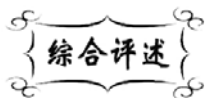


中图分类号: TM912
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 06-0341-32
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.06.001



石榴石型固体电解质体系： 离子输运性能调控及其全固态电池研究进展

陈 斐, 向 兴, 宋尚斌, 潘子文, 曹诗雨, 沈 强
武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

摘 要: 全固态锂电池采用固体电解质取代液态电解质, 使其具有更高安全性, 且有望进一步提高电池的能量密度。而在众多固体电解质中, 具有石榴石型结构的立方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 及其元素掺杂产物由于室温离子电导率较高、电化学窗口较宽、与锂金属稳定等优点, 最有可能应用于全固态锂电池中。本文对 LLZO 的物相及晶体结构、制备方法、锂离子电导率的提升策略以及其所组装的全固态锂电池等方面进行了详细介绍, 并预测了 LLZO 固体电解质材料进一步提升锂离子电导率的潜在可能以及 LLZO 所装配的全固态锂电池的发展方向。

关键词: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; 石榴石结构; 固体电解质; 锂离子电导率; 全固态锂电池

Garnet Solid Electrolytes: Ion Transport Performance Regulation and Research Progress of Its All-Solid-State Batteries

CHEN Fei, XIANG Xing, SONG Shang-Bin, PAN Zi-Wen,
CAO Shi-Yu, SHEN Qiang

State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of
Technology, Wuhan 430070, China

Abstract: Using solid electrolyte to replace liquid electrolyte to construct all-solid-state lithium battery, which can make lithium battery safer and further promotes the improvement of energy density. Among various solid electrolytes, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) and its elemental doping products with garnet structure is the most promising one to be used in all-solid-state lithium battery as its high

收稿日期: 2020-07-04

收到修改稿日期: 2020-09-17

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB0905603); 国家自然科学基金 (51972246); 深圳市科技计划 (JCYJ20190809153405505); 中国工程科技发展战略湖北研究院咨询研究 (湖北省高性能复合材料产业集成发展战略研究); 中国科学院学部学科发展战略研究 (XK2019JSA001)。

第一作者: 陈 斐 (1981 -), 男, 山东济南人, 教授。E-mail: chenfei027@whut.edu.cn。

通讯作者: 沈 强 (1970 -), 男, 湖南湘潭人, 教授。E-mail: sqqf@263.net。

lithium ionic conductivity at room temperature, wide electrochemical window, and stability with lithium metal. In this review paper, the phase and crystal structure of LLZO, preparation methods, the improvement strategies of lithium-ion conductivity, and the all-solid-state lithium battery using LLZO as solid electrolyte will be introduced in detail. Finally, the research direction of the further improvement of lithium ionic conductivity of LLZO and the construction of all-solid-state lithium battery with LLZO is pointed out.

Keywords: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; Garnet-type; Solid electrolyte; Li^+ conductivity; All-solid-state lithium battery.

锂离子电池由于其工作电压平台较高、能量密度较大、循环圈数长、且倍率性能较好等优点而成为目前应用最广的电池^[1-3]。但锂离子电池也存在一些缺点。首先, 液态电解质的使用使其存在燃烧甚至爆炸的风险^[4]。近年来, 关于锂离子电池自燃和爆炸的新闻时有报道^[5, 6]。其次, 废弃的锂离子电池中的有机电解液存在泄漏和腐蚀等安全隐患^[7]。此外, 液态电解质由于所能耐受的电压有限, 且对具有高能量密度的锂金属不稳定, 故能量密度难以进一步提高^[8]。相比之下, 全固态锂电池采用可燃性差乃至不可燃的固体电解质取代液态电解质, 从而从根本上改善了锂离子电池的安全性^[9]。且大多固体电解质对金属锂稳定, 能够耐受更高电压, 有望进一步提高能量密度^[10]。全固态锂电池和锂离子电池的结构对比示意图如图 1 所示^[11]。

固体电解质作为全固态锂电池的核心组成部分之一, 对电池性能起着至关重要的作用。固体电解质可以大致分为有机固体电解质和无机固体电解质两大类。无机固体电解质又可以分为晶态和非晶态两类, 其中晶态固体电解质按晶体结构可以进一步分为钙钛矿型、NASICON 型、LISICON 型、硫代 LISICON 型、石榴石型和 Li_3N 等^[12]。表 1 对各类固体电解质进行了简要的对比。

在众多固体电解质中, Murugan 等人^[13]在 2007 年将石榴石结构的 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ ^[14]) 固体电解质中的 M^{5+} 离子用 Zr^{4+} 全部替换制备而成的具有石榴石结构的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 由于具有较高的离子电导率 (10^{-4} S/cm ^[15])、较高的电化学窗口 ($>5.5 \text{ V}$ ^[16])、与金属锂稳定^[17]、弹性模量高、可以抑制锂枝晶生长、较好的化学稳定性^[18]等优点而成为应用前景最为广阔的固体电解质材料之一。除此之外, 到目前为止在石榴石型体系中并未发现性能更优的材料。也正因此, 如无特殊

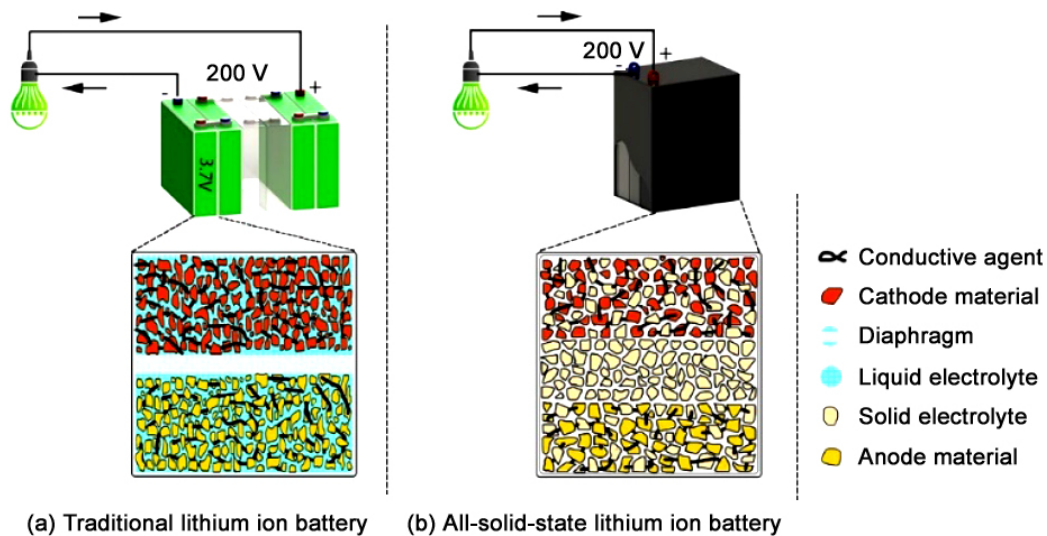


图 1 锂离子电池与全固态锂离子电池的结构对比图^[11]

Figure 1 Comparison of the structures of lithium ion battery and all-solid-state lithium ion battery

表 1 各类固体电解质对比
Table 1 The comparison of various solid electrolytes

Types of solid electrolyte		Representative substance	Features
Organic solid electrolyte	Polymer solid electrolyte	PEO	Closer bonding with electrodes; Poor mechanical properties; Low lithium ion conductivity (10^{-5} S/cm ^[19])
	Gel polymer electrolyte	P(VDF-HFP)	Higher ion conductivity (10^{-3} S/cm ^[20]); Volatilization of the solution leads to a decrease in conductivity and poor mechanical properties
Inorganic solid electrolyte	Amorphous oxide solid electrolyte	LiPON	Nano film; Wide electrochemical window (5.5 V ^[21]); Low ion conductivity (10^{-6} S/cm ^[22])
	Amorphous sulfide solid electrolyte	Li ₂ S-P ₂ S ₅	Higher ion conductivity (10^{-4} S/cm ^[23]); Unstable in the air
	Perovskite type	Li _{0.33} La _{0.56} TiO ₃	Higher grain conductivity (10^{-3} S/cm ^[24]); Low total conductance (10^{-5} S/cm ^[24]); Ti ⁴⁺ is easily reduced and leads to deterioration of conductivity
	NASICON type	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} P ₃ O ₁₂	Higher ion conductivity (10^{-3} S/cm ^[25]); Reacts with metallic lithium; Ti ⁴⁺ is easily reduced and leads to deterioration of conductivity
	LISICON type	Li _{3.6} Ge _{0.6} V _{0.4} O ₄	Low ion conductivity (10^{-5} S/cm ^[26])
	Thio-LISICON type	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	High ionic conductivity (10^{-2} S/cm ^[27]); Sensitive to air and cannot inhibit lithium dendrites
	Garnet type	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	Higher ion conductivity (10^{-4} S/cm ^[13]); Electrochemical window width (5.5 V); Stable with lithium
	Li ₃ N	/	Higher ion conductivity (10^{-3} S/cm ^[28]); Narrow electrochemical window (0.45 V)

说明,下文凡是提到“石榴石型固体电解质”或“LLZO”之处均是纯立方相石榴石型结构 Li₇La₃Zr₂O₁₂ 以及经元素掺杂后的 LLZO (如钽掺杂 LLZO、铝掺杂 LLZO 等) 的统称。

1 石榴石型固体电解质的物相与晶体结构

Awaka 等人^[30]通过单晶衍射发现 LLZO 具有两种物相结构,即空间群为 Ia-4d 的四方相^[29]和空间群为 Ia-3d 的立方相,它们均由 ZrO₆ 八面体和 LaO₈ 十二面体通过共棱构成骨架结构,锂离子填充在骨架空隙中。其中,四方相 LLZO 中的 La³⁺ 占据 8b 和 16e 位点, Zr⁴⁺ 和 O²⁻ 分别占据 16c 和 32g 位点。该骨架结构形成三种锂空位:四面体 Li 空位 (8a 位点)、八面体偏心 Li2 空位 (32g 位点) 和八面体中心 Li3 空位 (16f 位点)。不同锂离子间距离较长,约为 2.5 Å,因而锂离子间库伦排斥力弱,结构稳定。三种锂空位均可被满占,呈现高度有序。在立方相 LLZO 中, La³⁺、Zr⁴⁺ 和 O²⁻ 分别占据 24c、16a 和 96h 位点,从而形成的三种锂空位分别为四面体 Li1 空位 (24d 位点)、八面体偏心 Li2 空位 (96h 位点) 和八面体中心 Li3 空位 (48e 位点)。但由于锂离子在 Li3 位点不稳定,锂离子主要占据 Li1 和 Li2 位点。锂离子在这两种位点上均未被完全占满,从而呈现高度无序分布。同

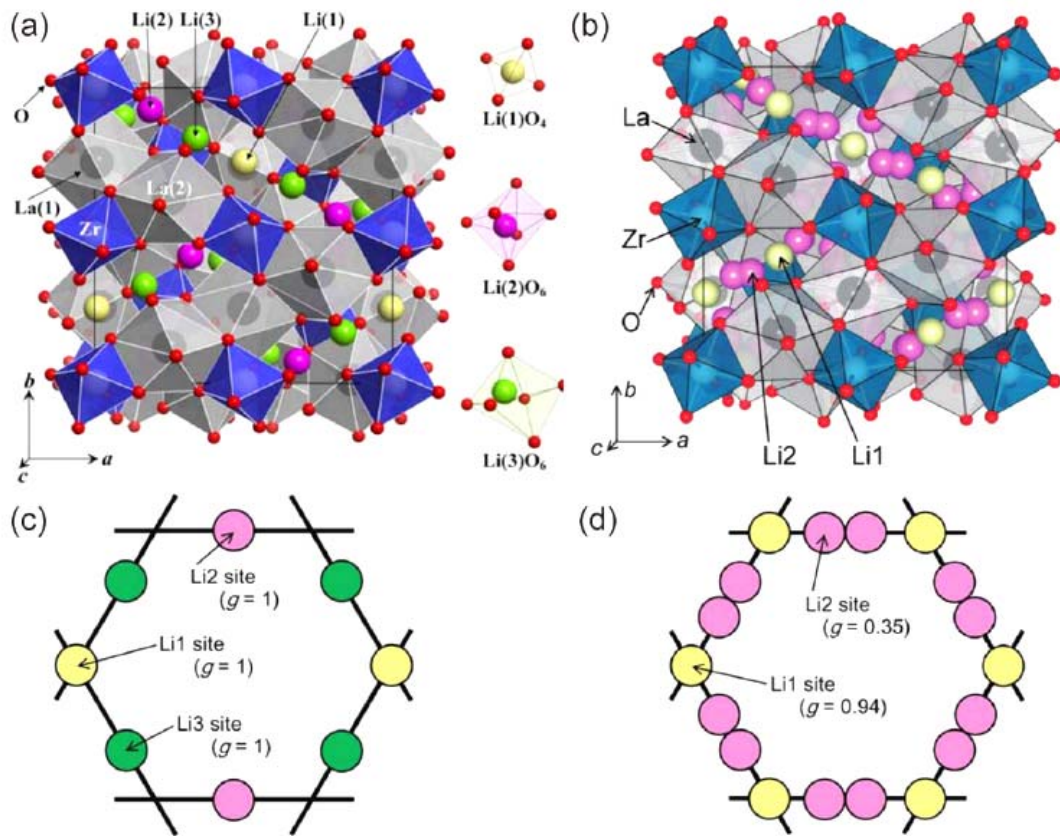


图 2 (a) 四方相 LLZO^[29]和 (b) 立方相 LLZO^[30]的晶胞结构示意图; (c) 四方相 LLZO 和 (d) 立方相 LLZO 中锂离子环状分布结构示意图
Figure 2 The crystal structures of (a) tetragonal LLZO and (b) cubic LLZO; the loop structures constructed by Li atomic arrangement in (c) tetragonal LLZO and (d) cubic LLZO

时, 立方相 LLZO 不同锂离子距离较四方体 LLZO 短, 约为 1.6 \AA 。因此, 立方相 LLZO 比四方相离子电导率高两个数量级。图 2 为两种物相的 LLZO 结构示意图。

Meier 等人^[31]通过计算模拟发现在四方相 LLZO 中的锂空位由于满占而使锂离子分布具有高度有序化, 而锂离子的迁移是通过诸多锂离子共同跃迁进行的, 迁移激活能约为 0.4 eV , 需要克服的势垒较高; 相比之下, 立方相 LLZO 中的锂空位未被满占, 锂离子的迁移是通过单个离子跃迁诱导整体锂离子的迁移, 迁移激活能约为 0.3 eV , 需要克服的势垒较低。因此, 立方相 LLZO 晶体的离子电导率比四方相高。随后, 研究人员通过实验发现 LLZO 在室温下均呈四方相 LLZO, 当加入一定量超价离子才能将其在室温下稳定为立方相^[32,33]。Chen 等人^[34]结合分子动力学和密度泛函理论对 LLZO 进行模拟, 发现当超价元素掺杂进 LLZO 时会引入锂空位, 并降低四方相 LLZO 中八面体空位的占位率, 从而减弱了 $16f$ 四面体空位的阻断作用, 促进锂离子重新分布, 进而降低了从四方相向立方相转变的相变温度。结果如图 3 所示。

2 石榴石型固体电解质的制备方法

石榴石型固体电解质可以通过不同方法合成, 例如常用的传统固相法^[35]、溶胶凝胶法^[36]、热压烧结^[37]、场助烧结^[38]以及诸如静电纺丝^[39]、单晶生长技术^[29]、薄膜制备技术^[40]和喷雾热解^[41]等特殊用途的技术。

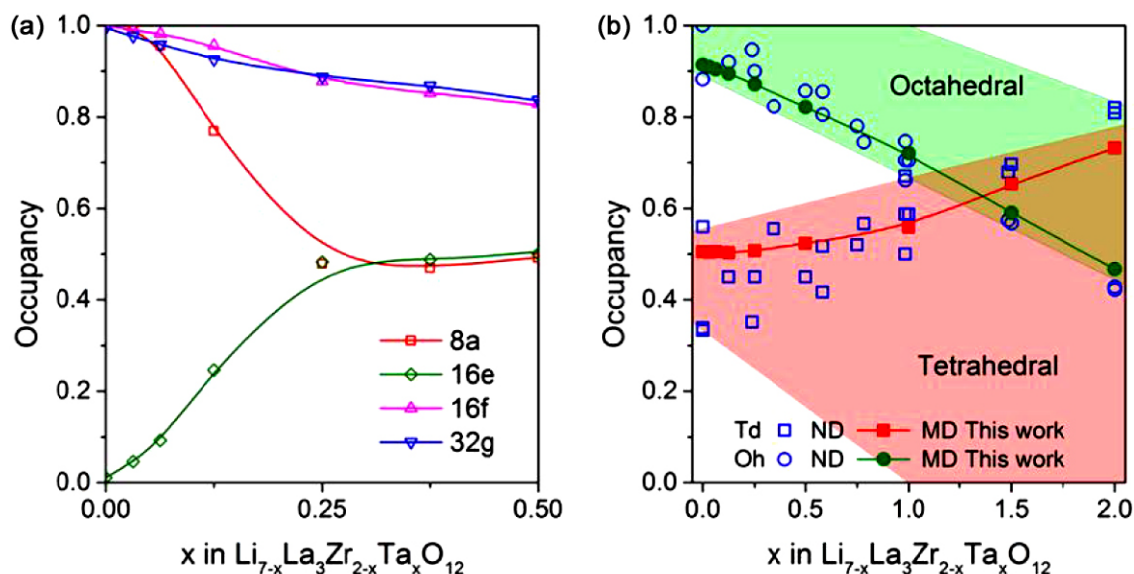


图 3 锂离子在 (a) 400 K 和 (b) 1400 K 时在不同锂位点的占位率随 Ta 掺杂浓度的变化关系。红色和绿色区域分别代表锂离子在四面体和八面体空位的允许占位率范围^[34]

