrolyte, lithium lanthanum zirconate, plasma spark sintering, cubic modification ionic conductivity

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие интенсивно изучаются неорганические твердые электролиты с высокой проводимостью по иону  $\text{Li}^+$  с целью

использования их в качестве мембран, композитных электродов и электролитов в твердотельных электрохимических устройствах [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

<sup>1</sup> По материалам доклада на 17-м Международном Совещании “Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 16–23 июня 2024 г.

<sup>2</sup> Based on the materials of the lecture at the 17th International Meeting “Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics”, Chernogolovka, June 16–23, 2024.

Таблица 1. Режимы твердофазного спекания таблеток Al–LLZO

I стадия (скорость нагрева 10 град/мин)		II стадия (скорость нагрева 2 град/мин)			Суммарное время термообработки, ч	ρ, %
<i>t</i> , °C	Время нагрева, мин	<i>t</i> , °C	Время нагрева, мин	Выдержка, ч		
20–1100	110	1100–1150	25	4	6	75
				6	8	76–78
20–1050	105	1050–1100	25	8	10	72
		1050–1150	50	6	8.5	79
		1050–1150	50	8	10.5	76–77
20–1000	100	1000–1100	50	8	10.5	74–79
				12	14.5	76–77
20–1200	180	1200		7	10	80
20–900	90	900–1150	125	8	11.5	74
		900–1200	150	8	12	73–74

(ЛИА) [3]. Перспективными с точки зрения величины ионной проводимости и стабильности считаются замещенные титанофосфаты и германофосфаты лития со структурой NASICON, твердые растворы на основе титанатов лития–лантана со структурой перовскита и представители нового семейства литийпроводящих твердых электролитов со структурой граната состава  $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  [4].

Структура граната  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  имеет две кристаллические модификации: тетрагональную и кубическую. Тетрагональный  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  содержит полностью упорядоченное распределение  $\text{Li}^+$  и кристаллизуется в пространственной группе  $I41/acd$ . Кубический  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  кристаллизуется в пространственной группе  $Ia\bar{3}d$  и демонстрирует неупорядоченное распределение ионов лития и вакансии, вызванные дефицитом лития. Литий-ионная проводимость тетрагональной модификации на два порядка ниже, чем у кубической. Кубическая модификация может быть стабилизирована частичным катионным замещением, для этого проводят легирование твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  и др. Наибольшее число исследований посвящено частичной замене  $\text{Li}^+$  на  $\text{Al}^{3+}$ , который является недорогой легирующей добавкой, а также может быть непреднамеренно введен в структуру граната при отжиге в корундовых тиглях. Однако ион  $\text{Al}^{3+}$  блокирует позиции лития, что приводит к снижению концентрации  $\text{Li}^+$  и замедлению диффузии  $\text{Li}^+$  (в отличие от  $\text{Ta}^{5+}$ , который используется для замены  $\text{Zr}^{4+}$ , чтобы избежать уменьшения содержания  $\text{Li}^+$ ).

Нами были синтезированы порошки Al-замещенного  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (**A–LLZO**) кубической модификации методом плавления шихты с последующим твердофазным отжигом, который заключается во взаимодействии компонентов шихты, состоящей из 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  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [5–7]. Порошки прессовали в таблетки без связующих компонентов в пресс-форме диаметром 12 мм усилием 100 МПа и спекали на воздухе при температуре 1100–1150°C в муфеле МИМП-3 с программным управлением под маточным порошком того же состава. Для последующего практического использования необходимо получить из этих порошков образцы с максимальной плотностью. Как отмечалось в указанных работах, классическим методом высокотемпературного 2-стадийного спекания с продолжительной выдержкой получить плотные образцы не удалось (табл. 1).

Максимальная плотность не превышала 80% даже с применением предварительной механоактивации порошков на центробежно-планетарной мельнице АГО-2С). В то же время только плотная керамика Al–LLZO повышает общую ионную проводимость и предотвращает проникновение дендритов лития через поры при циклировании, что может привести к короткому замыканию или разрушению образца [8, 9]. Кроме того, керамические образцы Al–LLZO с невысокой плотностью неустойчивы при хранении на воздухе в обычных условиях [10–13]. В этой связи необходимо получение образцов с максимальной плотностью.

Для повышения плотности твердых электролитов методом твердофазного спекания используются различные спекающие добавки ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), которые способствуют уплотнению образцов, улучшают микроструктуру, что приводит к снижению зернограничного сопротивления и повышению ионной проводимости [14]. Однако спекающие добавки частично индуцируют образование небольших количеств аморфных фаз в областях границ зерен. Образование вторичных фаз ограничивает ионную проводимость материала [15].

Перспективным для получения твердых электролитов с максимальной плотностью может оказаться инновационный метод искрового плазменного спекания (ИПС), который заключается в высокоскоростной консолидации дисперсных материалов различного химического и фракционного состава за счет электроимпульсного нагрева при механическом сдавливании [16, 17]. Отсутствие спекающих добавок и пластификаторов, а также короткое время цикла одностадийного спекания (минуты) для достижения максимальной плотности материала (до 100% от теоретической) являются преимуществами метода ИПС перед традиционными технологиями спекания. Несмотря на то что метод ИПС представляет собой высокотехнологичный подход в новом поколении синтеза керамики и является мировым трендом в области создания современных керамических материалов функционального назначения, для консолидации твердых электролитов он используется нечасто [18–22].

Положительный опыт применения метода ИПС для получения твердого электролита со структурой NASICON состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  мы продемонстрировали в работе [23]. Из порошков  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) с узким гранулометрическим составом методом ИПС была получена высокоплотная литий-проводящая керамика (~97–98%) при оптимальном технологическом режиме (температура спекания 900°C, давление прессования 50 МПа, продолжительность спекания 5 мин). В процессе ИПС не происходило изменения в фазовом составе образцов LATP. Использование метода ИПС позволило существенно сократить время консолидации, снизить температуру спекания и достичь повышения значений плотности и ионной проводимости керамики LATP. Максимальная ионная проводимость ( $\sigma_{\text{total}} = 2.9 \times 10^{-4}$  См/см и  $\sigma_{\text{bulk}} = 1.6 \times 10^{-3}$  См/см) достигается для монофазных образцов LATP в сочетании с максимальной

плотностью (97–98%). Это значительно выше результатов, представленных авторами [24].