Figure 3 Lithium site occupancies at (a) 400 K and (b) 1400 K as a function of Ta dopant concentration. Red and green areas represent the permitted occupancy range of tetrahedral and octahedral sites derived from electrostatic repulsion, respectively

2.1 传统固相法

传统固相法是制备固体电解质材料使用最广泛的一种方法。它需要经过将原料粉称量、混料、预烧、研磨、成型、终烧等步骤，其工艺流程示意图如图 4 所示^[42]。

传统固相法制备方法简单，设备成本低，制得的固体电解质性能优异，是最适用于工业化生产的方法。目前室温离子电导率最高的 LLZO 试样就是通过该方法制备而成的，这一试样的室温离子电导率高达 $1.80 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^[43]。

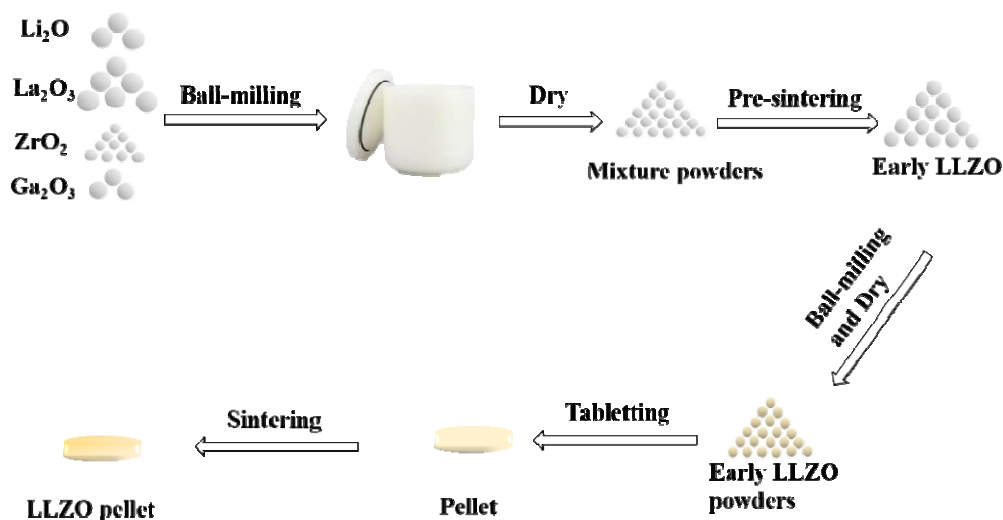


图 4 传统固相法制备 LLZO 的工艺流程图^[42]

Figure 4 Process flow diagram of LLZO prepared by traditional solid phase method

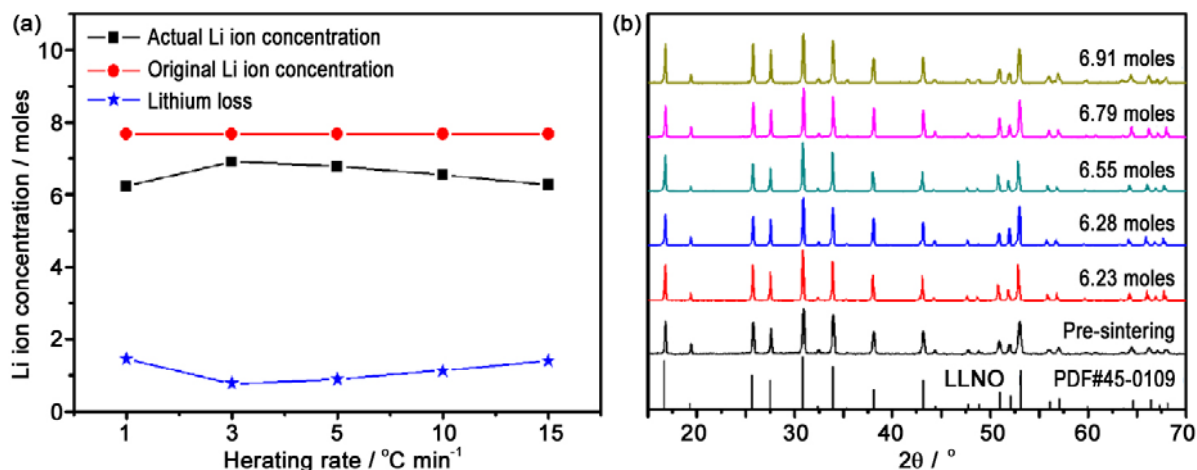


图 5 不同升温速率制备的 LLZO 的 (a) 锂离子浓度和 (b) XRD 图^[42]

Figure 5 (a) Li⁺ concentration and (b) XRD patterns of the LLZO prepared at different heating rates

传统固相法也存在烧结时间较长和烧结温度较高而导致 LLZO 中的锂易挥发, 从而难以控制锂离子浓度乃至形成杂相和不易致密化的缺点。2007 年, Murugan 等人^[13]采用传统固相法在 900°C 和 1125°C 下进行预烧, 随后在 1230°C 下终烧 36 h, 首次制备出了立方相 LLZO, 其室温离子电导率为 2.44×10^{-4} S/cm。为了控制 LLZO 锂离子浓度, 他们加入 10 wt% 的锂源, 并采用 1°C/min 的升温速率减少锂挥发。Li 等人^[44]尝试通过降低烧结温度、缩短烧结时间来减少锂挥发量, 在 1100°C 下煅烧 5 h 制备 LLZO; 然而试样致密度较低, 试样的室温离子电导率仅为 5.81×10^{-5} S/cm。Rangasamy 等人^[45]通过加入不同量的锂源制备 LLZO, 发现当锂源不足时会生成 La₂Zr₂O₇ 杂相, 当锂源过量严重时又会导致 LLZO 中实际锂离子浓度增加而降低离子电导率。Xiang 等人^[42]通过研究不同升温速率对 LLZO 实际锂离子浓度的影响, 结果如图 5 所示: 当升温速率为 3°C/min 时, 锂烧失量最少, 此时锂离子浓度最高; 在所考察的升温速率范围 (1 ~ 15°C/min) 范围内, 升温速率为 1°C/min 时锂烧失量最大。

此外, 采用传统固相法制备 LLZO, 其致密化也是一大难点。

Rosero-Navarro 等人^[46]将 LiF、Li₂CO₃、LiOH、LiO₂-B₂O₃-SiO₂-CaO-Al₂O₃ (LBSCA) 或 BaO-B₂O₃-SiO₂-CaO-Al₂O₃ (BBSCA) 分别作为烧结助剂, 发现当掺入 4 wt% 的 LBSCA 时, LLZO 的致密度最高, 为 85%。Cao 等人^[47]通过添加一定量的 Li₃PO₄ 将 Ta 掺杂的 LLZO 致密度从 88.9% 提高到 92.7%, 从而使室温离子电导率从 1.6×10^{-4} S/cm 提高到 7.2×10^{-4} S/cm。Janani 等人^[48]在制备 LLZO 的过程中, 分别加入 1wt% 的 Li₃BO₃、Li₃PO₄ 或 Li₄SiO₄, 并在 1200°C 下烧结 12 h 时, 结果发现当使用 Li₄SiO₄ 作烧结助剂时, 制备的 LLZO 致密度最高, 为 96%, 此时试样室温离子电导率可以达到 6.1×10^{-4} S/cm。李荐等人^[49]加入 0.3 mol% Y₂O₃ 作为烧结助剂制备的 LLZO 室温离子电导率和致密度分别为 5.2×10^{-4} S/cm 和 96%。Wen 等人^[50]采用 1 wt% ~ 9 wt% 纳米级 MgO 作为烧结助剂, 当掺杂量为 3 wt% 时, LLZO 的致密度和室温离子电导率最高, 分别为 98% 和 5.7×10^{-4} S/cm。图 6 为不同 MgO 掺杂量所制备的 LLZO 试样 SEM 照片。

由此可见, 采用传统固相法制备 LLZO 时, 为了得到性能优异的试样, 精确控制锂离子浓度和使试样致密化二者缺一不可。

2.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是一种通过水解和聚合反应在低温下以溶液状态形成纳米级 LLZO 前驱体, 再在较

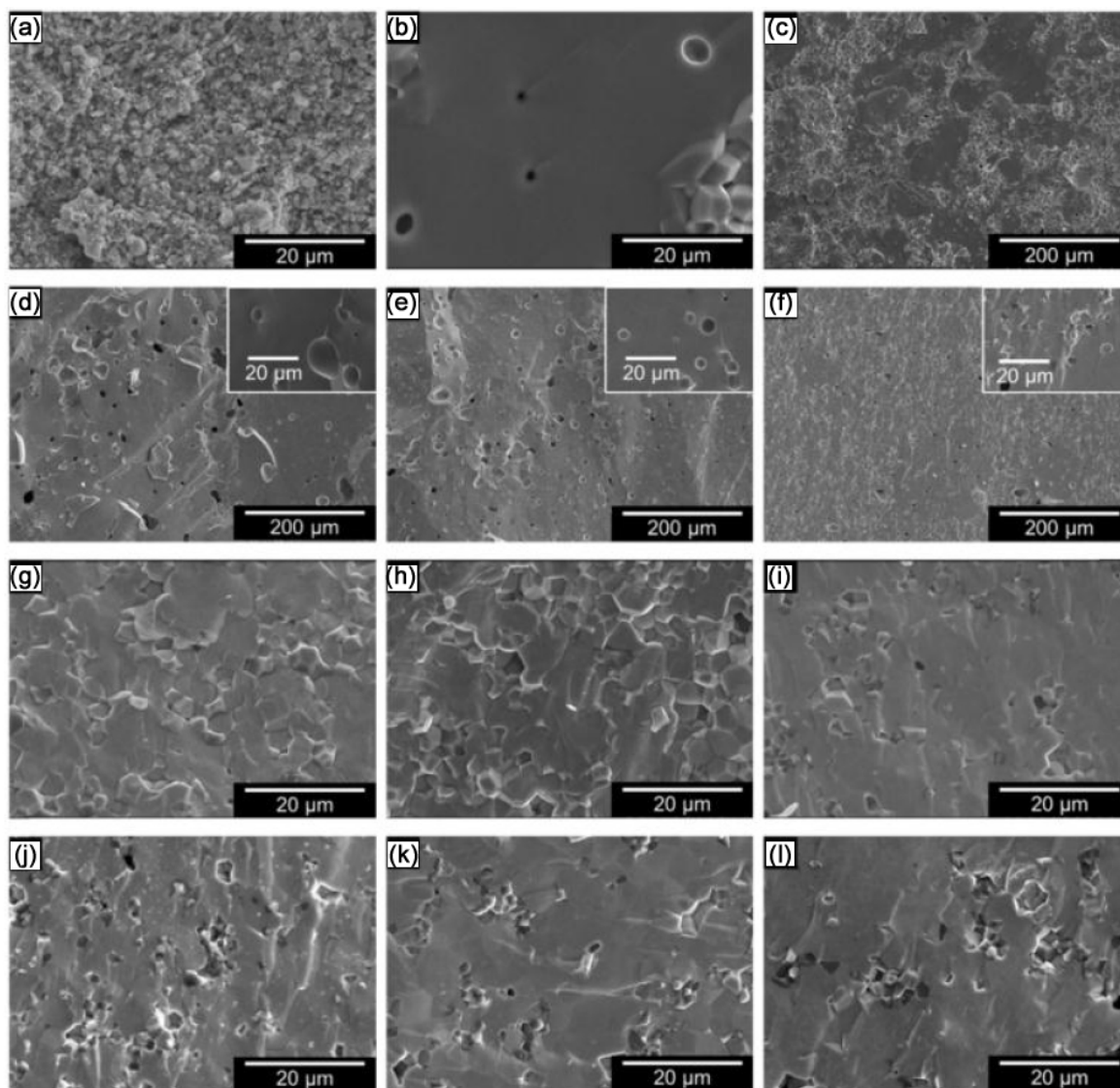


图 6 (a) LLZTO 试样断面 SEM 图以及 (b)、(c) 未掺入 MgO 的 LLZTO 样品、(d)~(l) 分别掺入 1 wt%~9 wt% MgO 制备的 LLZTO 样品的表面 SEM 图^[50]

Figure 6 (a) SEM images of cross-section microstructure of LLZTO sample and typical green pellets of (b, c) LLZTO sample without MgO and (d)~(l) LLZTO samples with 1 wt%~9 wt% of MgO, respectively

低温度 (约 700°C ~ 900°C) 下进行烧结制备 LLZO 试样的方法^[51]。该方法需要经历凝胶化、陈化、干燥、预处理等过程。

Kokal 等人^[52]采用溶胶凝胶法在 700°C 下制备得到了立方相 LLZO, 但其室温离子电导率仅为 10^{-6} S/cm。Awaka 等人^[29]采用溶胶凝胶法在不同温度下制备了具有纳米晶粒尺寸的 LLZO, 其中当烧结温度为 800°C 时, 试样离子电导率最高, 为 3.12×10^{-7} S/cm。图 7 为其微观结构 SEM 照片。为提高离子电导率, Shimonishi 等人^[53]在 1180°C 下煅烧 18 h 制备的 LLZO, 室温离子电导率提高到 1.39×10^{-4} S/cm。Zhang 等人^[54]通过溶胶凝胶法制备前驱体, 然后结合场助烧结, 在 1000°C 下煅烧制备立方相 LLZO, 其室温离子电导率为 3.32×10^{-4} S/cm。

相比于传统固相法制备的 LLZO, 溶胶凝胶法制备的 LLZO 由于晶粒尺寸较小, 相应的晶界较多, 不利于锂离子迁移; 同时烧结温度较低, 保温时间较短, 试样致密度相对较低, 故其离子电导率相对较低。同时, 溶胶凝胶法受环境影响较大, 需要严格控制环境温度。

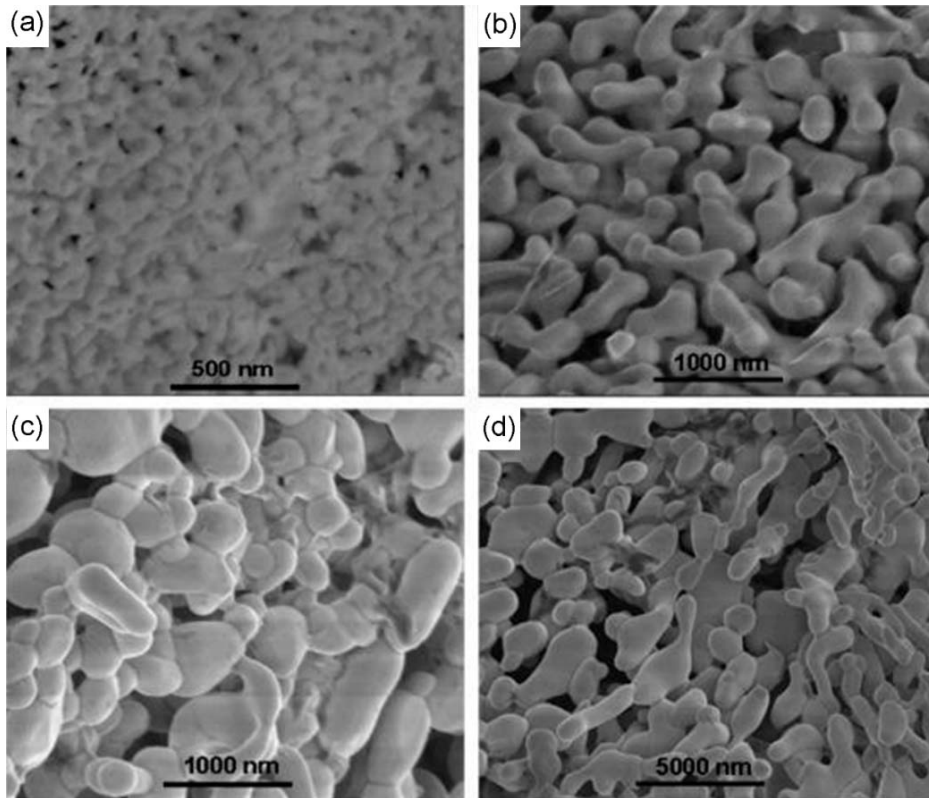


图 7 通过溶胶凝胶法在不同温度下空气中煅烧 5 h 制备的 LLZO 的微观结构图^[29]
 Figure 7 SEM micrographs of the LLZO calcined at different temperatures for 5 h in air
 (a) 923 K; (b) 973 K; (c) 1073 K; (d) 1173 K

由此可见, 通过传统固相法制备 LLZO, 为了得到性能优异的试样, 精确控制锂离子浓度和使试样致密化, 这二者缺一不可。

2.3 热压烧结

热压烧结是一种在烧结过程中对试样加压以提高试样致密度的制备方法。针对传统固相法制备 LLZO 时、在未掺入烧结助剂情况下致密度较低的现象, 人们采用此方法来提高其致密度。该方法仅需混料、制样和烧结三步。

Allen 等人^[55]通过热压烧结制备了 Ta 掺杂的 LLZO, 1050°C、40 MPa 下保温 1 h 制备的试样致密度高达 96%~98%, 室温离子电导率为 $8.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 其微观结构图如图 8 所示, 断面致密, 没有明显孔洞。Suzuki 等人^[56]通过热等烧结制备了 Al 掺杂的 LLZO, 从而将其致密度从 91.5% 提高到 99.1%, 且 LLZO 的晶粒电导可以达到 $9.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。该方法虽然可以提高试样致密度进而增强其离子电导率, 但升降温速度慢, 一次制样量有限, 故效率较低。

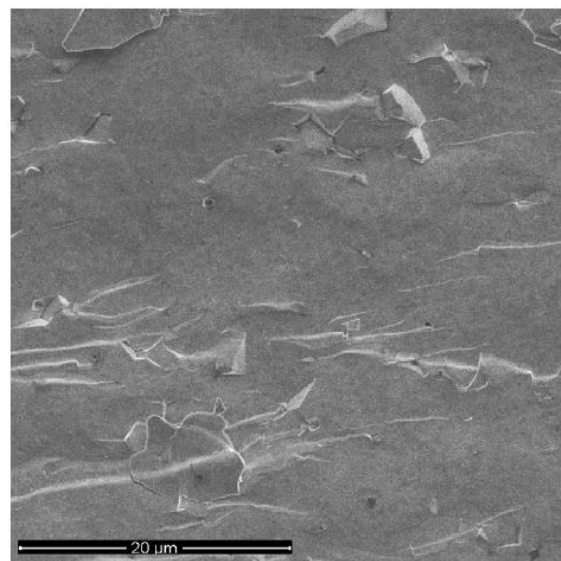


图 8 热压烧结制备 LLZO 的微观结构图^[55]
 Figure 8 The SEM micrograph of a hot-pressed LLZO

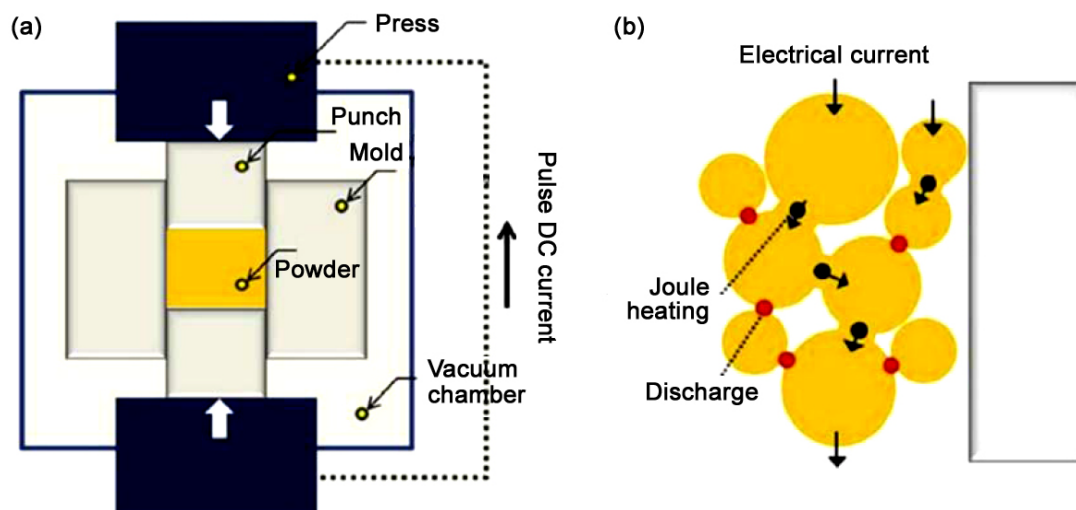


图 9 场助烧结 (a) 设备结构示意图及 (b) 机理示意图^[57]

Figure 9 (a) Schematic diagram of the components of the field assisted sintering apparatus and (b) illustrations of the mechanism of the field assisted sintering technique

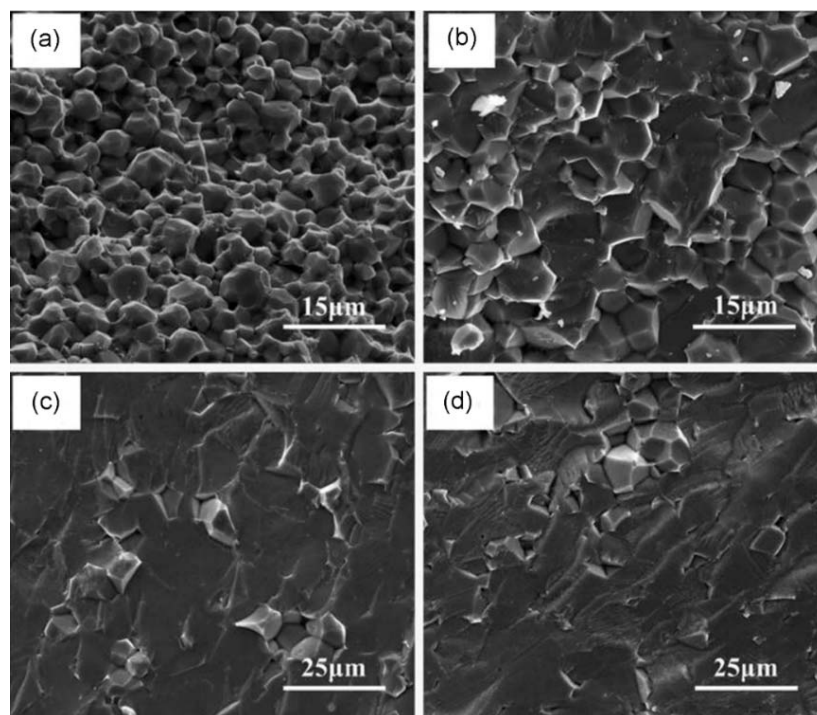


图 10 通过场助烧结在不同温度下制备的 LLZO 的断面结构图^[58]

Figure 10 SEM micrographs of the cross sections of the samples sintered at different temperatures by FAST (a) 1000°C; (b) 1100°C; (c) 1150°C; (d) 1200°C

2.4 电场辅助烧结

电场辅助烧结 (Field Assisted Sintering Technology, FAST。本文简称为场助烧结) 是一种将单轴加压致密化和脉冲电流烧结同时应用于试样的技术。图 9 为其设备结构及烧结机理示意图^[57]。

该方法同样也只需混料、制样和烧结三步, 具有升温速度快 (最高 100°C ~ 300°C/min)、试样致密度高 (最高可达 99.9%)、烧结时间短 (3 min ~ 10 min)、降低烧结温度、纯化晶界等优点。Zhang 等人^[58]通过场助烧结在 1150°C、压力为 10 MPa 条件下保温 3 min 制备了 Al 掺杂的 LLZO, 其室温

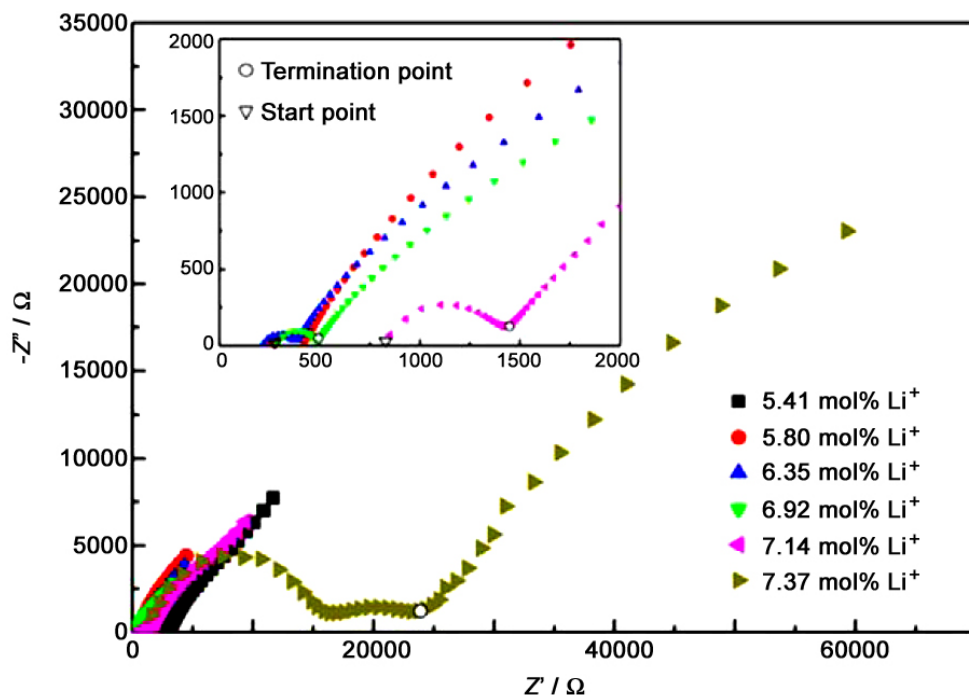


图 11 锂离子浓度为 5.41 mol% ~ 7.37 mol% 的 LLZO 在 20°C 下的 Nyquist 图^[60]
Figure 11 Nyquist plots of the samples with 5.41 mol% ~ 7.37 mol% Li⁺ concentration measured at 20 °C

离子电导率高达 5.7×10^{-4} S/cm, 在同元素掺杂的 LLZO 中最高, 且其致密度高达 99.8%。图 10 为其微观结构示意图。Baek 等人^[59]也采用该方法制备了 Ta 掺杂的 LLZO 试样, 室温离子电导率高达 1.35×10^{-3} S/cm。

相比于传统固相法锂易烧失而形成杂相, 场助烧结法可以有效抑制锂的挥发量, 从而很容易制备立方相 LLZO。同时, 场助烧结还具备方法简单、时间短、高效、试样性能优异以及纯化晶界等优点。Zhang 等人^[60]掺入不同量的锂源, 通过场助烧结制备立方相 LLZO, 发现虽然锂源量有区别, 但晶界阻抗占总阻抗的值却相近 (图 11), 说明与传统固相法不同, 该方法制备的 LLZO, 过量锂源不会较多存在于晶界处。

但是, 场助烧结法在 LLZO 制备方面同样存在缺陷。由于降温速率太快, 该方法易导致试样开裂, 同时对致密度的控制不够精准, 且设备价格昂贵。

2.5 其他方法

除了上述常用方法外, 还有一些新技术也可以应用于 LLZO 的制备, 如静电纺丝、单晶生长、部分薄膜制备技术和喷雾热解等。这些制备方法各具优势与特点, 故大多有特殊用途。例如, 在一维 LLZO 材料的制备方面, Fu 等人^[61]通过静电纺丝技术, 制备了直径 20 nm ~ 100 nm 的 Al 掺杂 LLZO 纳米线, 并与 PEO-LiTFSI 有机固体电解质一起制备有机/无机固体电解质 (图 12)。

Awaka 等人^[30]报道了通过单晶生长技术制备了直径 50 μm 的单晶立方 LLZO, 以研究其晶体结构。Tan 等人^[62]通过激光脉冲沉积技术制备了薄膜 LLZO, 其室温离子电导率为 7.36×10^{-7} S/cm。Yi 等人^[63]采用喷雾热解来制备 LLZO 前驱体粉末, 然后通过涂布制备厚度约为 20 μm 的 LLZO 薄膜, 室温离子电导率为 2.3×10^{-4} S/cm。

各种 LLZO 制备技术的优缺点汇总如表 2 所示, 如前所述, 各类技术都有其优点和缺点, 适用于不同的应用场景和目的。

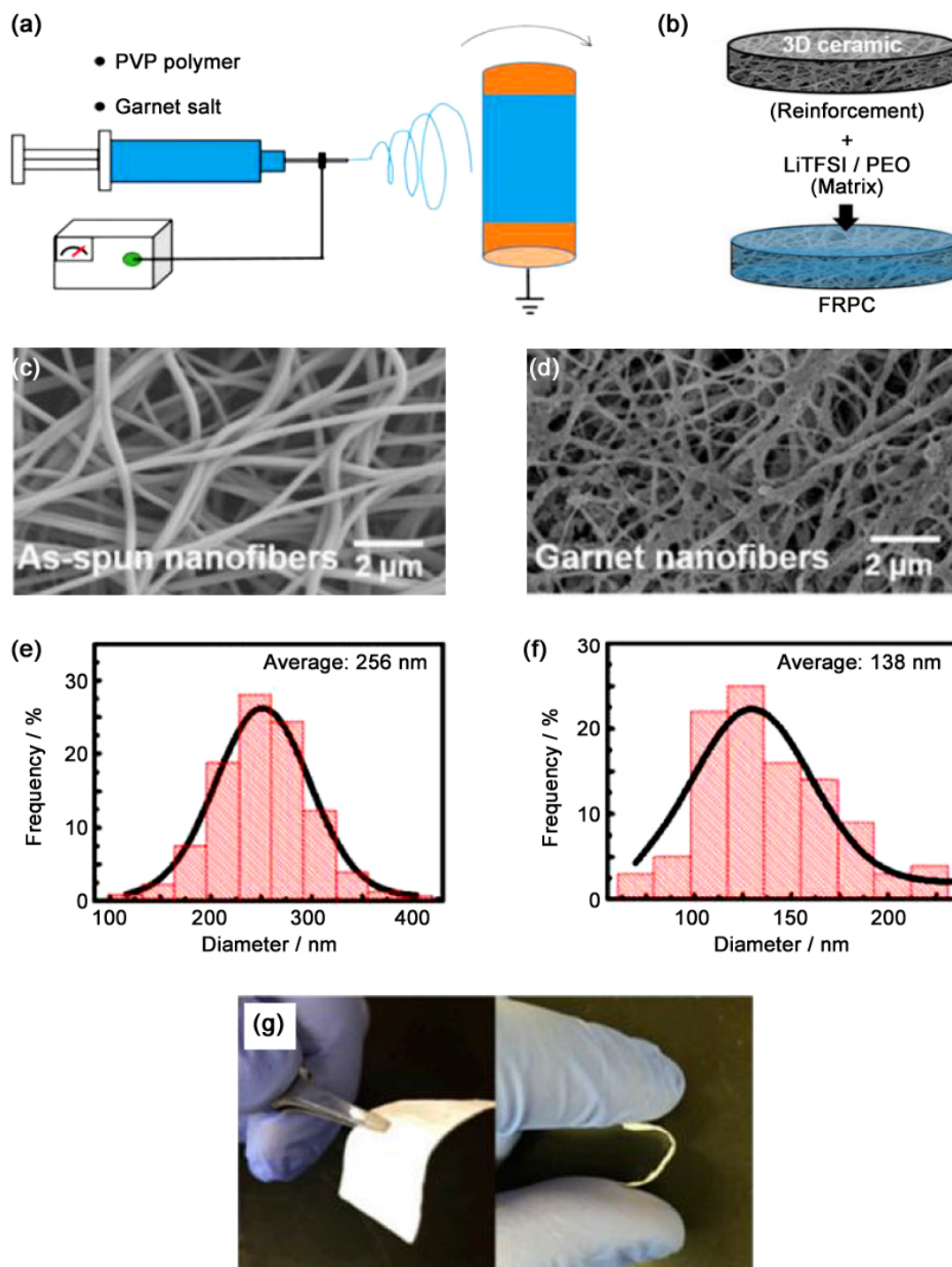


图 12 (a) 静电纺丝技术制备 LLZO-PVP 纳米纤维示意图; (b) 制作有机无机复合电解质膜的流程示意图; (c) 初纺纳米纤维的 SEM 图; (d) LLZO 纳米纤维 SEM 图; (e) 初纺纳米纤维直径分布图; (f) LLZO 纳米纤维直径分布图; (g) 有机无机复合电解质膜图片^[61]

Figure 12 (a) Schematic setup of electrospinning LLZO-PVP nanofibers; (b) Schematic procedure to fabricate the organic-inorganic composite electrolyte; (c) SEM image of the as-spun nanofiber; (d) SEM image of the LLZO nanofiber; (e) Diameter distribution of the as-spun nanofibers. (f) Diameter distribution of the LLZO nanofibers; (g) Photo image to show the flexible and bendable organic-inorganic composite electrolyte.