Цель настоящей работы заключалась в разработке способа получения плотных образцов Al- и Та-легированного твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  с высокой ионной проводимостью методом ИПС для использования в литиевых аккумуляторах нового поколения (полностью твердотельные, литий-серные и литий-воздушные аккумуляторы).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Получение порошков Al–LLZO и Ta–LLZO*

Монофазные порошки Al-замещенного твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  номинального состава  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (Al–LLZO) были приготовлены, как описано в [5]. Механоактивацию (МА) после отжига порошков после 900°C в течение 4 ч проводили в планетарной мельнице АГО-2С в режиме 4×1 мин при центробежном факторе 20g в барабанах, внутренняя поверхность которых изготовлена из диоксида циркония, с использованием шаров из этого же материала [25]. Массовое соотношение шары: загрузка = 20:1. С целью обеспечения макрооднородности порошков через каждую 1 мин МА мельницу выключали и перемешивали содержимое барабанов шпателем. Далее механоактивированный порошок прокаливали при температуре 1000°C (скорость нагрева 10 град/мин) в течение 4 ч.

Монофазные порошки Та-замещенного твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  номинального состава  $\text{Li}_{6.52}\text{Al}_{0.08}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$  (Ta–LLZO) были приготовлены, как описано в [26]. Поскольку замещение ионами Та обеспечивает переход тетрагональной модификации в кубическую при более мягких условиях, чем при замещении ионами Al, механоактивацию порошков Ta–LLZO не проводили. Авторы [27] все эксперименты по исследованию химической и термической стабильности Ta–LLZO после ИПС проводили с использованием коммерческого  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  [28].

### *Консолидация порошков Al–LLZO и Ta–LLZO методом ИПС*

Консолидацию приготовленных порошков Al–LLZO и Та–LLZO методом ИПС проводили на установке Spark Plasma Sintering System SPS-515S (Dr. Sinter LAB™, Япония) по схеме: 1.5 г порошка LLZO помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 1.25 мм), подпрес-

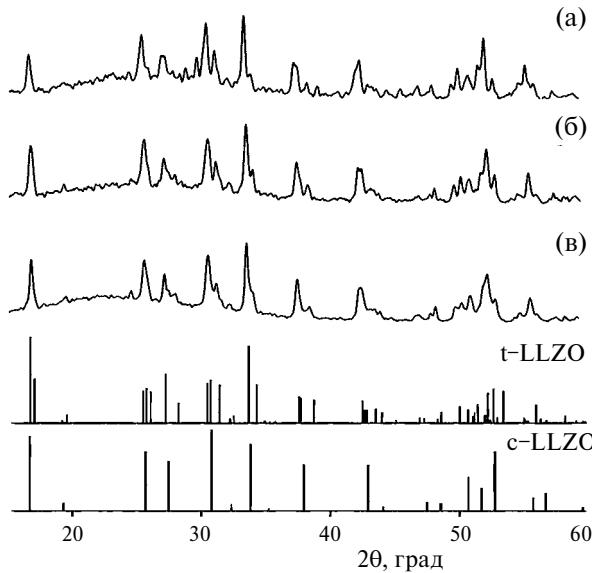


Рис. 1. Дифрактограммы порошка Al–LLZO после твердофазного отжига при 900°C (а) и 1100°C (б) и после ИПС при 1000°C в течение 10 мин (в).

совывали (давление 20.7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру ( $10^{-5}$  атм) и спекали. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для беспрепятственного извлечения полученного образца использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. ИПС-консолидацию порошков LLZO проводили давлением 50 МПа со скоростью нагрева 50°C/мин в диапазоне 900–1100°C с выдержкой в течение 5–15 мин.

Синтезированные твердые электролиты Al–LLZO и Ta–LLZO характеризовали методами рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), импедансной спектроскопии. Фазовый анализ проводили с использованием дифрактометра XRD-6000 и Rigaku MiniFlex-600,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, интервал углов рассеяния  $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ . 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.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания (на электронных весах LB-210A с точностью 0.001 г) с использованием  $\text{CCl}_4$  в качестве иммерсионной жидкости. Теоретическая (рентгенографическая) плотность для Al–LLZO составляла 5.1 г/см<sup>3</sup> (ICDD01–080–7219), а для Ta–LLZO – 5.26 г/см<sup>3</sup> (ICDD04–023–7624).

Ионную проводимость ( $\sigma$ ) изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса [29] с амплитудой переменного сигнала 0.1 В импедансметром Z-2000 (Elins). Измерения проводили по двухэлектродной схеме в экранированной ячейке зажимной конструкции с графитовыми электродами. Частотный интервал измерений составил  $10^2\text{--}2 \times 10^6$  Гц. Удельную ионную проводимость ( $\sigma_{\text{total}}$ ) рассчитывали с учетом геометрических размеров по формуле

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

где  $R$  – сопротивление таблетки, определенное на основе анализа спектра импеданса,  $h$  и  $d$  – высота и диаметр таблетки соответственно.

Электронную проводимость определяли методом потенциостатической хроноамперометрии (ПХА), регистрируя плотность тока как функцию времени после включения поляризующего потенциала [9] с использованием потенциостата Р-8 (Elins, Россия). Значение электронной проводимости Ta–LLZO рассчитывали по формуле

$$\sigma_e = \frac{I_{\text{ct}}h}{US}, \quad (2)$$

где  $I_{\text{ct}}$  – ток стабилизации,  $U$  – приложенное постоянное напряжение,  $h$  и  $S$  – высота и площадь поперечного сечения таблетки соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА установлено (рис. 1а), что после 1-й стадии синтеза Al–LLZO в результате отжига при 900°C в течение 4 ч происходило образование продукта со структурой граната, не содержащего исходных непрореагировавших веществ и непроводящих примесных фаз ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ). Образцы представляют собой хорошо окристаллизованные порошки индивидуального Al–LLZO в виде смеси 2 модификаций: тетрагональной (ICDD PDF 01–080–6140) и кубической (ICDD PDF 01–080–7219) в соизмеримых количествах. Повышение температуры (до 1100°C) и продолжительности отжига порошков (до 6 ч) не обеспечивало получение чистой кубической модификации Al–LLZO, на рентгенограмме также присутствовала смесь тетрагональной и кубической модификации (рис. 1б).