表 2 不同 LLZO 制备方法的优缺点
Table 2 The advantages and disadvantages of different LLZO preparation methods

Preparation method	Advantages	Disadvantages
Traditional solid-phase method	Simple method, cheap equipment, can be applied to industrial production; higher density and high ion conductivity	Lithium is volatile; not easy to densify; There are many steps.
Sol-gel method	The sintering temperature is low and the time is shorter	Low density and ion conductivity
Hot-press sintering	high density and ion conductivity	Heating and cooling is slow and can only sinter one sample
Field-assisted sintering	high density and ion conductivity	Expensive equipment; The sample may crack during cooling
Electrostatic spinning	Nanowires can be prepared for use in organic/inorganic composite / electrolyte	The LLZO block cannot be prepared
Single crystal growth	Single crystal LLZO can be prepared for research purposes	The LLZO block cannot be prepared
Film preparation technology	Film LLZO can be prepared	The conductivity of ions is low
Spray thermal solution.	The method is simple, and the nanoscale pre-body with uniform particle size can be obtained	Only the pre-drive body can be obtained

3 晶格结构调控及其离子输运性能

虽然 LLZO 具有众多优点, 但是与液态电解质相比, LLZO 的室温离子电导率仍然较低, 需要进一步提高。

锂离子电导率的计算公式为:

$$\sigma = en\mu \quad (1)$$

式中, e 是载流子所带电荷, n 为单位体积中载流子浓度, μ 为载流子迁移率^[64]。据此公式可知, 可以通过调控锂离子浓度和锂离子迁移率来提升离子电导率, 而锂离子浓度和锂离子迁移率二者均可以通过元素掺杂来实现。

根据 LLZO 掺杂位点的不同, 可将掺杂分为锂位、镧位和锆位掺杂。其中, 锂位掺杂是采用高价离子取代理位从而形成锂空位来改变锂离子浓度。或者, 锂离子浓度还可通过加入不同量的锂源来进行调控。此外, 也有文献报道某些元素掺入锂位时会引起 LLZO 空间群的改变, 从而改变其迁移率^[65]。而镧离子和锆离子与氧离子一起组成 LLZO 骨架结构, 通过镧位掺杂和锆位掺杂, 可以改变 LLZO 骨架结构大小, 进而调控锂离子迁移通道尺寸, 从而最终改变锂离子迁移率。当镧位掺杂和锆位掺杂离子为非等价掺杂时, 除了影响锂离子迁移通道尺寸外, 同时也会引起锂离子浓度的改变。

通过调控 LLZO 的骨架结构, 可以影响其离子迁移率与锂离子浓度等, 进而改变其一系列电化学性能, 并最终获得固体电解质较高的锂离子电导率, 赋予电池更长的循环性能。

3.1 锂离子浓度调控

锂离子浓度的改变可以通过加入不同量的锂源或在锂位掺入不同种类、不同量的高价元素来单

独改变。Rangasamy 等人^[45]通过加入不同量的 Li_2CO_3 来调控 Al 掺杂 LLZO 的锂离子浓度, 发现当锂离子浓度为 6.24 mol% 时电解质的离子电导率最高, 为 4.0×10^{-4} S/cm。但制备的试样存在 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 LaAlO_3 杂相, 从而导致锂离子浓度偏低。Liu 等人^[66]加入过量 0 wt% ~ 40 wt% 的 Li_2CO_3 制备 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$, 发现当锂离子浓度为 8 mol% 时, 离子电导率最高为 4.33×10^{-4} S/cm。然而由于晶界处 LiAlO_2 第二相的存在, 试样锂离子浓度偏高。随后, Zhang 等人^[60]加入过量 -5 wt% ~ 20 wt% 的 Li_2O , 通过场助烧结制备了锂离子浓度精确可控且晶界杂相较少的 Al 掺杂 LLZO 试样, 发现随着锂离子浓度从 5.80 mol% 逐渐增加到 7.14 mol% 时, 离子电导率先增加后降低, 在 6.35 mol% 时最大, 为 5.56×10^{-4} S/cm。

Bernstein 等人^[64]通过密度泛函理论和分子动力学模拟计算发现并证明了在 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中引入 0.4 mol% ~ 0.5 mol% 的锂空位将更有利于锂离子的迁移。Xie 等人^[67]通过对 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 进行中子衍射精修发现: 随着锂离子浓度的增加, 锂离子在八面体空位的占位率逐渐增加, 在四面体空位占位率先降低后增加, 在约为 6.4 mol% 时最低, 如图 13 所示。根据较高的八面体空位占位率和锂离子在四面体空位中较高的无序度 (较低四面体占位率导致较高无序度) 有利于锂离子的迁移, 从而推测当锂离子浓度为 $6.4 \text{ mol}\% \pm 0.1 \text{ mol}\%$ 时锂离子电导率最高。

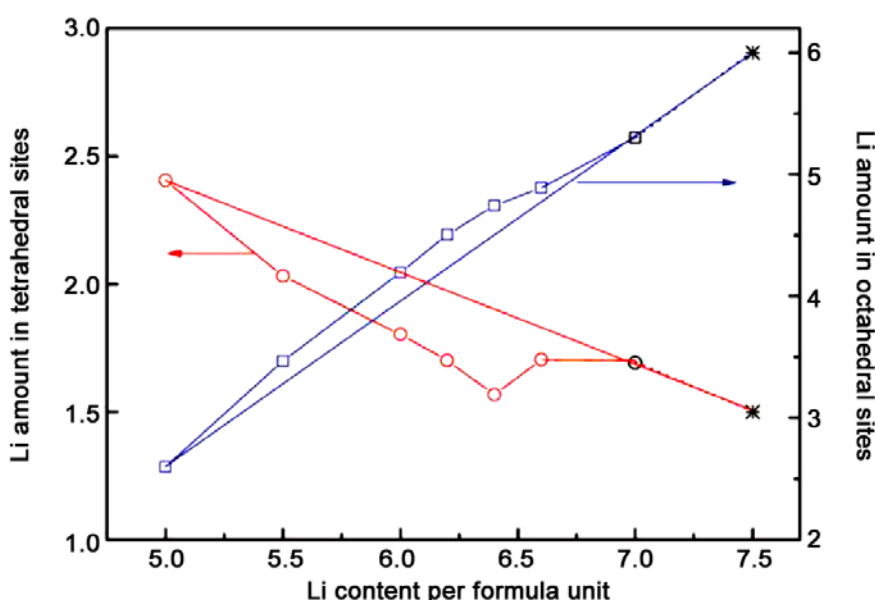


图 13 中子衍射精修的立方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中锂离子在四面体和八面体空位占位数^[67]
Figure 13 Variation with Li concentration of tetrahedral and octahedral occupancies obtained from neutron diffraction of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

3.2 锂离子迁移率调控

3.2.1 空间群对迁移率的调控

在锂位掺杂中, 目前报道的能够将 LLZO 在室温下稳定为立方相的掺杂元素仅有 Al、Fe、Ga 三种, 其室温离子电导率如表 3 所示。

在早期的研究中, 锂位掺杂往往仅用于调控锂离子浓度。 Al^{3+} 作为一种调控锂离子浓度及稳定立方相晶格的元素被广泛使用。例如, Huang 等人^[77]采用 Al 掺杂 LLZO 锂位, 得到室温离子电导率为 3.6×10^{-4} S/cm。但是近年来, 研究人员逐渐发现一些锂位掺杂元素除了可以调控锂离子浓度和将 LLZO 稳定为立方相外, 还可以通过改变其结构 (具体而言是空间群类型) 进而提高锂离子迁移率,

表 3 锂位掺杂 LLZO 的离子电导率汇总表
Table 3 The conductivity of various Li doped LLZO

Chemical formula	Doped ions	Doping bits	Ion conductivity at room temperature / $\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
$\text{Li}_{6.4}\text{Fe}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Fe^{3+}	Li site	1.1 ^[68] (Grain conductance)
$\text{Li}_{6.25}\text{Fe}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Fe^{3+}	Li site	1.38 ^[69]
$\text{Li}_{6.55}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Ga^{3+}	Li site	1.2 ^[70]
$\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Ga^{3+}	Li site	1.46 ^[65]
$\text{Li}_{5.92}\text{Al}_{0.36}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Al^{3+}	Li site	0.25 ^[71]
$\text{Li}_{6.64}\text{Al}_{0.12}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Al^{3+}	Li site	0.33 ^[72]
$\text{Li}_{6.94}\text{Zn}_{0.03}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Zn^{2+}	Li site	0.11 ^[73] (There is no sufficient evidence to prove the incorporation of lithium sites)
$\text{Li}_{6.95}\text{Zn}_{0.025}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Zn^{2+}	Li site	0.05 ^[74] (Exist at the grain boundary)
$\text{Li}_{7-3x}\text{In}_{3+x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	In^{3+}	Li site	Degrade performance ^[75]
Al, Si doping LLZO	$\text{Al}^{3+}, \text{Si}^{4+}$	Li site	0.68 ^[76] (Si has no substitution)

从而最终改善锂离子电导率。Wu 等人^[65]通过 Ga 掺杂 LLZO 锂位, 制备出了室温离子电导率高达 $1.46 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的 $\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 并发现 $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 在温度为 -60°C 时的锂离子迁移率为 $10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Vs}) \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, 明显高于 W 掺杂 LLZO 的迁移率 [$10^{-9} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$]^[78]。Daza 等人^[79]通过计算模拟发现 Al 掺杂的 LLZO 中, 掺杂 Al 离子附近的锂离子不能迁移, 而 Ga 掺杂的 LLZO 中, Ga 离子附近的锂离子可以迁移。Wagner 等人^[80]通过对单晶颗粒的 Ga 掺杂 LLZO 进行单晶 XRD 测试, 发现具有立方相结构的 Ga 掺杂 LLZO 的空间群与传统的立方相 LLZO 的 Ia-3d 空间群不一样, 为 I-43d。该结构与 Ia-3d 空间群的立方相 LLZO 均由 ZrO_6 八面体和 LaO_8 十二面体共棱形成骨架结构, 锂离子填充在空隙中。不同的是 Ia-3d 空间群的立方相 LLZO 形成 Li1 (24d) 四面体空位和 Li2 (96h) 八面体空位两种锂空位, 而 I-43d 空间群的立方相 LLZO 形成 Li1 (12a)、Li2 (12b) 两种四面体空位和 Li3 (48e) 八面体空位。其结构示意图如图 14 所示。

Rettenwander 等人^[70]制备了 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2-x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 发现随着 Ga 掺杂量的增加, 当超过某一值时, 立方相 LLZO 的空间群从 Ia-3d 变为 I-43d, 且离子电导率逐渐增加。Wagner 等人^[69]通过将 Fe 掺入锂位发现: 与 Ga 掺杂类似, 当 Fe 掺杂量超过某一值时, 得到的立方相 LLZO 空间群也为 I-43d, 且试样离子电导率高达 $1.38 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。随后, Xiang 等人^[81]通过 Al、Fe、Ga 三种元素分别掺杂 LLZO 锂位, 并结合中子衍射研究了空间群的改变对 LLZO 锂离子迁移的影响, 发现空间群为 I-43d 的立方相 LLZO 具有多条锂离子迁移通道, 不会出现空间群为 Ia-3d 立方相 LLZO 的 Al 离子堵塞锂离子迁移通道的情况, 从而电解质具有更低的活化能, 更有利于锂离子的迁移。两种空间群的立方相 LLZO 的锂离子迁移路径如图 14 所示。

3.2.2 瓶颈尺寸对迁移率的调控

在 LLZO 固体电解质结构研究中, 瓶颈尺寸特指锂离子迁移通道最小三角形的外切圆半径。该外切圆半径大小对锂离子的迁移有相当大的影响。在 LLZO 中, ZrO_6 八面体和 LaO_8 十二面体通过共棱构成 LLZO 的骨架结构, 锂离子填充在骨架的空隙中, 故可以通过镧位掺杂或锆位掺杂调控锂离子迁移通道尺寸 (尤其是瓶颈尺寸) 的大小。镧位和锆位掺杂 LLZO 的离子电导率列于表 4。

而在镧位掺杂中相关的报道较少, 这是因为镧离子较大, 且镧位掺杂对 LLZO 晶体骨架结构影响较大, 故较难找到合适的掺杂离子。Dumon 等人^[83]采用 Sr 掺杂镧位, 将 LLZO 的室温离子电导

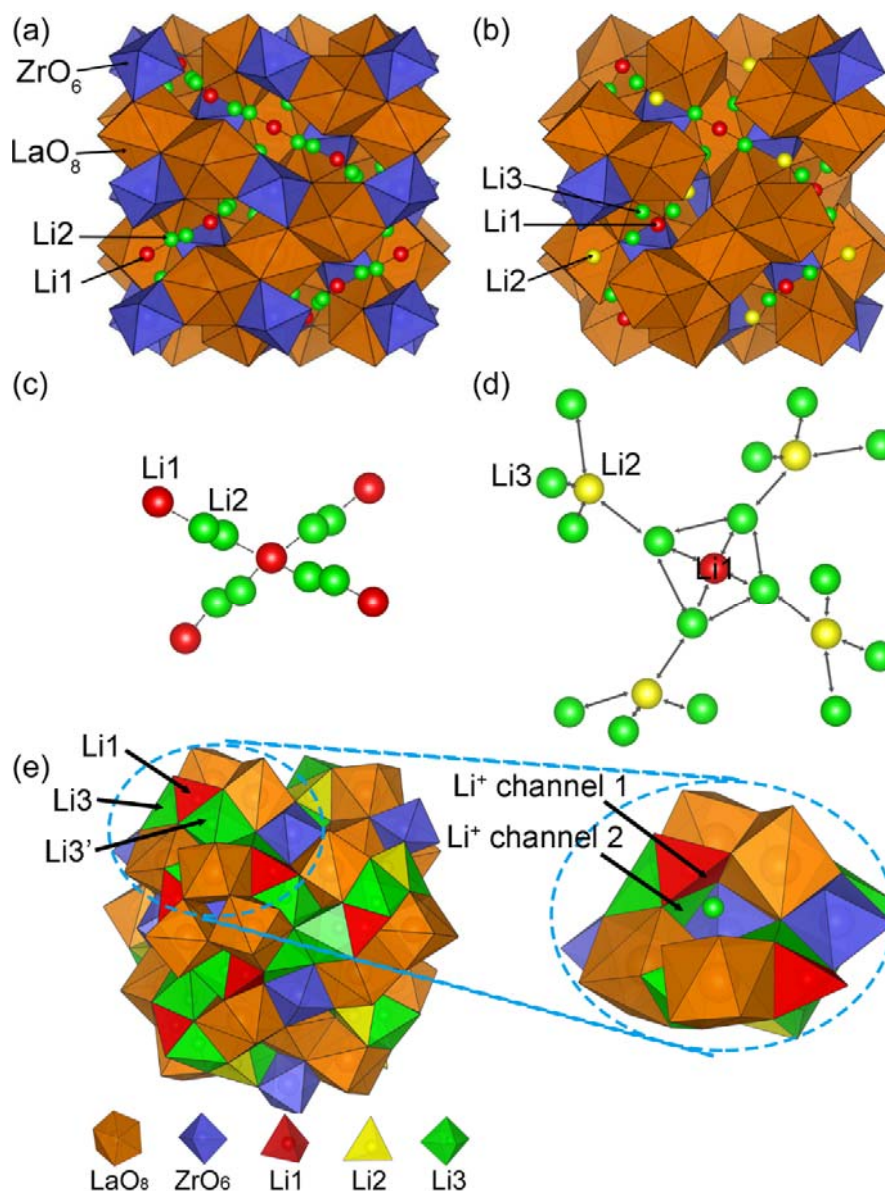


图 14 空间群为 Ia-3d 的立方相 LLZO 的 (a) 晶体结构示意图和 (c) 锂离子迁移路径；空间群为 I-43d 的立方相 LLZO 的 (b) 晶体结构示意图和 (d) 锂离子迁移路径；(e) 空间群为 I-43d 的立方相 LLZO 的 Li3 到 Li3' 的迁移通道示意图^[81]

Figure 14 (a) crystal structure and (c) Li^+ transport path of c-LLZO with a space group of Ia-3d. (b) crystal structure and (d) Li^+ transport path of c-LLZO with a space group of I-43d. (e) Li^+ transport path from Li3 to Li3' in the c-LLZO with a space group of I-43d

率从 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 提高到 $4.95 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Rangasamy 等人^[82]研究了不同量 Ce^{4+} 掺杂镧位对 LLZO 的影响，发现当 Ce^{4+} 掺杂量超过 0.2 mol% 时能将 LLZO 在室温下稳定为立方相，但其室温离子电导率仅为 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

相比之下，锆位掺杂方面的研究较多，有很多元素可以掺入其中并提高其离子电导率。Zhang 等人^[95]制备了 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ge}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$)，并通过同步辐射研究了锆位掺杂离子半径对锂离子迁移通道瓶颈尺寸和活化能的影响，发现随着锆位掺杂离子半径的增加，M-O 键长增加，与之共棱的锂空位多面体增加，瓶颈尺寸（迁移通道最小三角形的外切圆半径）增加，同时 M-O 键长的增加导致 MO_6 八面体体积增加，晶胞参数变大，如图 15 所示。

表 4 镧位和锆位掺杂 LLZO 的离子电导率汇总表
Table 4 The conductivity of La or Zr doped LLZO

Chemical formula	Doped ions	Doping bits	Ion conductivity at room temperature / $\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
$\text{Li}_{6.4}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Ce^{3+}	La site	1 ^[82]
$\text{Li}_{7+x}\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	Sr^{2+}	La site	4.95 ^[83]
$\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_{1.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_{12}$	Ta^{5+}	Zr site	2 ^[84]
$\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$	Ta^{5+}	Zr site	7 ^[85]
$\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_{12}$	Nb^{5+}	Zr site	2 ^[84]
$\text{Li}_6\text{La}_3\text{Zr}_1\text{Sb}_1\text{O}_{12}$	Sb^{5+}	Zr site	2.6 (30 °C) ^[86]
$\text{Li}_{6.925}\text{La}_3\text{Zr}_{1.925}\text{Sb}_{0.075}\text{O}_{12}$	Sb^{5+}	Zr site	3.4 ^[87]
Sc-doped LLZO	Sc^{3+}	Zr site	1.65(20 °C) ^[74]
$\text{Li}_{7.2}\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{12}$	Gd^{2+}	Zr site	2.3 ^[88]
$\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Hf}_{1.55}\text{Ta}_{0.45}\text{O}_{12}$	$\text{Hf}^{4+}, \text{Ta}^{5+}$	Zr site	3.5 (22 °C) ^[89]
$\text{Li}_6\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{12}$	W^{6+}	Zr site	2.1 (30 °C) ^[90]
$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.875}\text{Te}_{0.125}\text{O}_{12}$	Te^{6+}	Zr site	3.3 (30 °C) ^[91]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{ZrY}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$	$\text{Y}^{3+}, \text{Nb}^{5+}$	Zr site	8.3 (30 °C) ^[92]
$\text{Li}_{6.6}\text{La}_{2.75}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$	$\text{Y}^{3+}, \text{Ta}^{5+}$	La, Zr site	4.4 ^[93]
$\text{Li}_{6.45}\text{Ca}_{0.05}\text{La}_{2.95}\text{Ta}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}\text{O}_{12}$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ta}^{5+}$	La, Zr site	4.03 ^[94]