Для консолидации методом ИПС первоначально использовали порошки Al–LLZO, полученные после отжига при 900°C. По данным РФА, при различных режимах ИПС (температура спекания 900–1000°C, давление прессования

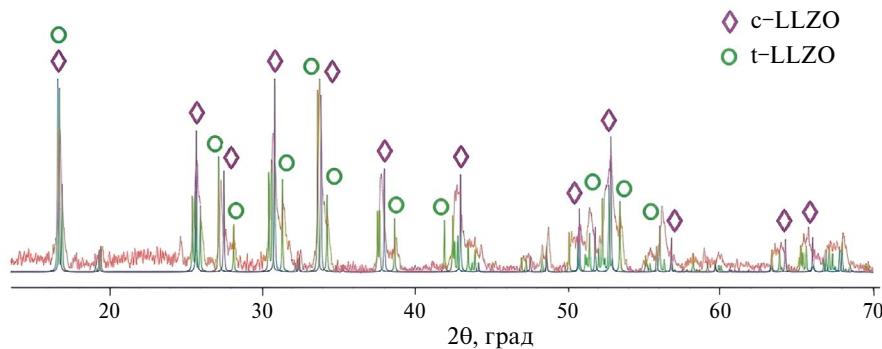


Рис. 2. Дифрактограммы порошка Al-LLZO после ИПС при 1000°C в течение 10 мин.

50 МПа, продолжительность спекания 5–10 мин) были получены таблетки Al-LLZO также в виде смеси 2 модификаций (рис. 2). В этой связи ионная проводимость, измеренная методом спектроскопии электрохимического импеданса, была незначительной (находилась на уровне  $1 \times 10^{-5}$  См/см). По-видимому, кратковременный процесс ИПС не обеспечивает полную трансформацию низкопроводящей тетрагональной модификации Al-LLZO в кубическую. При использовании тетрагональной модификации авторам [21] потребовалась дополнительная термообработка в течение 12 ч при 1175°C образцов LLZO, подвергнутых ИПС, поскольку общая ионная проводимость образцов LLZO после ИПС составляла лишь  $7 \times 10^{-6}$  См/см.

Многие столкнулись с проблемой образования непроводящей примесной фазы  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  после консолидации твердого электролита LLZO методом ИПС [18–22]. В этой связи кажутся противоречивыми данные, полученные в недавней работе [22], где авторы заявляют о высокой ионной проводимости при содержании в образце кубической модификации LLZO на уровне 84% и непроводящей примесной фазы  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  на уровне 13%. Очевидно, что для метода ИПС в качестве исходного порошка LLZO нужно синтезировать порошки чисто кубической модификации, как это делают авторы [19], которые измельчали в шаровой мельнице с изопропиловым спиртом исходные  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в течение 12 ч. После высушивания порошок прокаливали при 900°C в течение 6 ч, затем измельчали, сушили при тех же условиях и нагревали при 1100°C в течение 12 ч во 2-й стадии. Затем порошок повторно измельчали, прессовали в таблетки и спекали при 1130 и 1230°C в течение 36 ч для получения электролита кубической структуры [19]. Перечисленные технологические операции длительные, трудоемкие и энергозатратные.

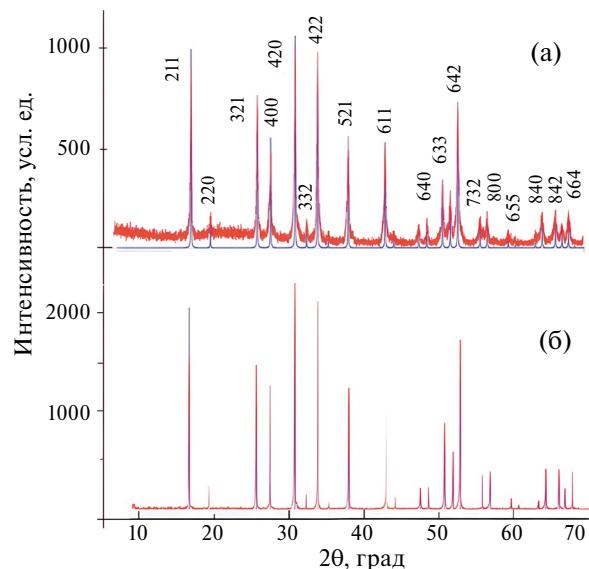


Рис. 3. Дифрактограммы механоактивированного порошка Al-LLZO кубической модификации (а) после отжига при 1000°C и (б), подвергнутого ИПС.

Мы осуществили оптимизацию перехода тетрагональной модификации в кубическую с применением механоактивации. В результате МА повышается дисперсность и реакционная способность порошков и происходит полная трансформация тетрагональной модификации Al-LLZO в кубическую после отжига при 1000°C (рис. 3а).

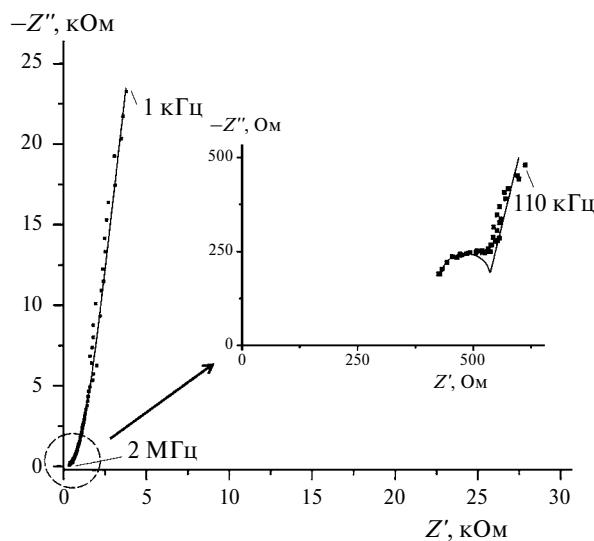
Последующая консолидация методом ИПС порошков Al-LLZO и Ta-LLZO чисто кубической модификации (полученных согласно табл. 2) привела к формированию таблеток плотностью ~96–98% от теоретической. При этом структура кубической модификации (пространственная группа  $Ia\bar{3}d$ ) сохранялась и значительно возросла интенсивность пиков, что свидетельствует о повышении кристалличности образцов после ИПС (рис. 3б). Следует подчеркнуть, что методом многостадийного классического твердофазного спек-

**Таблица 2.** Режимы подготовки исходных порошков кубической модификации Al–LLZO и Ta–LLZO и последующей консолидации методом ИПС