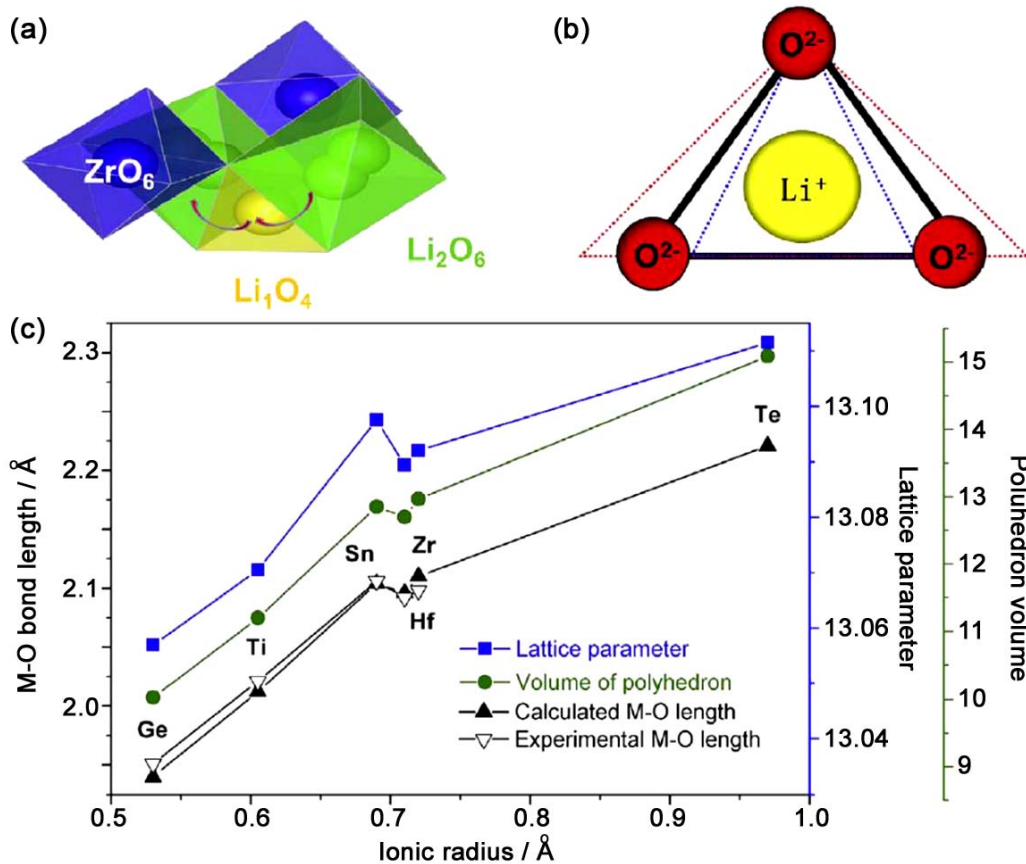
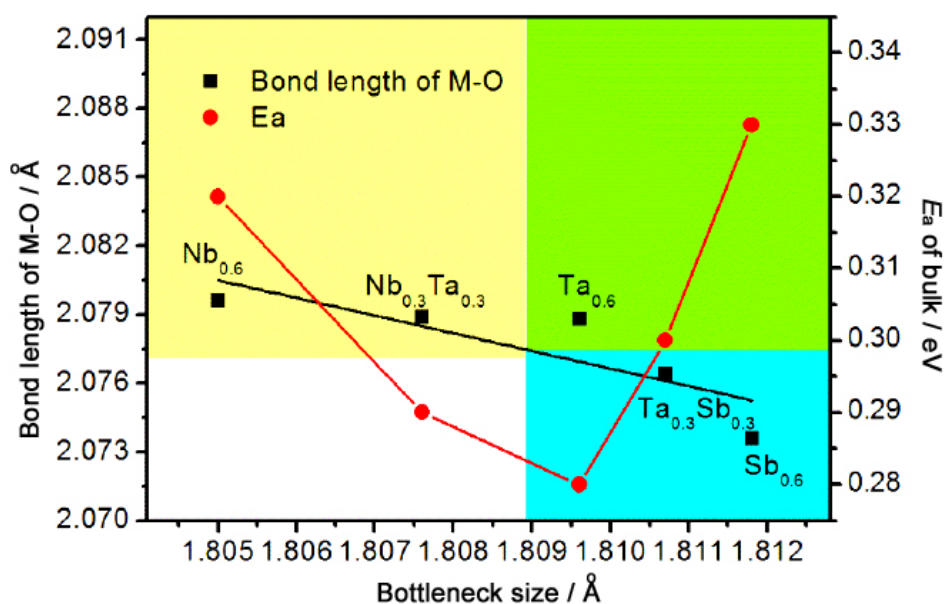


图 15 (a) 锆氧八面体与锂八面体空位结构示意图; (b) 瓶颈尺寸结构示意图; (c) 不同辐射拟合的晶胞参数、M-O 键长及 MO_6 八面体体积随掺杂离子半径的变化规律^[95]

Figure 15 (a) The structure diagram of octahedron of ZrO_6 and vacancy of LiO_6 , and (b) bottleneck size of lithium ion migration channel, (c) M-O bond length, lattice parameter and calculated MO_6 polyhedral volume of M-doped LLZO dependent on the doping ionic radius

图 16 活化能随瓶颈尺寸和 M-O 键长的协同调控^[101]Figure 16 Dual regulation of E_a by bottleneck size and bond length of M-O

Song 等人^[96]将 0.05 mol% 碱土金属元素 (Mg、Ca、Sr、Ba) 分别掺入锆位, 发现随着掺杂离子半径的增加, 相应 LLZO 的离子电导率逐渐增加。Bachman 等人^[97]综合了许多文献, 发现了一个普遍适用于各类固体电解质的规律, 即: 随着骨架结构中掺杂离子半径的增加, 锂离子迁移通道尺寸增加, 晶胞参数体积增加, 活化能降低, 锂离子更易迁移。相似的, Wang 等人^[98]利用第一性原理计算了晶体骨架与锂离子扩散系数之间的关系, 发现随着骨架体积的增加, 离子扩散系数越大。Miara 等人^[99]则通过模拟构建了立方相 LLZO 模型, 在 1000 K 下通过调节外加力大小来改变晶胞体积的大小, 发现随着晶胞参数的增加, 锂离子电导率随之增加。然而, Nemori 等人^[84]采用 0.75 mol% Nb^{5+} (0.69 Å) 和 Ta^{5+} (0.64 Å) 分别掺入 Zr^{4+} (0.72 Å) 制备 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_{1.25}\text{M}_{0.75}\text{O}_{12}$ (M = Nb、Ta), 发现具有较大离子半径的 Nb^{5+} 掺杂的 LLZO 晶胞参数 (12.909 nm) 和离子电导率 (2.03×10^{-4} S/cm) 都小于 Ta^{5+} 掺杂 LLZO (12.912 nm、 2.72×10^{-4} S/cm)。Zhang 等人^[100]则通过 Ca 和 Ta 分别掺杂 La 位和 Zr 位来连续调控锂离子迁移通道尺寸, 发现随着掺杂离子半径的增加, 晶胞参数逐渐增加, 暗示迁移通道尺寸增加, 而活化能先降低后增加, 作者认为, 太大或太小的迁移通道都不利于锂离子的迁移。Xiang 等人^[101]制备了 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{M}_{0.6}\text{O}_{12}$ (M = Sb、Ta、Nb), 通过中子衍射发现, 当五价离子掺杂时, 由于更强的粒子间库仑力作用, 随着掺杂离子半径的增加, M-O 键长增加而 La-O 键长被压缩, 瓶颈尺寸和晶胞体积逐渐减小, 锂离子距离迁移通道距离增加。而活化能则由瓶颈尺寸和 M-O 键长协同调控。其结果如图 16 所示。

瓶颈尺寸与锂离子迁移难易程度之间关系的建立, 进一步帮助我们解析了 LLZO 固体电解质微观结构与其电化学性能的联系, 有助于研究者从另一个角度进行元素掺杂的优选及预测。

3.3 锂离子浓度与迁移率的协同调控

基于上述基础, 我们可以进一步综合两种调控思路, 通过同时调控锂离子浓度和改变骨架结构, 进而调控迁移率, 提高 LLZO 的离子电导率。部分相关研究列于表 5。

Zhang 等人^[102]通过异价离子 Ta 掺杂锆位来同时调控锂离子浓度和迁移通道尺寸, 发现随着 Ta 掺杂量的增加, 锂离子浓度和迁移通道尺寸逐渐降低, 活化能先降低后增加 (当 Ta 掺杂量为 0.6 mol%

表 5 同时调控 LLZO 的锂离子浓度和迁移通道尺寸相关研究
Table 5 The researches on regulating the Li^+ concentration and migration channel size of LLZO

Chemical formula	Doped ions	Doping bits	Ion conductivity at room temperature / $\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
$\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$	Ta^{5+}	Zr site	1 ^[102]
$\text{Li}_{6.20}\text{Ga}_{0.30}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Ga}^{3+}, \text{Rb}^+$	Li, La site	1.6 ^[103]
$\text{Li}_{6.65}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{12}$	$\text{Ga}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$	Li, Zr site	1.8 ^[43]
$\text{Li}_{5.9}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_{12}$	$\text{Al}^{3+}, \text{W}^{6+}$	Li, Zr site	0.49 ^[104]

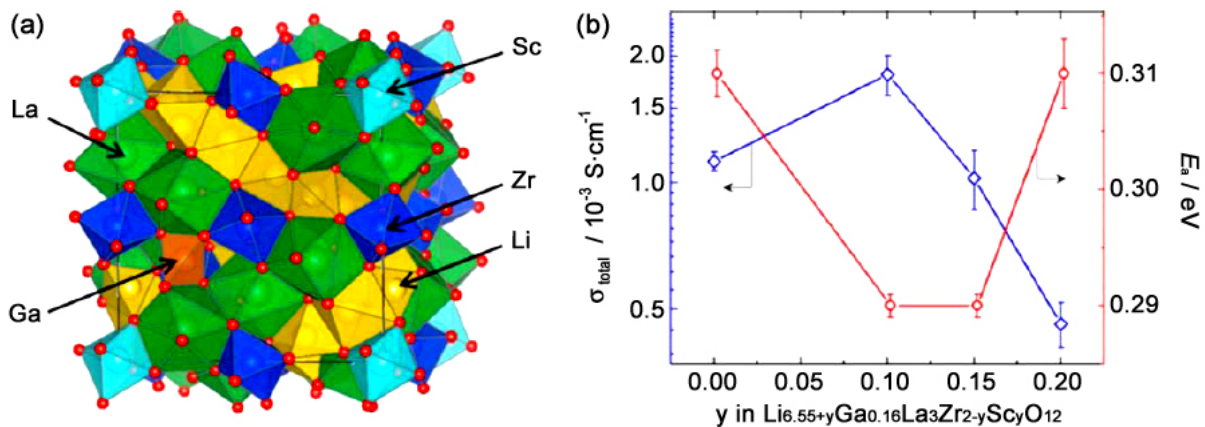


图 17 $\text{Li}_{6.55+y}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Sc}_y\text{O}_{12}$ 的 (a) 结构示意图及 (b) 离子电导率和活化能随 Sc 掺杂量的变化关系^[43]
Figure 17 (a) Crystal structure of $\text{Li}_{6.55+y}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Sc}_y\text{O}_{12}$, (b) the variation trend of Li^+ conductivity and activation energy with the change of Sc

时最低), 此时室温离子电导率为 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。Wu 等人^[103]制备了立方相 $\text{Li}_{6.10+2y}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_{3-y}\text{Rb}_y\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 发现随着 Rb 掺杂量增加, 锂离子浓度和迁移通道尺寸随之增加, 活化能先降低后增加, 当 Rb 掺杂量为 0.05 mol% 时活化能最低, 此时离子电导率为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。Buannic 等人^[43]报道了立方相 $\text{Li}_{6.55+y}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Sc}_y\text{O}_{12}$, 发现随着 Sc 掺杂量的增加, 锂离子浓度和迁移通道尺寸逐渐增加, 而其活化能先降低后增加, 当 Sc 掺杂量为 0.1 mol% 时活化能最低, 此时离子电导率为 $1.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。其晶体结构和锂离子电导率随 Sc 掺杂量变化趋势如图 17 所示。

由此可见, 制备空间群为 I-43d 的立方相 LLZO, 相比于传统的 Ia-3d 空间群的立方相 LLZO 将更有利于离子电导率的提升。在此基础上, 通过控制锂离子浓度和改变骨架结构, 进而增大迁移通道尺寸和 M-O 键长, 将进一步提高其离子电导率。

4. 石榴石基全固态锂电池

将 LLZO 应用于全固态锂电池中主要有两种思路, 一是直接将高离子电导率的 LLZO 陶瓷作为固体电解质组装电池, 这种方案存在电解质与正负极存在接触不充分的问题, 需要分别对正负极界面接触进行改善; 另一种则是将 LLZO 与有机固体电解质复合, 制备有机/无机复合固体电解质, 并组装电池。

此时, 我们也可视有机/无机复合固体电解质为除无机固体电解质和有机固体电解质外的第三种固体电解质类型。表 6 列出了部分相关研究的结果。在组装全固态电池时, 这一体系将面临包括界面阻抗过大、电压太低等在内的更多挑战。

表 6 LLZO 作固体电解质的全固态锂电池的性能汇总表
Table 6 The all-solid-state lithium batteries using LLZO as solid electrolyte

Solid electrolyte	Battery	First discharge capacity / mAh·g ⁻¹	Cycle performance (temperature-rate-number of turns-capacity retention rate)	Ref.
Pure LLZO	LiCoO ₂ -PEO LLZO Li	105	60°C-0.2C-10c-70%	[105]
	Li ₂ FeMn ₃ O ₈ liquid electrolyte-LLZO-ALD Li	103	0.1C-50c-107%	[106]
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ porous-denseLLZO Li	15	95°C-25c	[107]
	LiCoO ₂ -LiBO ₃ LLZO-Au Li	67.2	50°C-0.2C-10c	[108]
	NCM-PEO LiCoO ₂ -LLZO liquid electrolyte-Li	109.4	60°C-0.1C-50c-84.1%	[109]
	LiCoO ₂ -Nb LLZO Li	80	25c	[110]
	LiFePO ₄ -PVDF/LLZO/Li	150	60°C-0.05C-100c-93%	[111]
Composite solid electrolyte	LiFePO ₄ PEO-LLZO Li	165.9	25°C-0.1C-100c-84.6%	[112]
	LiFePO ₄ PEO-LLZO Li	141.5	60°C-0.1C-200c	[113]
	LiFePO ₄ PEO-LLZO-SN Li	149.3	55°C-0.2C-100c-93.6%	[114]
	LiFePO ₄ -PVDF PEO-LLZO-SN Li	154.2	60°C-0.5C-200c-98%	[115]
	LiFePO ₄ -PVDF PEO-LLZO-SN Li	130.2	60°C-1C-500c-80%	[116]
	LiFePO ₄ -PVDF PEO-LLZO-SN Li	151.6	60°C-0.1C-50c-97.8%	[117]
	LiFePO ₄ LLZOnanowires-PAN Li	158.7	45°C-0.1C-80c-80%	[118]
	LiCoO ₂ PVDF-PEO+LLTO NWs-PVDF Li	132	25°C-2C-100c-91.8%	[119]
	LiFePO ₄ LLZO-SN Li-FEC	153	25°C-0.2C-200c-90.3%	[120]

4.1 纯石榴石型固体电解质的界面修饰

直接采用纯 LLZO 陶瓷作为固体电解质材料时，由于 LLZO 弹性模量较高，与正负电极间接触不充分，故接触阻抗大，这是直接使用 LLZO 作为固体电解质材料的关键瓶颈问题。该问题相较于无机固体电解质本身的低离子电导率还要严峻些。石榴石型固体电解质与正负极接触时，由于正极与负极情况不同，下面分述之。

4.1.1 负极界面接触的改善

图 18 (a) 是 LLZO 与锂负极的界面示意图^[121]。二者间接触不充分将导致极大的锂负极界面阻抗，从而影响全固态锂电池性能。当只做正极改性而不顾负极时，如 Zhang 等人^[105]将正极材料与 PEO 固体电解质制备复合正极材料以改善 LLZO 与正极间界面接触，并组装 LiCoO₂-PEO|Ta-LLZO|Li 电池，由于负极界面阻抗仍然较大 (6200 Ω·cm²)，电池只能在 60°C、0.2C 下运行 10 圈。

为解决此问题，Tsai 等人^[122]采用离子溅射在 LLZO 表面沉积了一层约 20 nm 厚的金属 Au 膜，将锂负极界面阻抗降至 58 Ω·cm²。Xiang 等人^[123]通过磁控溅射在 LLZO 表面镀上一层约为 100 nm 的 Cu 膜，然后在 250°C 下与锂负极反应形成合金中间层，这样可以将界面阻抗从 677 Ω·cm² 降到 29 Ω·cm²，且锂对称电池可以在 0.2 mA/cm² 的电流密度下运行超过 800 圈。其结果如图 18 (b) 所示。

Fu 等人^[124]将 LLZO 在 MoS₂ 粉末上抛光研磨，从而将 MoS₂ 粉末嵌入 LLZO 表面，并在 100°C

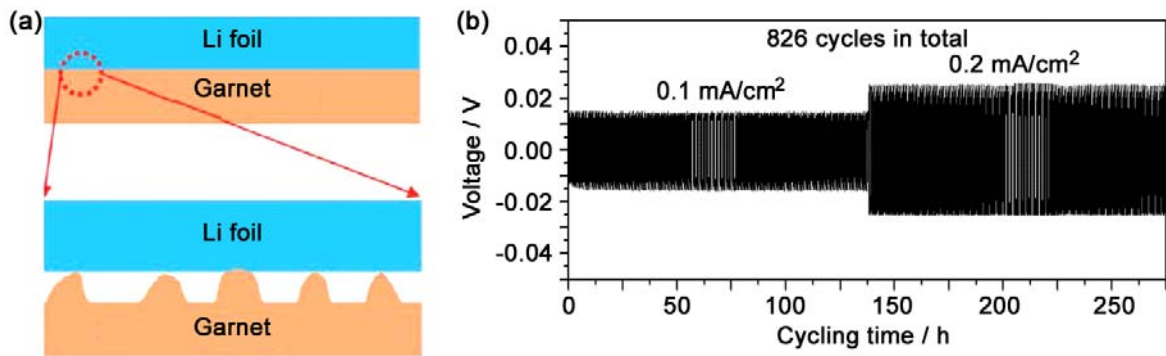


图 18 (a) LLZO 与锂金属接触界面示意图^[121]; (b) Cu 改性 LLZO 组装的锂对称电池在电流密度分别为 0.1 mA/cm² 和 0.2 mA/cm² 时的锂脱嵌测试结果^[123]

Figure 18 (a) Schematic diagram of the contact interface between LLZO and lithium metal and (b) lithium plating and stripping performance of modified lithium symmetrical battery at current densities of 0.1 mA/cm² and 0.2 mA/cm²

下与锂金属加热 2 h 以改善界面接触, 锂负极界面阻抗降为 14 Ω·cm², 所组装的锂对称电池可以在 100°C、2.2 mA/cm² 的电流密度下运行。贺明辉^[126]采用磁控溅射在 Li_{6.375}La₃Zr_{1.375}Nb_{0.625}O₁₂ 表面引入一层厚度为 10 nm 的 Sn 纳米缓冲层, 将界面电阻由 758 Ω·cm² 降低至 46.6 Ω·cm², 在最高电流密度 0.5 mA·cm⁻² 时, 对 Li 金属的极化电位仅为 0.07 V, 而裸露的 LLZNO 陶瓷片则高达 0.392 V, 并迅速生成了枝晶。

Hu 等人^[106]采用原子层沉积方法在 Li₇La_{2.75}Ca_{0.25}Zr_{1.75}Nb_{0.25}O₁₂ 表面沉积一层 6 nm 的 Al₂O₃, 并与锂负极在 250°C 下加热 1 h 以形成合金中间层改善与锂负极的界面接触, 从而将锂负极界面阻抗

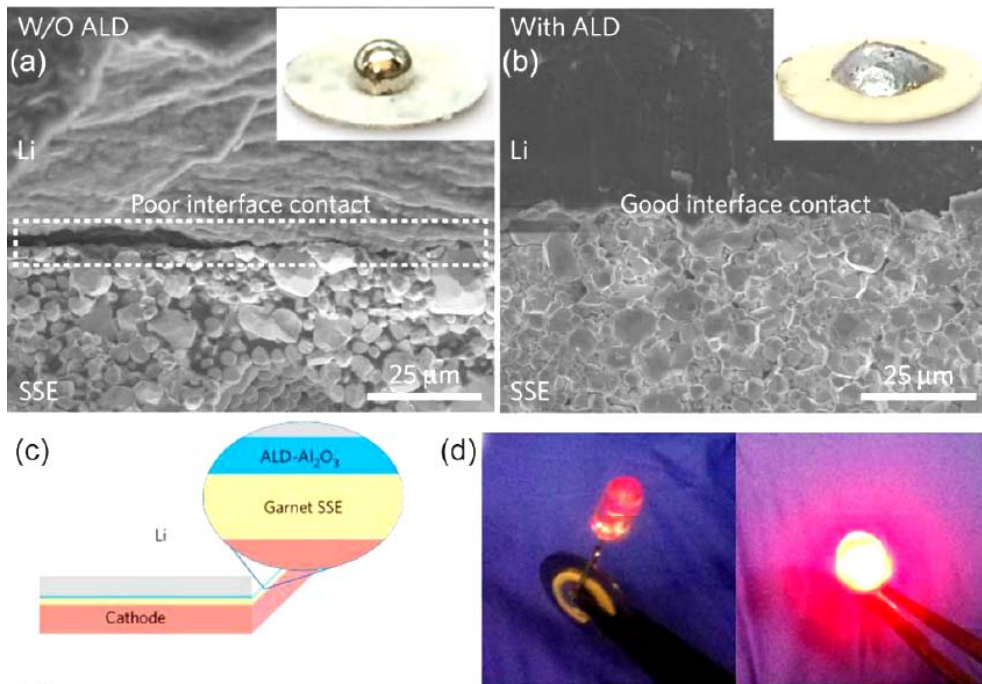


图 19 (a) 未改性 LLZO 与锂负极界面 SEM; (b) Al₂O₃ 改性 LLZO 与锂负极界面 SEM; (c) Li₂FeMn₃O₈|ALD-LLZO|Li 电池结构示意图; (d) 点亮 LED 灯泡照片
Figure 19 SEM image of the (a) LLZO|Li interface and (b) ALD-LLZO|Li; (c) the schematic of the Li₂FeMn₃O₈|ALD-LLZO|Li battery; (d) a working battery to light up an LED device

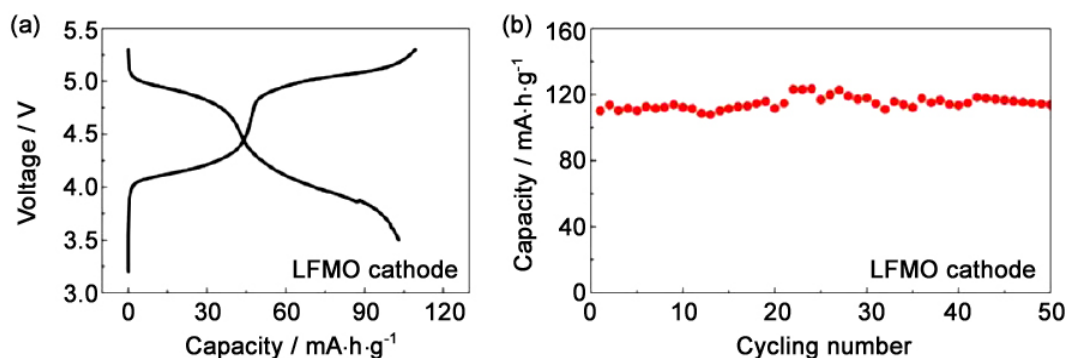


图 20 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8|\text{ALD-LLZO}|\text{Li}$ 电池的 (a) 充放电容量及 (b) 循环性能^[106]

Figure 20 (a) The galvanostatic charge and discharge profile and (b) cycling performance of the $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8|\text{ALD-LLZO}|\text{Li}$ battery

降为 $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随后用 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 做正极，并在 LLZO 与正极间滴上少许高电压液态电解质改善正极界面接触并组装电池。组装的电池可以较好运行 50 圈。图 19 示出了改性前后界面显微结构 SEM 照片、电池结构示意图及电池工作效果图。电池基本性能测试结果示于图 20。

如上所述，负极改性的方法大都是引入合金等中间层，以改变 LLZO 与金属锂表面的润湿性，从而大幅改善界面接触。或在此之上对 LLZO 加以抛光，维系表面平整度，在改善界面接触的同时，使电荷分布均匀，以抑制锂枝晶的生成。

4.1.2 正极界面接触的改善

相较于负极改性，正极改性的方法更加多样。Broek 等人^[107]将 Al 掺杂 LLZO 粉末与淀粉混合并压制成型，通过烧结制备多孔 LLZO，随后与致密 LLZO 烧结在一起，随后将正极材料填入多孔 LLZO 中，制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 多孔 LLZO-致密 LLZO|Li 电池可以运行 25 圈，但放电容量仅为 15 mAh/g。Park 等人^[108]用 LiBO_2 包覆 LiCO_2 ，随后与 LLZO 在 700°C 共烧将 LiCO_2 正极与 LLZO 烧结在一起，所组装的电池可以运行 10 圈，且呈现 79.9 mAh/g 的首次充电容量和 67.2 mAh/g 的首次放电容量。白立雄^[109]采用磁控溅射在 LLZO 正极一侧表面镀上一层纳米级的 LiCO_2 膜，然后与三元正极材料和锂负极组装准固态锂电池，在 60°C 、0.1C 条件下，首次放电容量可以达到 109.4 mAh/g，且循环 50 圈后容量保持率为 84.1%。Kato 等人^[110]通过激光脉冲沉积技术在 LLZO 表面沉积一层 10 nm 的

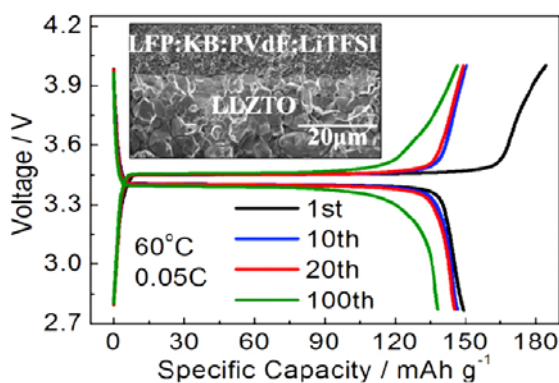


图 21 $\text{LiFePO}_4\text{-PVDF}|\text{Ta-LLZO}|\text{Li}$ 电池充放电性能^[111]

Figure 21 The charge and discharge profile of $\text{LiFePO}_4\text{-PVDF}|\text{Ta-LLZO}|\text{Li}$ battery

Nb，随后在 600°C 下在表面沉积有 Nb 的 LLZO 表面再沉积一层 150 nm 的 LiCO_2 ；在 LLZO 与正极间由于高温所形成的 Li-Nb-O 具有一定的导离子性，从而使电池具有 140 mAh/g 的首圈充电容量，且电池可以运行 25 圈。Du 等人^[111]通过构筑有机无机复合正极改善与 LLZO 的接触，其所制备的 $\text{LiFePO}_4\text{-PVDF}|\text{Ta-LLZO}|\text{Li}$ 在 60°C 、0.05C 下的首圈放电容量为 150mAh/g，且运行 100 圈后容量保持率仍然有 93%。其正极界面微观结构及充放电容量如图 21 所示。

Han 等人^[125]在 LiCoO_2 表面包覆一层 Li_2CO_3 和 $\text{Li}_{2.3}\text{C}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ ，并反应生成导离子的 $\text{Li}_{2.3-x}\text{C}_{0.7+x}\text{B}_{0.3-x}\text{O}_3$ ，再添加 LLZO 提高正极的离

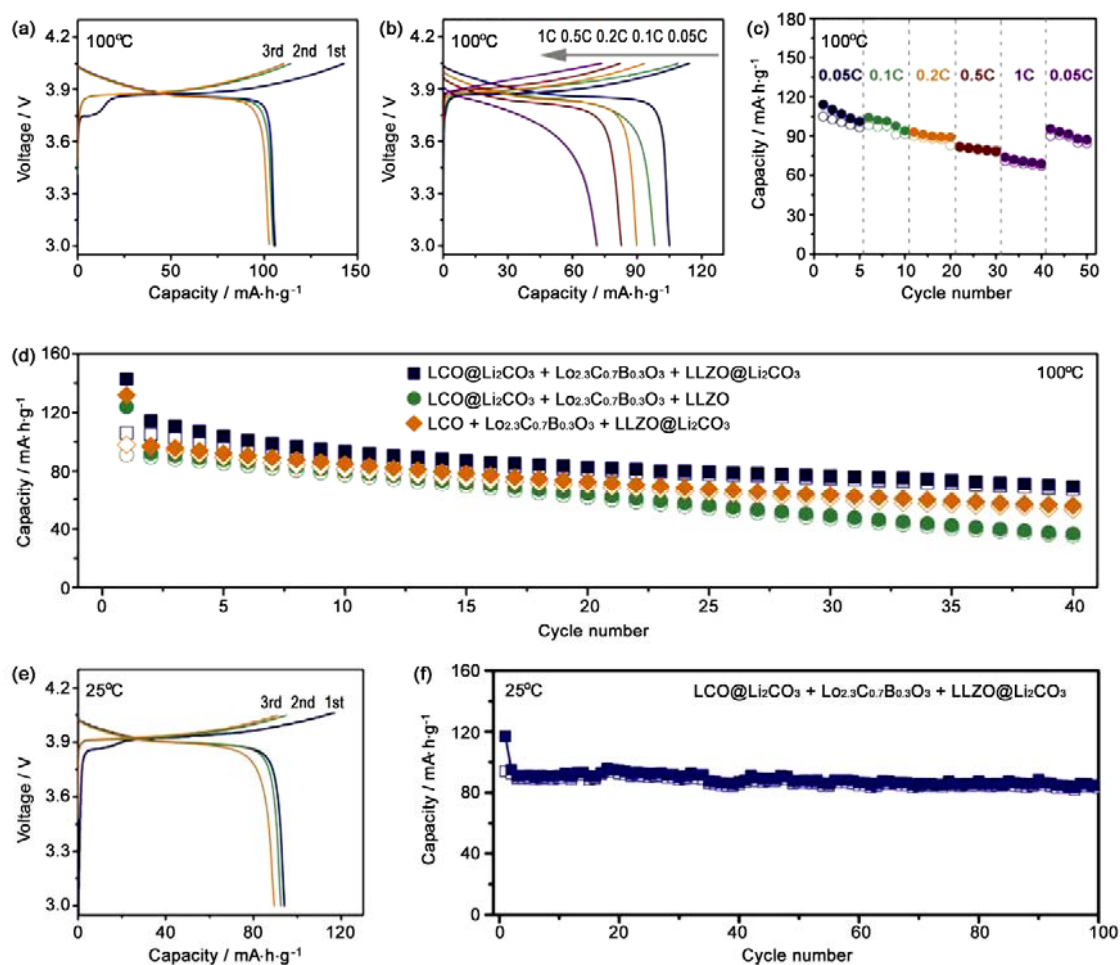


图 22 Li/LLZO/LCO 电池的电化学性能: (a) 在 100°C、0.05 C 下电池前三个循环的充放电性能; (b) 100°C 下, 在 0.05 C 至 1 C 的不同速率下电池的充放电性能; (c) 在 100°C 下电池的倍率性能; (d) 在 100°C 下各种改性正极材料组装的电池在 0.05 C 下的循环性能; (e) 电池在室温、0.05 C 下前三个循环的充放电性能; (f) 室温、0.05 C 下电池的循环性能^[125]

Figure 22 Electrochemical performance of Li/LLZO/LCO cells: (a) charge/discharge profiles of the Li/LLZO/LCO cell for the first three cycles at 0.05 C at 100°C; (b) charge/discharge profiles of the Li/LLZO/LCO cell at different rates from 0.05 C to 1 C at 100°C, (c) rate performance of the Li/LLZO/LCO cell at 100°C, (d) cycling performance of the different cells at 0.05 C at 100°C, (e) charge/discharge profiles of the Li/LLZO/LCO cell for the first three cycles at 0.05 C at 25°C. (f) cycling performance of the Li/LLZO/LCO cell at 0.05 C at 25°C

子电导率, 制备复合正极材料, 与锂负极组装 Li/LLZO/LCO, 组装的全固态电池可以在室温、0.05C 下运行 100 圈。其结果如图 22 所示。

依照上述正负极改性方式, 虽然 LLZO 与正负极界面接触得到很大改善 (尤其是与锂金属负极的界面阻抗降为 $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 但由于 LLZO 陶瓷片的厚度一般都超过 $300 \mu\text{m}$, 远远超过了液态电解质的厚度 (十几微米), 故电池性能常常仍然不够理想。

4.2 有机无机复合固体电解质结构构筑

4.2.1 有机/零维无机复合

除以石榴石型固体电解质为代表的无机固体电解质外, 有机固体电解质也有用武之地。有机固

体电解质在保有着出色的界面接触性能之外, 同样具有一系列缺陷。将 LLZO 与有机物固体电解质复合制备有机/无机复合电解质, 该类固体电解质由于具有有机固体电解质的柔性而能极大改善与正负极间的界面接触, 同时又兼具无机固体电解质的高离子电导率和更高的耐受电压。相较于纯石榴石型固体电解质, 复合固体电解质的复合方式更加复杂与多样。

最基础的复合是将无机粉体与有机基体进行复合, 也即有机/零维无机复合。Zha 等人^[115-117]将 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 粉末与 PEO/SN 有机固体电解质进行复合, 发现当 LLZO 和 SN 掺杂量为 7.5 wt% 时固体电解质离子电导率最高为 $1.19 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 将其与 Li 和 LiFePO_4 组装的电池可以在 60°C 、1C 下运行 500 圈后仍然保持 80% 的容量 (图 23)。