	I стадия			II стадия			III стадия				ИПС				
	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	РФА	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	РФА	МА	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	РФА	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	РФА	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$\sigma, \text{См}/\text{см}$
Al–LLZO	900	4	t–LLZO, c–LLZO	—			—				1000	10	t–LLZO, c–LLZO	89– 90%	$1 \times 10^{-5}$
	900	4	t–LLZO, c–LLZO	1000	4	t–LLZO, c–LLZO	4×1 мин	1000	4	c–LLZO	1000	10	c–LLZO	4.9 (96%)	$4 \times 10^{-4}$
Ta–LLZO	900	4	t–LLZO, c–LLZO, $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$	1000	4	t–LLZO, c–LLZO	—	1100	6	c–LLZO	1100	15	c–LLZO	5.18 (98%)	$6 \times 10^{-4}$

**Таблица 3.** Параметры решетки Al–LLZO, определенные методом Ритвельда

Образец	$a = b = c, \text{\AA}$	Rp, %	Rwp, %	$\chi^2$	$V, \text{\AA}^3$
Al–LLZO	12.9735	10.57	13.47	2.1449	2185
Al–LLZO после ИПС	12.96052	3.04	4.13	2.1934	2177
Al–LLZO [30]	12.96529	2.895	4.105	2.099	2179

**Рис. 4.** Спектр электрохимического импеданса Ta–LLZO после ИПС в интервале  $10^3$ – $10^6$  Гц. На вставке высокочастотный участок ( $10^5$ – $10^6$  Гц).

кания порошков с продолжительной выдержкой получить образцы указанной плотности не удавалось, особенно для Ta–LLZO [26].

Для монофазных порошков Al–LLZO, полученных после отжига при  $1000^\circ\text{C}$ , а также образцов Al–LLZO, подвергнутых ИПС, был выполнен анализ по методу Ритвельда. Параметры решетки кубического Al–LLZO были рассчитаны методом полнопрофильного анализа рентгенограмм WPPF (Whole Powder Pattern Fitting). Критериями

R-фактора были значения профильных R-факторов Rp и Rwp, рассчитанные по стандартным формулам (табл. 3). Значения параметров WPPF, обычно используемых для оценки качества подгонки профиля, подтверждают хорошее качество полученных результатов. Уточнение WPPF показало, что структура образцов соответствует кубической фазе с пространственной группой  $Ia\bar{3}d$ .

На рис. 4 представлен спектр электрохимического импеданса таблетки Ta–LLZO, подвергнутой ИПС. Годографы импеданса образцов Ta–LLZO и Al–LLZO, построенные на комплексной плоскости  $Z'' = f(Z')$ , идентичны и согласуются с результатами авторов [20, 31–33], которые делают заключение о том, что импеданс границ зерен пренебрежимо мал по сравнению с импедансом зерен, вероятно, из-за почти полного отсутствия зернограничного сопротивления. Величину проводимости рассчитывали экстраполяцией высокочастотного участка годографа на ось активных сопротивлений. Значение удельной общей ионной проводимости ( $\sigma_{\text{total}}$ ) таблеток Ta–LLZO при  $20^\circ\text{C}$ , рассчитанное по формуле (1), составило  $6 \times 10^{-4} \text{ См}/\text{см}$  и в 6 раз превысило значение, измеренное на таблетках Ta–LLZO с невысокой плотностью (69%), полученных ранее методом твердофазного спекания [26]. Значение общей ионной проводимости таблеток Al–LLZO при комнатной температуре составляло  $4 \times 10^{-4} \text{ См}/\text{см}$ , что соответствует максимальным значениям, приводимым большинством исследователей [34] и в 2 раза вы-

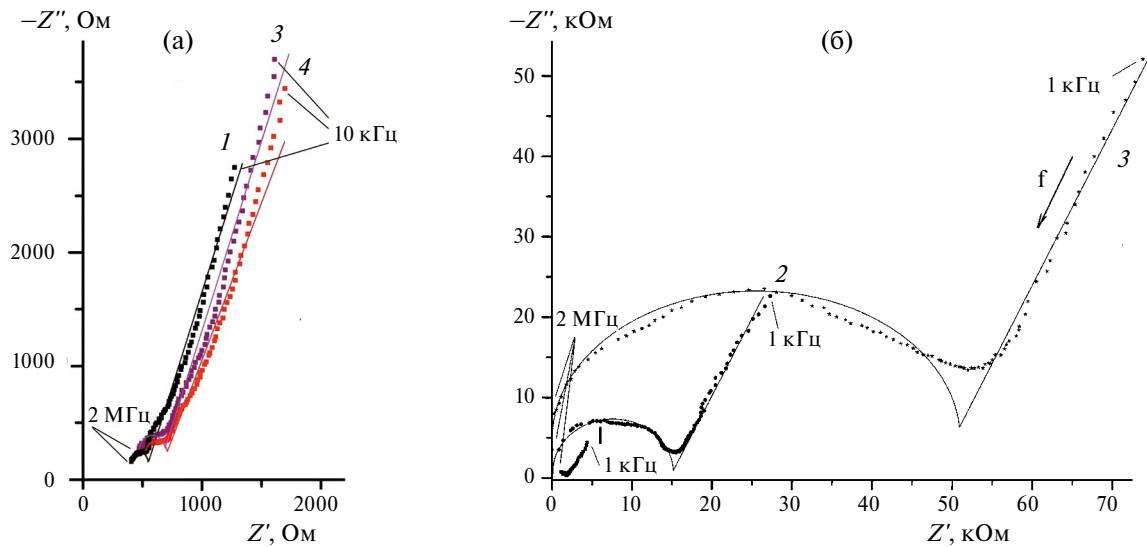


Рис. 5. Годографы импеданса образцов Ta–LLZO после ИПС (а) и после твердофазного спекания (б). 1 – измерены непосредственно после синтеза, 2 – спустя 10 дней, 3 – спустя 1 мес., 4 – спустя 2 мес. хранения на воздухе.

ше значения ионной проводимости таблеток Al–LLZO плотностью 75–85%, полученных нами ранее методом твердофазного спекания [6–7]. Это подтверждает заключение, что основными факторами, влияющими на ионную проводимость Al–LLZO и Ta–LLZO, являются отсутствие примесных фаз, высокопроводящая кубическая модификация и максимальная плотность образца [35].

Как отмечалось [5], образцы LLZO неустойчивы при хранении на воздухе в обычных условиях из-за образования непроводящих фаз:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (на поверхности таблеток) и  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (в объеме) вследствие реакции с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Кинетика гидратации и карбонизации порошков Ta–LLZO недавно изучена в работе [36]. Установлено, что скорость реакции гидратации и карбонизации сильно зависит от размера частиц и, следовательно, от площади поверхности. Для таблеток Al–LLZO с пористостью 17% было установлено, что самопроизвольное растрескивание и снижение ионной проводимости на 3 порядка происходит спустя три недели хранения [13]. Процесс образования  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  является обратимым, так как при повторном отжиге таблетки LLZO при температуре 900°C значение проводимости практически возвращалось к исходному результату [5].

Отличительной особенностью таблеток Al–LLZO и Ta–LLZO, консолидированных методом ИПС (плотностью ~96–98%), является повышенная устойчивость на воздухе. Как следует из рис. 5а, ионная проводимость образцов Ta–LLZO оставалась практически неизменной после

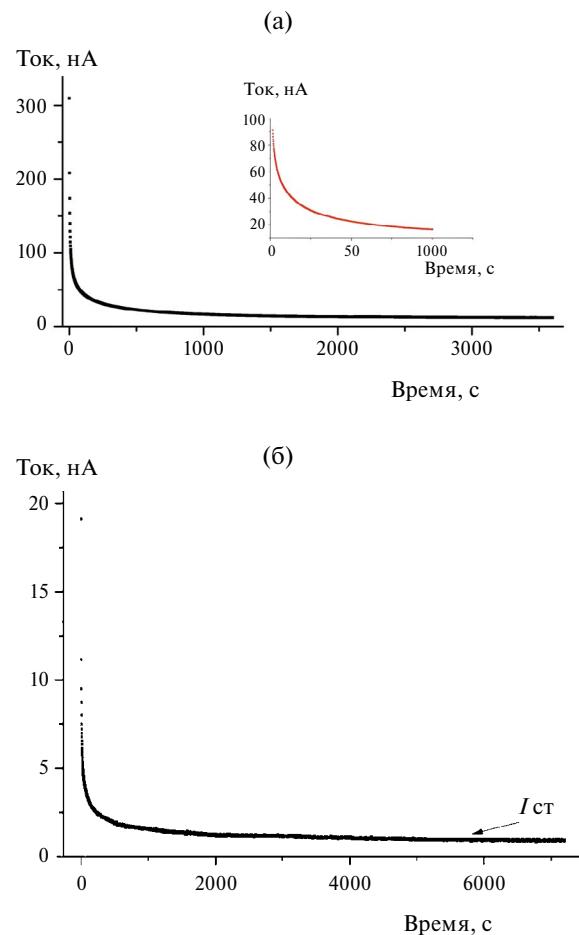


Рис. 6. Хроноамперометрические кривые для Ta–LLZO после твердофазного спекания (а) и после ИПС (б).

длительного хранения в обычных условиях (в течение 2 мес.). Для сравнения в результате хранения таблеток Ta–LLZO (плотностью 68–70%) после твердофазного спекания в течение 1 месяца происходило снижение ионной проводимости на 2 порядка и составляло  $3 \times 10^{-6}$  См/см (рис. 5б). Достижение хорошей стабильности при хранении является важной предпосылкой для практического использования твердых электролитов со структурой граната.

Идеальным твердым электролитом должен быть чисто ионный проводник, поскольку электронная проводимость вызывает электрическую утечку или короткое замыкание в ЛИА. Высокая электронная проводимость может быть ответственна за образование дендритов в твердых электролитах [9]. Критическим требованием для твердых электролитов считается высокая ионная проводимость  $> 10^{-4}$  См/см. Низкая электронная проводимость должна быть еще одним критерием для твердых электролитов относительно их практического использования [9]. Методом ПХА оценивали электронную проводимость Ta–LLZO [37]. Постоянное напряжение 1 В от потенциостата прикладывали к симметричной ячейке C/Ta–LLZO/C с блокирующими графитовыми электродами. Стационарный ток устанавливался в течение 1–2 ч. Поляризационные хроноамперометрические кривые Ta–LLZO, полученного твердофазным спеканием и методом ИПС, представлены на рис. 6.

Хроноамперометрические кривые идентичны и значение электронной проводимости практически одинаково, поскольку электронная проводимость в меньшей степени зависит от плотности образца, а определяется главным образом отклонением от стехиометрии и наличием неконтролируемых примесей в твердом электролите. Значение электронной проводимости  $\sigma_e$  Ta–LLZO не превышало  $10^{-9}$  См/см, что на 5 порядков ниже величины ионной проводимости. Соотношение между ионной и электронной проводимостью Ta–LLZO удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для разработки твердотельных устройств на их основе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения методом искрового плазменного спекания (ИПС) высокоплотных керамик (~97–98%) из порошков кубической модификации твердых электролитов A<sub>1</sub>LLZO и Ta–LLZO со структурой граната при оптимальном технологическом режиме (темпер-

атура спекания 1000–1100°C, давление прессования 50 МПа, продолжительность спекания 10–15 мин). Процесс ИПС является эффективной технологией для уплотнения кубической модификации Al- и Ta-замещенного  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

Установлено, что в процессе ИПС не происходит изменения в фазовом составе образцов Al–LLZO и Ta–LLZO и образования непроводящих примесных фаз.

Общая ионная проводимость ( $\sigma_{\text{total}} = 4–6 \times 10^{-4}$  См/см) и электронная (на уровне  $10^{-9}$  См/см) достигается для монофазных образцов LLZO, не содержащих примесных фаз ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) с максимальной плотностью (97–98%). Характеристики керамики Al–LLZO и Ta–LLZO, консолидированной методом ИПС, соответствуют характеристикам продукции лидирующих компаний в области коммерциализации твердых электролитов [28].

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ тема FMEZ-2022-0015 и тема № FZNS-2023-0003 (в части синтеза керамик по технологии ИПС).