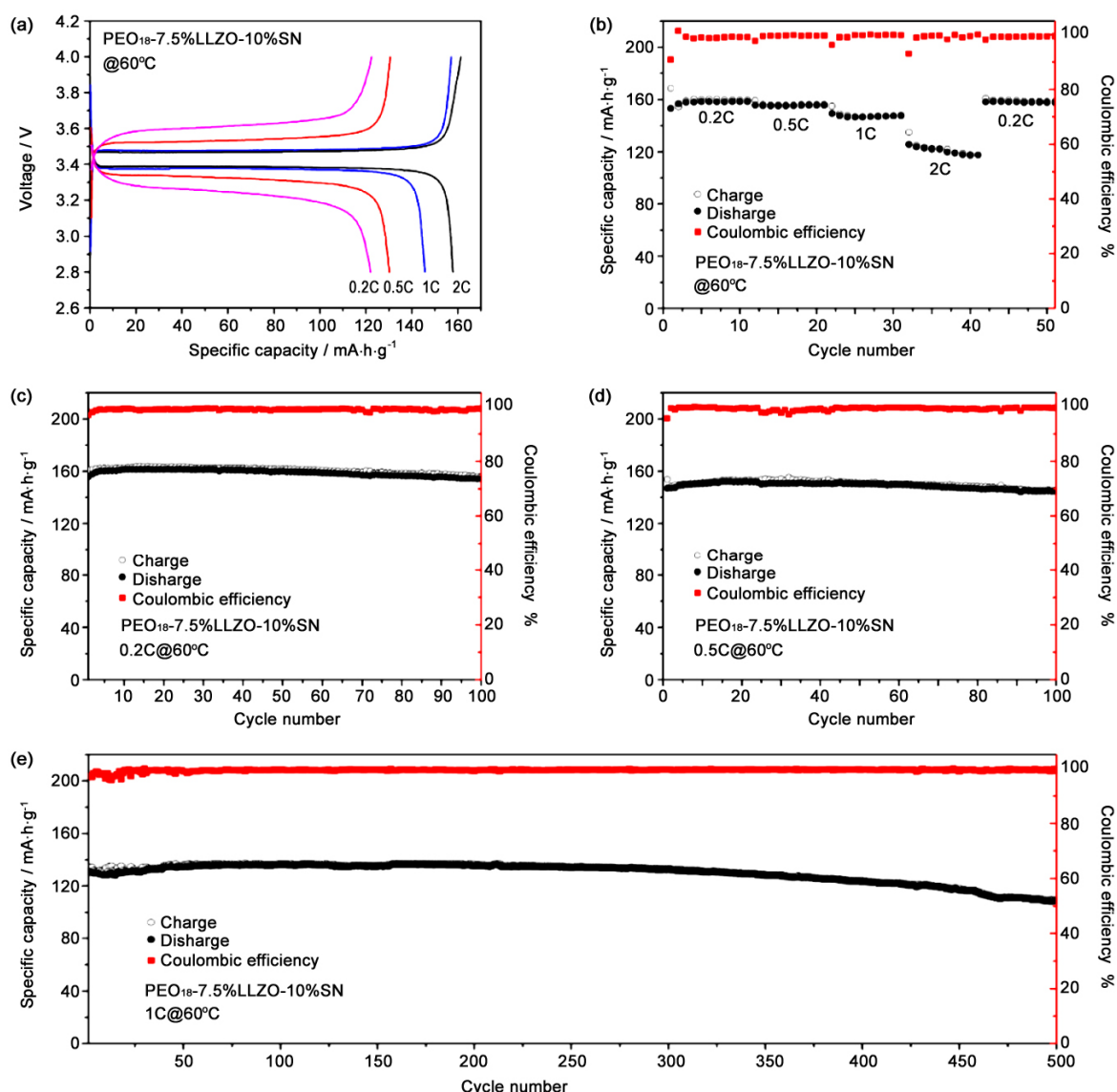


图 23 Li/PEO₁₈-7.5%LLZO-10%SN/LiFePO₄ 电池在 60°C 时的循环和倍率性能: (a) 不同倍率 (0.2 C、0.5 C、1 C 和 2 C) 下的初始充电和放电性能; (b) 倍率范围为 0.2 C 至 2 C 的电池倍率性能; (c) 在 0.2 C 下的循环性能; (d) 0.5C 时的循环性能; (e) 1C 时的循环性能^[116]

Figure 23 The cycling and rate performance of the Li/PEO₁₈-7.5%LLZO-10%SN/LiFePO₄ batteries at 60°C : (a) the initial charge and discharge curves under different rates (0.2 C, 0.5 C, 1 C and 2 C); (b) the rate performance of the cell with the rate range from 0.2 C to 2 C; (c) the cycling performance at 0.2C; (d) the cycling performance at 0.5C; (e) the cycling performance at 1C

Guo 等人^[112]制备了 PEO-LiBOB-LLZO 复合电解质, 其 20°C 下离子电导率为 2.4×10^{-4} S/cm, 组装的 LiFePO₄/LLZO-LiBOB/Li 电池在室温、0.1C 下循环 100 圈后容量保持率为 84.6%。

4.2.2 有机/一至三维无机复合、多层复合

在此基础之上, LLZO 的形貌可有更多“变式”, 以求在导离子网络连续性与自支撑能力等多维度的性能提升。如 Wan 等人^[118]将 5 wt% LLZO 纳米线与 PEO 复合制备电解质, 室温离子电导率为 2.39×10^{-4} S/cm, 组装的 LiFePO₄/LLZO-PAN/Li 电池在 45°C、0.1C 下运行 80 圈后容量仍然能达到 158.7 mAh/g。

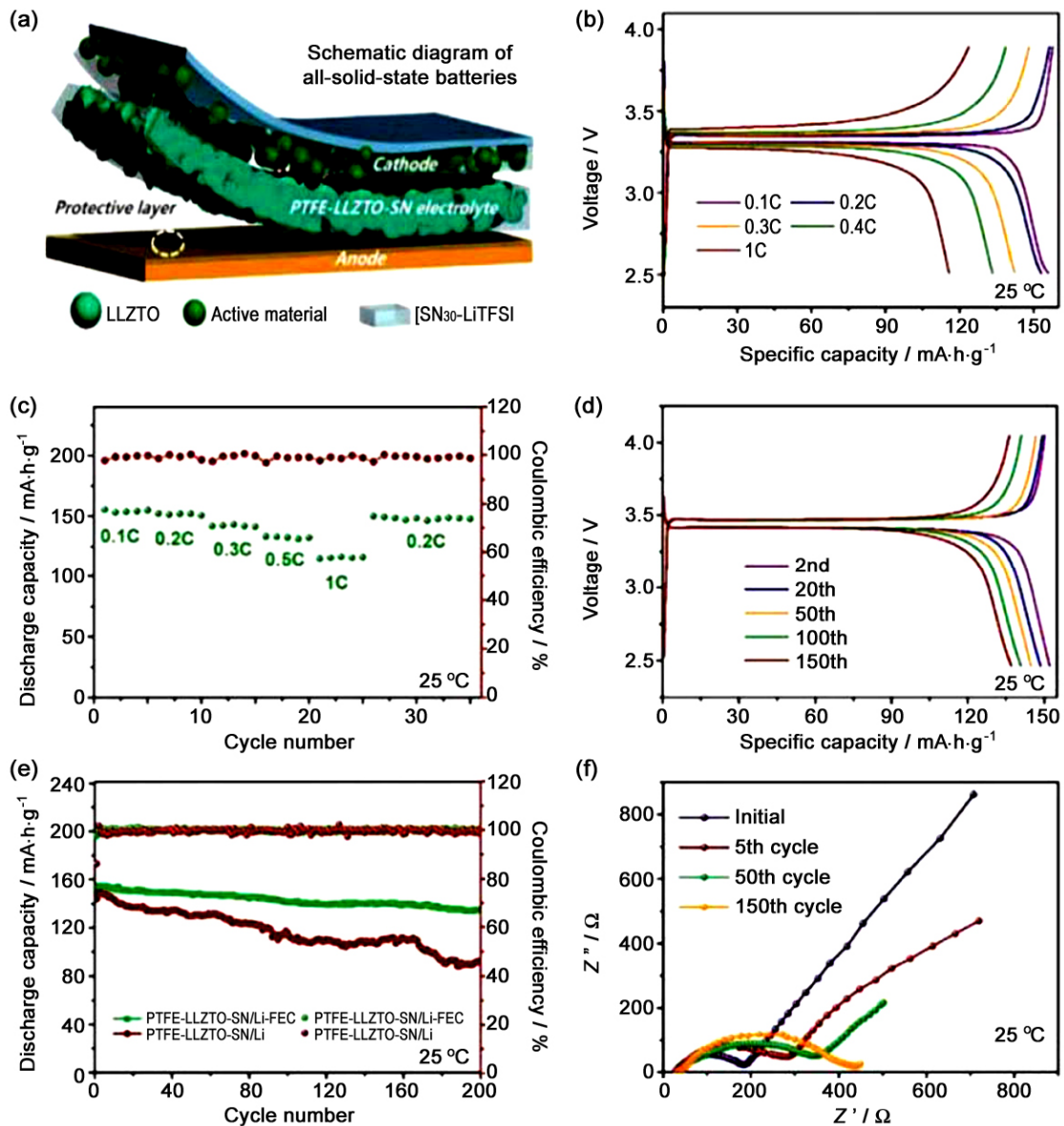


图 24 LiFePO₄/LLZO-SN/Li-FEC 电池: (a) 结构示意图; (b) 室温下不同倍率的充放电容量; (c) 室温、0.2C 下的循环稳定性; (d) 循环不同圈数的充放电容量; (e) 循环稳定性; (f) 循环不同圈数后的 Nyquist 图^[120]

Figure 24 (a) Schematic diagram of LiFePO₄/LLZO-SN/Li-FEC all-solid-state battery; (b) charge and discharge profiles under different rates, and (c) the corresponding cycling stability at 25 °C; (d) charge and discharge profiles of different cycles at 0.2C and 25 °C; (e) cycling stability at 0.2C and 25 °C; (f) Nyquist plots after different cycles.

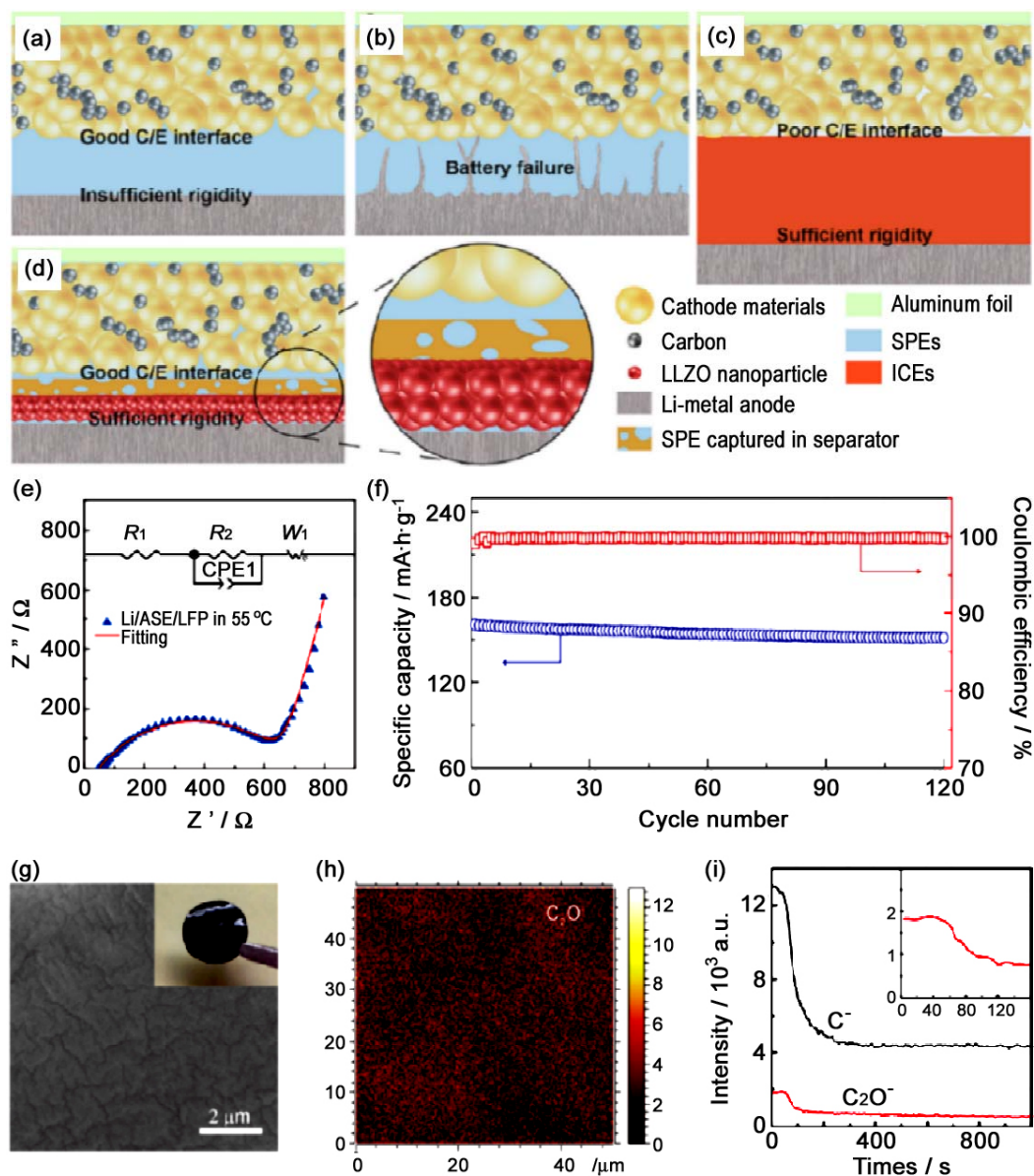


图 25 以 (a, b) SPE、(c) ICE 和 (d) ASE 为电解质的固态锂金属电池的示意图；LFP / ASE / Li 电池在 55°C 下的 (e) EIS 图和 (f) 循环性能；(g) SEM 图像和 LFP 的照片 (插图)；(h) C_2O^- 离子的叠加图像；(i) ToF-SIMS 检测到的 C^- 和 C_2O^- 离子的动态信号强度

Figure 25 Schematic diagrams of solid Li-metal battery with SPEs (a and b), ICEs (c) and ASEs (d) as the electrolyte; (e) EIS plot and (f) cycling performance of the LFP/ASE/ Li battery at 55 °C; (g) SEM image and the photograph of LFP (inset); (h) overlay image of C_2O^- ion and (i) dynamic signal intensities of C^- and C_2O^- ions detected by ToF-SIMS

虽然以上改性可以让全固态锂电池在较高温度下具有良好性能，但由于聚合物固体电解质室温下离子电导率低，故电池在室温下的性能并不理想。在此基础上，2020 年，Jiang 等人^[120]提出了一种用 LLZO 作为三维无机骨架，将有机固体电解质填充其中的新方法，即用聚四氟乙烯做粘接剂，通过研磨制备了 Ta 掺杂 LLZO 三维骨架，随后在空隙中填入 SN 得到厚度在 100 μm 以内的复合固体电解质。该材料室温离子电导率为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ，所组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{LLZO-SN}|\text{Li}$ 在室温、0.2C 下首圈放电容量高达 153 mAh/g ，且在运行 200 圈后容量保持率高达 90.3%。其电解质结构和电池性能如图 25 所示。

上述结构构筑思路均是从一维至三维的 LLZO 填料或框架, 利用诸如渗流效应^[127]等原理, 形成 LLZO 表面高锂离子浓度的空间电荷层, 进而使这一“高速公路”由负极端延伸至正极端, 最终实现连续导离子网络的构成, 锂离子可在其体系中进行无阻碍的穿梭。

此外, 面向正负极不同服役环境而针对性设计的多层固体电解质也是复合电解质的一种。多层复合固体电解质可再细分为对称与不对称两种, 其中一种典型的不对称多层复合固体电解质由 Duan 等人^[128]提出: 首先在负极锂金属端表面上用 7.5 nm 聚合物电解质改性的致密 LLZO 层构建了具有高弹性模量的刚性层, 可以有效防止锂枝晶刺穿; 在其上方是一层被 LLZO 包裹的聚合物电解质; 在正极侧, 柔性的聚合物电解质层与活性物质充分接触, 从而可以实现良好的界面连接, 进一步促进了连续的离子传输。如图 24 所示, 这种电解质在 55°C 时具有 1×10^{-4} S/cm 的高锂离子电导率, 电化学工作窗口高达 4.8 V, 0.2C、120 圈循环后比容量保持率高于 94.50%。

在电池体系构筑时, 纯无机 LLZO 的改性和有机无机复合改性这两种策略各有优劣: 对于纯无机固体电解质, 界面问题仍未得到彻底解决, 针对实际应用, 厚度的削减也应提上日程; 对于复合固体电解质, 由于引入了聚合物电解质这一不稳定因素, 比之液态电池和离子液体, 安全性虽有长足提升, 但仍未彻底根治。同时, 往往在纯无机固体电解质方面取得的最新成果, 可对复合固体电解质有所启发; 而在复合固体电解质方面发现的问题和挑战 (比如耐电压性能亟待提高), 有时在纯无机固体电解质方面也有所潜藏, 从而倒逼其发展。两种电池体系可互促发展, 相辅相成。

5 结论及展望

石榴石型固体电解质由于室温离子电导率较高、电化学窗口较宽以及与锂负极接触稳定等优点, 成为最有可能应用于全固态锂电池的固体电解质材料之一。经过多年发展, 虽然 LLZO 的室温离子电导率与液态电解质相比仍然较低, 但经过对 LLZO 空间群、锂离子浓度和骨架结构进行调控后, 目前其室温离子电导率最高可以达到 1.8×10^{-3} S/cm, 且有望进一步提高。

由于 LLZO 与正负电极间接触不充分从而导致极大的界面阻抗, 影响电池性能, 阻碍了其在全固态锂电池中的应用。经过界面改性, 锂负极界面的阻抗得到极大降低, 但正极处仍然存在一定的界面阻抗。另一方面, LLZO 陶瓷片的厚度难以控制在较小范围内, 这势必影响电池性能。而采用有机无机复合固体电解质则是一种新思路。通过构筑零维或一至三维 LLZO 并与聚合物电解质复合, 可以有效形成更多的快速导离子通路, 提升全固态锂电池性能。

借助本综述, 相信我们在未来的 LLZO 电解质体系构筑及电池装配过程中, 可以根据其预期功能和使用环境, 更有针对性地选择不同电解质制备方法及电池装配策略。进而, 在未来几年中, 这些信息将有助于石榴石型固体电解质体系的进一步开发、设计与优化。

参考文献

- [1] SHEN W, ZHU S, ZHU H, et al. Electromagnetic energy harvesting from structural vibrations during earthquakes [J]. *Smart Structures and Systems*, 2016, 18 (3): 449–470.
- [2] 陈吉清, 翁楚滨, 兰凤崇, 等. 政策影响下的动力电池产业发展现状与趋势[J]. *科技管理研究*, 2019, 39 (9): 148–157.
- [3] HU ZL, LIU HD, RUAN HB, et al. High Li-ion conductivity of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ synthesized by solid-state reaction [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (10): 12156–12160.
- [4] LIU Q, GENG Z, HAN C, et al. Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 389: 120–134.