## 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. 1255. [Yaroslavtsev, A.B., Solid electrolytes: main prospects of research and development, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 11, p. 1255.] DOI: 10.1070/RCR4634
2. Zhao, J., Wang, X., Wei, T., Zhang, Z., Liu, G., Yu, W., Dong, X., and Wang, J., Current challenges and perspectives of garnet-based solid-state electrolytes, *J. Energy Storage*, 2023, vol. 68, 107693. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107693>
3. Han, Y., Chen, Y., Huang, Y., Zhang, M., Li, Z., and Wang, Y., Recent progress on garnet-type oxide electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 29375. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.153>
4. Kundu, S., Kraysberg, A., and Ein-Eli, Y., Recent development in the field of ceramics solid-state electrolytes: I-oxide ceramic solid-state electrolytes, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 1809.
5. Куншина, 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. С. 734.  
DOI: 10.1134/S0424857019060136
- [Kunshina, G.B., Ivanenko, V.I., and Bocharova, I.V., Synthesis and Study of Conductivity of Al-Substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 558.]  
DOI: 10.1134/S1023193519060132
6. Куншина, Г.Б., Бочарова, И.В., Щербина, О.Б. Проводимость и механические свойства литий-проводящего 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.  
DOI: 10.31857/S0002337X22020099
- [Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Shcherbina, O.B., Electrical Conductivity and Mechanical Properties of  $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte, *Inorg. Mater.*, 2022, vol. 58, no. 2, p. 147.]  
DOI: 10.1134/S0020168522020091
7. Куншина, Г.Б., Бочарова, И.В. Особенности образования Al-замещенного  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  кубической модификации. *Журн. прикл. химии*. 2022. Т. 95. № 6. С. 700.  
DOI: 10.31857/S0044461822060032
- [Kunshina, G.B. and Bocharova, I.V., Specific Features of the Formation of Cubic Al-substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Russ. J. Appl. Chem.*, 2022, vol. 95, no. 6, p. 789.]  
DOI: 10.1134/S1070427222060039
8. 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. [Druzhinin, K.V., Shevelin, P. Yu., and Il'ina, E.A., Cycling Performance at  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  |Li Interface, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 63.]  
<https://doi.org/10.1134/S107042721801010X>
9. Han, F., Westover, A.S., Yue, J., Fan, X., Wang, F., Chi, M., Leonard, D.N., Dudney, N.J., Wang, H., and Wang, C., High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes, *Nature Energy*, 2019, vol. 4, p. 187.
10. Cheng, L., Wu, C.H., Jarry, A., Chen, W., Ye, Y., Zhu, J., Kostecki, R., Persson, K., Guo, J., Salmeron, M., Chen, G., and Doeff, M., Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolytes, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2015, vol. 7(32), p. 17649.
11. Sharifi, A., Yu, S., Naguib, M., Lee, M., Ma, C., Meyer, H.M., Nanda, J., Chi, M., Siegel, D.J., and Sakamoto, J., Impact of air exposure and surface chemistry on Li-Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> interfacial resistance, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 13475.
12. Xia, W., Xu, B., Duan, H., Tang, X., Guo, Y., Kang, H., Li, H., and Liu, H., Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: The effect of humidity and CO<sub>2</sub>, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, iss. 7, p. 2832.
13. Kobi, S. and Mukhopadhyay, A., Structural (in)stability and spontaneous cracking of Li-La-zirconate cubic garnet upon exposure to ambient atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 38, p. 4707.
14. Waetzig, K., Heubner, C., and Kusnezoff, M., Reduced Sintering Temperatures of Li<sup>+</sup> Conductive  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  Ceramics, *Crystals*, 2020, vol. 10, 408.  
DOI: 10.3390/cryst10050408
15. Vinnichenko, M., Waetzig, K., Aurich, A., Baumgaertner, C., Herrmann, M., Ho, C.W., Kusnezoff M., and Lee, C.W., Li-Ion Conductive  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) Solid Electrolyte Prepared by Cold Sintering Process with Various Sintering Additives, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, 3178.  
<https://doi.org/10.3390/nano12183178>
16. Shichalin, O.O., Belov, A.A., Zavyalov, A.P., Papynov, E.K., Azon, S.A., Fedorets, A.N., Buravlev, I. Yu, Balanov, M.I., Tananaev, I.G., Qian, Zhang, Yun, Shi, Mingjun, Niu, Wentao, Liu, and Portnyagin, A.S., Reaction synthesis of SrTiO<sub>3</sub> mineral-like ceramics for strontium-90 immobilization via additional in-situ synchrotron studies, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, iss. 14, p. 19597.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.068>
17. Papunov, E.K., Shichalin, O.O., Buravlev, I. Yu., Belov, A.A., Portnyagin, A.S., Fedorets, A.N., Azarova, Yu.A., Tananaev, I.G., and Sergienko, V.I., Spark plasma sintering-reactive synthesis of SrWO<sub>4</sub> ceramic matrices for <sup>90</sup>Sr immobilization, *Vacuum*, 2020, vol. 180, 109628.
18. Kotobuki, M. and Koishi, M., High conductive Al-free Y-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  prepared by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 826, 154213.
19. Baek, S.-W., Lee, J.-M., Young Kim, T., Song, M.-S., and Park, Y., Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 249, p. 197.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.089>
20. Yamada, H., Ito, T., and Basappa, R.H., Sintering Mechanisms of High-Performance Garnet-type Solid Electrolyte Densified by Spark Plasma Sintering, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 648.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.020>
21. Xue, J., Zhang, K., Chen, D., Zeng, J., and Luo, B., Spark plasma sintering plus heat-treatment of Ta-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte and its ionic conductivity, *Mater. Res. Express*, 2020, vol. 7, 025518.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7618>
22. Abdulai, M., Dermenci, K.B., and Turan, S., SPS sintering and characterization of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes, *MRS Energy Sustain.*, 2023, vol. 10, p. 94.  
<https://doi.org/10.1557/s43581-022-00055-7>
23. Куншина, Г.Б., Шичалин, О.О. Белов, А.А., Папынов, Е.К., Бочарова, И.В., Щербина О. Б. Свойства литий-проводящей 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. С. 123.  
DOI: 10.31857/S0424857023030064
- [Kunshina, G.B., Shichalin, O.O., Belov, A.A., Papynov, E.K., Bocharova, I.V., and 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, p. 173.]  
DOI: 10.1134/S1023193523030060
24. Tezuka, T., Inagaki, Y., Kodama, S., Takeda, H., and Yanase, I., Spark plasma sintering and ionic conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  fine particles synthesized by glass crystallization, *Powder Technology*, 2023, vol. 429, 118870.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118870>
25. Куншина, Г.Б., Бочарова, И.В., Калинкин, А.М. Оптимизация перехода тетрагональной модификации твердого электролита LLZO в кубическую с использованием механоактивации. *Неорган. материалы*. 2024. Т. 60. № 1. С. 111. [Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Kalinkin, A.M., Optimization of LLZO solid electrolyte transition from tetragonal modification into cubic one using mechanical activation, *Inorg. Mater.*, 2024, vol. 60, no. 1, p. 111.]
26. Бочарова, И.В., Куншина, Г.Б., Ефремов, В.В. Синтез и изучение электрохимических характеристик Та-замещенного твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Тр. Кольск. научн. центра РАН. Сер. мехн. науки*. 2023. Т. 14. № 3. С. 54.  
DOI: 10.37614/2949-1215.2023.14.3.009  
[Bocharova, I.V., Kunshina, G.B., and Efremov, V.V., Synthesis and Study of Electrochemical Characteristics of Ta-doped Solid Electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Tr. Kolsk. nauchn. tsentra RAN. Ser. Tekh. nauki*, (in Russian), 2023, vol. 14, no. 3, p. 54.]
27. Charrad, G., Pradeilles, S., Taberna, P.-L., Simon, P., and Rozier, P., Investigation of Chemical and Thermal Stability of  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  Garnet Type Solid-State Electrolyte to Assemble Self-Standing Li-based All Solid-State Battery, *Energy Technol.*, 2023, vol. 11, 2300234.  
<https://www.msesupplies.com>
28. Irvin, J.T.S., Sinclair, D.C., and West, A.R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.*, 1990, vol. 2, no. 3, p. 132.
29. Xue, W., Yang, Y., Yang, Q., Liu, Y., Wang, L., Chen, C., and Cheng, R., The effect of sintering process on lithium ionic conductivity of  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnet produced by solid-state synthesis, *RSC Adv.*, 2018, vol. 8, p. 13083.  
DOI: 10.1039/c8ra01329b
30. Kotobuki, M., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., and Yoshida, T., Compatibility of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte to All-Solid-State Battery Using Li Metal Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157 (10), A1076.  
DOI: 10.1149/1.3474232
31. Zhang, Y., Chen, F., Tu, R., Shen, Q., and Zhang, L., Field assisted sintering of dense Al-substituted cubic phase  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes, *J. Power Sources*, 2014, vol. 268, 960.
32. Dong, Z., Xu, C., Wu, Y., Tang, W., Song, S., Yao, J., Huang, Z., Wen, Z., Lu, L., and Hu, N., Dual Substitution and Spark Plasma Sintering to Improve Ionic Conductivity of Garnet  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, 721.  
DOI: 10.3390/nano9050721
33. Salimkhani, H., Yurum, A., and Gursel, S.A., A glance at the influence of different dopant elements on  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnets, *Ionics*, 2021, vol. 27, p. 3673.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-04152-4>
34. Zhu, Y., Zhang, J., Li, W., Zeng, Y., Wang, W., Yin, Z., Hao, B., Meng, Q., Xue, Y., Yang, J., and Li, S., Enhanced  $\text{Li}^+$  conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  by increasing lattice entropy and atomic redistribution via Spark Plasma Sintering, *J. Alloys Compd.*, 2023, vol. 967, 171666.
35. Hoinkis, N., Schuhmacher, J., Leukel, S., Loho, C., Roters, A., Richter, F.H., and Janek, J., Particle Size-Dependent Degradation Kinetics of Garnet-Type  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte Powders in Ambient Air, *J. Phys. Chem. C*, 2023, vol. 127 (17), p. 8320.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01027>
36. Yi, M., Liu, T., Wang, X., Li, J., Wang, C., and Mo, Y., High densification and Li-ion conductivity of Al-free  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  garnet solid electrolyte prepared by using ultrafine powders, *Ceram. Int.*, 2019, vol. 45, p. 786.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.245>

## REFERENCES

1. Yaroslavtsev, A.B., Solid electrolytes: main prospects of research and development, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 11, p. 1255.  
DOI: 10.1070/RCR4634
2. Zhao, J., Wang, X., Wei, T., Zhang, Z., Liu, G., Yu, W., Dong, X., and Wang, J., Current challenges and perspectives of garnet-based solid-state electrolytes, *J. Energy Storage*, 2023, vol. 68, 107693.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107693>
3. Han, Y., Chen, Y., Huang, Y., Zhang, M., Li, Z., and Wang, Y., Recent progress on garnet-type oxide electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 2023, vol. 49, p. 29375.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.153>
4. Kundu, S., Kraysberg, A., and Ein-Eli, Y., Recent development in the field of ceramics solid-state electrolytes: I-oxide ceramic solid-state electrolytes, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 1809.
5. Kunshina, G.B., Ivanenko, V.I., and Bocharova, I.V., Synthesis and Study of Conductivity of Al-Substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 558.  
DOI: 10.1134/S1023193519060132
6. Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Shcherbinina, O.B., Electrical Conductivity and Mechanical Properties of  $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte, *Inorg. Mater.*, 2022, vol. 58, no. 2, p. 147.  
DOI: 10.1134/S0020168522020091
7. Kunshina, G.B. and Bocharova, I.V., Specific Features of the Formation of Cubic Al-substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Russ. J. Appl. Chem.*, 2022, vol. 95, no. 6, p. 789.  
DOI: 10.1134/S107042722060039

8. Druzhinin, K.V., Shevelin, P. Yu., and Il'ina, E.A., Cycling Performance at  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  |Li Interface, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, p. 63.  
<https://doi.org/10.1134/S107042721801010X>
9. Han, F., Westover, A.S., Yue, J., Fan, X., Wang, F., Chi, M., Leonard, D.N., Dudney, N.J., Wang, H., and Wang, C., High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes, *Nature Energy*, 2019, vol. 4, p. 187.
10. Cheng, L., Wu, C.H., Jarry, A., Chen, W., Ye, Y., Zhu, J., Kostecki, R., Persson, K., Guo, J., Salmeron, M., Chen, G., and Doeff, M., Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolytes, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2015, vol. 7(32), p. 17649.
11. Sharafi, A., Yu, S., Naguib, M., Lee, M., Ma, C., Meyer, H.M., Nanda, J., Chi, M., Siegel, D.J., and Sakamoto, J., Impact of air exposure and surface chemistry on  $\text{Li}-\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  interfacial resistance, *J. Mater. Chem. A.*, 2017, vol. 5, p. 13475.
12. Xia, W., Xu, B., Duan, H., Tang, X., Guo, Y., Kang, H., Li, H., and Liu, H., Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: The effect of humidity and  $\text{CO}_2$ , *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, iss. 7, p. 2832.
13. Kobi, S. and Mukhopadhyay, A., Structural (in)stability and spontaneous cracking of Li-La-zirconate cubic garnet upon exposure to ambient atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 38, p. 4707.
14. Waetzig, K., Heubner, C., and Kusnezoff, M., Reduced Sintering Temperatures of  $\text{Li}^+$  Conductive  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  Ceramics, *Crystals*, 2020, vol. 10, 408.  
DOI: 10.3390/cryst10050408
15. Vinnichenko, M., Waetzig, K., Aurich, A., Baumgaertner, C., Herrmann, M., Ho, C.W., Kusnezoff M., and Lee, C.W., Li-Ion Conductive  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) Solid Electrolyte Prepared by Cold Sintering Process with Various Sintering Additives, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, 3178.  
<https://doi.org/10.3390/nano12183178>
16. Shichalin, O.O., Belov, A.A., Zavyalov, A.P., Papynov, E.K., Azon, S.A., Fedorets, A.N., Buravlev, I. Yu., Balanov, M.I., Tananaev, I.G., Qian, Zhang, Yun, Shi, Mingjun, Niu, Wentao, Liu, and Portnyagin, A.S., Reaction synthesis of  $\text{SrTiO}_3$  mineral-like ceramics for strontium-90 immobilization via additional in-situ synchrotron studies, *Ceram. Int.*, 2022, vol. 48, iss. 14, p. 19597.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.068>
17. Papynov, E.K., Shichalin, O.O., Buravlev, I. Yu., Belov, A.A., Portnyagin, A.S., Fedorets, A.N., Azarova, Yu.A., Tananaev, I.G., and Sergienko, V.I., Spark plasma sintering-reactive synthesis of  $\text{SrWO}_4$  ceramic matrices for  $^{90}\text{Sr}$  immobilization, *Vacuum*, 2020, vol. 180, 109628.
18. Kotobuki, M. and Koishi, M., High conductive Al-free Y-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  prepared by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 826, 154213.
19. Baek, S.-W., Lee, J.-M., Young Kim, T., Song, M.-S., and Park, Y., Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 249, p. 197.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.089>
20. Yamada, H., Ito, T., and Basappa, R.H., Sintering Mechanisms of High-Performance Garnet-type Solid Electrolyte Densified by Spark Plasma Sintering, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 648.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.020>
21. Xue, J., Zhang, K., Chen, D., Zeng, J., and Luo, B., Spark plasma sintering plus heat-treatment of Ta-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte and its ionic conductivity, *Mater. Res. Express*, 2020, vol. 7, 025518.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7618>
22. Abdulai, M., Dermenci, K.B., and Turan, S., SPS sintering and characterization of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes, *MRS Energy Sustain.*, 2023, vol. 10, p. 94.  
<https://doi.org/10.1557/s43581-022-00055-7>
23. Kunshina, G.B., Shichalin, O.O., Belov, A.A., Papynov, E.K., Bocharova, I.V., and 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, p. 173.  
DOI: 10.1134/S1023193523030060
24. Tezuka, T., Inagaki, Y., Kodama, S., Takeda, H., and Yanase, I., Spark plasma sintering and ionic conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  fine particles synthesized by glass crystallization, *Powder Technology*, 2023, vol. 429, 118870.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118870>
25. Kunshina, G.B., Bocharova, I.V., and Kalinkin, A.M., Optimization of LLZO solid electrolyte transition from tetragonal modification into cubic one using mechanical activation, *Inorg. Mater.*, 2024, vol. 60, no. 1, p. 111.
26. Bocharova, I.V., Kunshina, G.B., and Efremov, V.V., Synthesis and Study of Electrochemical Characteristics of Ta-doped Solid Electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Tr. Kolsk. nauchn. tsentra RAN. Ser. Tekh. nauki*, (in Russian), 2023, vol. 14, no. 3, p. 54.
27. Charrad, G., Pradeilles, S., Taberna, P.-L., Simon, P., and Rozier, P., Investigation of Chemical and Thermal Stability of  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  Garnet Type Solid-State Electrolyte to Assemble Self-Standing Li-based All Solid-State Battery, *Energy Technol.*, 2023, vol. 11, 2300234.  
<https://www.msesupplies.com>
28. Irvin, J.T.S., Sinclair, D.C., and West, A.R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.*, 1990, vol. 2, no. 3, p. 132.
29. Xue, W., Yang, Y., Yang, Q., Liu, Y., Wang, L., Chen, C., and Cheng, R., The effect of sintering process on lithium ionic conductivity of  $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnet produced by solid-state synthesis, *RSC Adv.*, 2018, vol. 8,

- p. 13083.  
DOI: 10.1039/c8ra01329b
30. Kotobuki, M., Munakata, H., Kanamura, K., Sato, Y., and Yoshida, T., Compatibility of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte to All-Solid-State Battery Using Li Metal Anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157 (10), A1076. DOI: 10.1149/1.3474232
31. Zhang, Y., Chen, F., Tu, R., Shen, Q., and Zhang, L., Field assisted sintering of dense Al-substituted cubic phase  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes, *J. Power Sources*, 2014, vol. 268, 960.
32. Dong, Z., Xu, C., Wu, Y., Tang, W., Song, S., Yao, J., Huang, Z., Wen, Z., Lu, L., and Hu, N., Dual Substitution and Spark Plasma Sintering to Improve Ionic Conductivity of Garnet  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, 721. DOI: 10.3390/nano9050721
33. Salimkhani, H., Yurum, A., and Gursel, S.A., A glance at the influence of different dopant elements on  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnets, *Ionics*, 2021, vol. 27, p. 3673. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04152-4>
34. Zhu, Y., Zhang, J., Li, W., Zeng, Y., Wang, W., Yin, Z., Hao, B., Meng, Q., Xue, Y., Yang, J., and Li, S., Enhanced  $\text{Li}^+$  conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  by increasing lattice entropy and atomic redistribution via Spark Plasma Sintering, *J. Alloys Compd.*, 2023, vol. 967, 171666.
35. Hoinkis, N., Schuhmacher, J., Leukel, S., Loho, C., Roters, A., Richter, F.H., and Janek, J., Particle Size-Dependent Degradation Kinetics of Garnet-Type  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte Powders in Ambient Air, *J. Phys. Chem. C*, 2023, vol. 127 (17), p. 8320. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01027>
36. Yi, M., Liu, T., Wang, X., Li, J., Wang, C., and Mo, Y., High densification and Li-ion conductivity of Al-free  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  garnet solid electrolyte prepared by using ultrafine powders, *Ceram. Int.*, 2019, vol. 45, p. 786. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.245>