- [5] 郑雪芹. 60次起火, 16万召回, 新能源汽车安全问题引关注[J]. 汽车纵横, 2019, (08): 24–27.
- [6] 阮艺亮, 王佳. 我国新能源汽车起火事故分析与对策[J]. 汽车文摘, 2019, (05): 39–43.
- [7] BALAKRISHNAN PG, RAMESH R, KUMAR TP. Safety mechanisms in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2006, 155 (2): 401–414.
- [8] 刘彦龙. 中国锂离子电池产业发展现状及市场发展趋势[J]. 电源技术, 2019, 43 (02): 181–187.
- [9] OHTA S, KOBAYASHI T, ASAOKA T. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}, \text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0 \sim 2$) [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196 (6): 3342–3345.
- [10] YAO X, LIU D, WANG C, et al. High-energy all-solid-state lithium batteries with ultralong cycle life [J]. Nano Letters, 2016, 16 (11): 7148–7154.
- [11] 张艳华. 电场辅助烧结固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及输运性能调控[D]. 武汉: 武汉理工大学博士学位论文, 2017.
- [12] 张舒, 王少飞, 凌仕刚, 等. 锂离子电池基础科学问题(X) —— 全固态锂离子电池[J]. 储能科学与技术, 2014, 3 (04): 376–394.
- [13] MURUGAN R, THANGADURAI V, WPPNER W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2007, 46 (41): 7778–7781.
- [14] THANGADURAI V, WPPNER W. Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research [J]. Ionics, 2006, 12 (1): 81–92.
- [15] IL'INA EA, ANRREEV OL, ANTONOV BD, et al. 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]. Journal of Power Sources, 2012, 201: 169–173.
- [16] FU K, GONG Y, FU Z, et al. Transient behavior of the metal interface in lithium metal-garnet batteries [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2017, 56 (47): 14942–14947.
- [17] WANG CW, GONG YH, LIU B Y, et al. Conformal, nanoscale ZnO surface modification of garnet-based solid-state electrolyte for lithium metal anodes [J]. Nano Letters, 2017, 17 (1): 565–571.
- [18] AGUESSE F, MANALASTAS W, BUANNIC L, et al. Investigating the dendritic growth during full cell cycling of garnet electrolyte in direct contact with Li metal [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9 (4): 3808–3816.
- [19] BURDAIDAH MH, TEO LP, MAJID SR, et al. Ionic conductivity by correlated barrier hopping in NH4I doped chitosan solid electrolyte [J]. Physica B, 2009, 404 (8–11): 1373–1379.
- [20] TIAN Z, PU W, HE X, et al. Preparation of a microporous polymer electrolyte based on poly(vinyl chloride)/poly(acrylonitrile-butyl acrylate) blend for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52 (9): 3199–3206.
- [21] 赵胜利, 文九巴, 樊丽梅, 等. 锂磷氧氮(LiPON)薄膜的制备及应用进展[J]. 电池, 2005, (06): 459–461.
- [22] BATES JB, DUDNEY NJ, GRUZALSKI GR, et al. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries [J]. Journal of Power Sources, 1993, 43 (1): 103–110.
- [23] TATSUMISAGO M, HAMA S, HAYASHI A, et al. New lithium ion conducting glass-ceramics prepared from mechanochemical $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses [J]. Solid State Ionics, 2002, 154–155: 635–640.
- [24] HARADA Y, HIRAKOSO Y, KAWAI H, et al. Order-disorder of the A-site ions and lithium ion conductivity in the perovskite solid solution $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($x=0.11$) [J]. Solid State Ionics, 1999, 121 (1): 245–251.
- [25] GENG H, LAN J, MEL A, et al. Effect of sintering temperature on microstructure and transport properties of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ with different lithium contents [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56 (9): 3406–3414.
- [26] KUWANO J, WEST AR. New Li^+ ion conductors in the system, $\text{Li}_4\text{GeO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ [J]. Materials Research Bulletin, 1980, 15 (11): 1661–1667.
- [27] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. A lithium superionic conductor [J]. Nature Materials, 2011, 10 (9): 682–686.
- [28] BOUKAMP BA, HUGGINS RA. Lithium ion conductivity in lithium nitride [J]. Physics Letters A, 1976, 58 (4): 231–233.
- [29] AWAKA J, KIJIMA N, HAYAKAWA H, et al. Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the garnet-related type structure [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182 (8): 2046–2052.

- [30] AWAKA J, TAKASHIMA A, KATAOKA K, et al. Crystal structure of fast lithium-ion-conducting cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Chemistry Letters*, 2011, 40 (1): 60–62.
- [31] MEIER K, LAINO T, CURIONI A. Solid-state electrolytes: revealing the mechanisms of Li-ion conduction in tetragonal and cubic LLZO by first-principles calculations [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118 (13): 6668–6679.
- [32] HUANG M, LIU T, DENG Y, et al. Effect of sintering temperature on structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-0.5x}$ ($x = 0.5 \sim 0.7$) ceramics [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 204: 41–45.
- [33] GEIGER CA, ALEKSEEV E, LAZIC B, et al. Crystal chemistry and stability of " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " garnet: a fast lithium-ion conductor [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50 (3): 1089–1097.
- [34] CHEN F, LI J, HUANG Z, et al. Origin of the phase transition in lithium garnets [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122 (4): 1963–1972.
- [35] 耿红霞, 陈凯, 易迪, 等. 利用固相反应法制备的石榴石结构的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粉体的形成机制[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45 (03): 612–616.
- [36] ISHIGURO K, NENORI H, SUNAHIRO S, et al. Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for water-stable lithium electrode of lithium-air batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161 (5): A668–A674.
- [37] WOLFENSTINE J, SAKAMOTO J, ALLEN JL. Electron microscopy characterization of hot-pressed Al substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47 (10): 4428–4431.
- [38] ZHANG YH, CHEN F, TU R, et al. Effect of Al_2O_3 on microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes prepared by plasma activated sintering [J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 616: 217–222.
- [39] YANG T, GORDON ZD, LI Y, et al. Nanostructured garnet-type solid electrolytes for lithium batteries: electrospinning synthesis of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ nanowires and particle size-dependent phase transformation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119 (27): 14947–14953.
- [40] REINACHER J, BERENDTS S, JANEK J. Preparation and electrical properties of garnet-type $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ lithium solid electrolyte thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 258: 1–7.
- [41] DJENADIC R, BOTROS M, BENEL C, et al. Nebulized spray pyrolysis of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte for battery applications [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 263: 49–56.
- [42] XIANG X, CHEN F, SHEN Q, et al. Effect of the lithium ion concentration on the lithium ion conductivity of Ga-doped LLZO [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6 (8): No. 085546.
- [43] BUANNIC L, ORAYECH B, DEL AMO JML, et al. Dual substitution strategy to enhance Li^+ ionic conductivity in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29 (4): 1769–1778.
- [44] LI C, LIU Y, HE J, et al. Ga-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: an investigation based on grain coarsening in garnet-type lithium ion conductors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 3744–3752.
- [45] RANGASAMY E, WOLFENSTINE J, SAKAMOTO J. The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2012, 206: 28–32.
- [46] ROSERO-NAVARRO NC, YAMASHITA T, MIURA A, et al. Effect of sintering additives on relative density and Li-ion conductivity of Nb-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100 (1): 276–285.
- [47] CAO Y, LI YQ, GUO XX. Densification and lithium ion conductivity of garnet-type $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$) solid electrolytes [J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22 (7): No. 078201.
- [48] JANANI N, DEVIANNAPOORANI C, DHIVYA L, et al. Influence of sintering additives on densification and Li^+ conductivity of Al doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ lithium garnet [J]. *RSC Advances*, 2014, 4 (93): 51228–51238.
- [49] 李荐, 蒋逸雄, 周宏明. 烧结助剂 Al_2O_3 与 Y_2O_3 对固态锂离子电解质 LLZO 的锂离子电导率的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2018, 23 (02): 199–205.
- [50] HUANG X, LIU C, LU Y, et al. A Li-garnet composite ceramic electrolyte and its solid-state Li-S battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 382: 190–197.
- [51] YOO AR, YOON SA, KIM YS, et al. A comparative study on the synthesis of Al-doped $\text{Li}_{6.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ powder as a solid electrolyte using sol-gel synthesis and solid-state processing [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16 (11): 11662–11668.

- [52] KOKAL I, SOMER M, NOTTEN PHL, et al. Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-related type structure [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 185 (1): 42–46.
- [53] SHIMONISHI Y, TODA A, ZHANG T, et al. Synthesis of garnet-type $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-1/2x}$ and its stability in aqueous solutions [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 183 (1): 48–53.
- [54] ZHANG YH, CAI J, CHEN F, et al. Preparation of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte using a nano-sized core-shell structured precursor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 644: 793–798.
- [55] ALLEN JL, WOLFENSTINE J, RANGASAMY E, et al. Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 206: 315–319.
- [56] SUZUKI Y, KAMI K, WATANABE K, et al. Transparent cubic garnet-type solid electrolyte of Al_2O_3 -doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 278: 172–176.
- [57] KALI R, MUKHOPADHYAY A. Spark plasma sintered/synthesized dense and nanostructured materials for solid-state Li-ion batteries: overview and perspective [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 920–931.
- [58] ZHANG YH, CHEN F, TU R, et al. Field assisted sintering of dense Al-substituted cubic phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268: 960–964.
- [59] BAEK SW, LEE JM, KIM TY, et al. Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 197–206.
- [60] ZHANG YH, CHEN F, TU R, et al. Effect of lithium ion concentration on the microstructure evolution and its association with the ionic conductivity of cubic garnet-type nominal $\text{Li}_7\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 284: 53–60.
- [61] FU K, GONG Y, DAI J, et al. Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113 (26): 7094–7099.
- [62] TAN JJ, TIWARI A. Fabrication and characterization of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ thin films for lithium ion battery [J]. *ECS Solid State Letters*, 2012, 1 (6): Q57–Q60.
- [63] YI EY, WANG WM, KIEFFER J, et al. Flame made nanoparticles permit processing of dense, flexible, Li^+ conducting ceramic electrolyte thin films of cubic- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (c-LLZO) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4 (33): 12947–12954.
- [64] BERNSTEIN N, JOHANNES MD, HOANG K. Origin of the structural phase transition in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109 (20): 205702.
- [65] WU JF, CHEN EY, YU Y, et al. Gallium-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-type electrolytes with high lithium-ion conductivity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (2): 1542–1552.
- [66] LIU K, MA JT, WANG CA. Excess lithium salt functions more than compensating for lithium loss when synthesizing $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$ in alumina crucible [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 260: 109–114.
- [67] XIE H, ALONSO JA, LI YT, et al. Lithium distribution in aluminum-free cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23 (16): 3587–3589.
- [68] RETTENWANDER D, WAGNER R, REYER A, et al. Interface instability of Fe-stabilized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ versus Li metal [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122 (7): 3780–3785.
- [69] WAGNER R, REDHAMMER GJ, RETTENWANDER D, et al. Fast Li-ion-conducting garnet-related $\text{Li}_{7-3x}\text{Fe}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with uncommon I4-3d structure [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28 (16): 5943–5951.
- [70] RETTENWANDER D, REDHAMMER G, PREISHUBER-PFLUGL F, et al. Structural and electrochemical consequences of Al and Ga cosubstitution in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28 (7): 2384–2392.
- [71] NONEMACHER JF, HUTER C, ZHENG H, et al. Microstructure and properties investigation of garnet structured $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as electrolyte for all-solid-state batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 321: 126–134.
- [72] EL-SHINAWI H, PATERSON GW, MACLAREN DA, et al. Low-temperature densification of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: a reliable and controllable synthesis of fast-ion conducting garnets [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (1): 319–329.
- [73] 吴润平, 朱琳, 洪涛, 等. 锌掺杂 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固体电解质材料的制备及电化学性能研究[J]. *冶金与材料*, 2019, 39 (03): 1–3.
- [74] JIANG Y, ZHU X, QIN S, et al. Investigation of Mg^{2+} , Sc^{3+} and Zn^{2+} doping effects on densification and

- ionic conductivity of low-temperature sintered $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 300: 73–77.
- [75] HUANG M, DUMON A, NAN CW. Effect of Si, In and Ge doping on high ionic conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 21: 62–64.
- [76] KUMAZAKI S, IRIYAMA Y, KIM KH, et al. High lithium ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by inclusion of both Al and Si [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13 (5): 509–512.
- [77] HUANG MA, LIU T, DENG YF, et al. Effect of sintering temperature on structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-0.5x}$ ($x = 0.5 \sim 0.7$) ceramics [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 204: 41–45.
- [78] AHMAD MM. Estimation of the concentration and mobility of mobile Li^+ in the cubic garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (33): 25824–25829.
- [79] GARCIA DAZA FA, BONILLA MR, LLORDES A, et al. Atomistic insight into ion transport and conductivity in Ga/Al-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (1): 753–765.
- [80] WAGNER R, REDHAMMER GJ, RETTENWANDER D, et al. Crystal structure of garnet-related Li-ion conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: fast Li-ion conduction caused by a different cubic modification? [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28 (6): 1861–1871.
- [81] XIANG X, LIU Y, CHEN F, et al. Crystal structure and lithium ionic transport behavior of Li site doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40 (8): 3065–3071.
- [82] RANGASAMY E, WOLFENSTINE J, ALLEN J, et al. The effect of 24c-site (A) cation substitution on the tetragonal-cubic phase transition in $\text{Li}_{7-x}\text{La}_{3-x}\text{A}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-based ceramic electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 230: 261–266.
- [83] DUMON A, HUANG M, SHEN Y, et al. High Li ion conductivity in strontium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet [J]. *Solid State Ionics*, 2013, 243: 36–41.
- [84] NEMORI H, MATSUDA Y, MITSUOKA S, et al. Stability of garnet-type solid electrolyte $\text{Li}_x\text{La}_3\text{A}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{12}$ (A = Nb or Ta, B = Sc or Zr) [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 282: 7–12.
- [85] TONG X, THANGADURAI V, WACHSMAN ED. Highly conductive Li garnets by a multielement doping strategy [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54 (7): 3600–3607.
- [86] RAMAKUMAR S, SATUANARAYANA L, MANORAMA SV, et al. Structure and Li^+ dynamics of Sb-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ fast lithium ion conductors [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15 (27): 11327–11338.
- [87] 曹珍珠, 任伟, 刘进荣, 等. Sb 掺杂 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 陶瓷的显微结构及离子导电性能研究[J]. *无机材料学报*, 2014, 29 (02): 220–224.
- [88] SONG S, CHEN B, RUAN Y, et al. Gd-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-type solid electrolytes for all-solid-state Li-Ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 270: 501–508.
- [89] GUPTA A, MURUGAN R, PARANTHAMAN MP, et al. Optimum lithium-ion conductivity in cubic $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Hf}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 209: 184–188.
- [90] DHIVYA L, JANANI N, PALANIVEL B, et al. Li^+ transport properties of W substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnets [J]. *AIP Advances*, 2013, 3 (8): No. 082115.
- [91] DEVIANNAPOORANI C, DHIVYA L, RAMAKUMAR S, et al. Lithium ion transport properties of high conductive tellurium substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnets [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 18–25.
- [92] GAI J, ZHAO E, MA F, et al. Improving the Li-ion conductivity and air stability of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by the co-doping of Nb, Y on the Zr site [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38 (4): 1673–1678.
- [93] DHIVYA L, MURUGAN R. Effect of simultaneous substitution of Y and Ta on the stabilization of cubic phase, microstructure, and Li^+ conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ lithium garnet [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (20): 17606–17615.
- [94] CHEN X, WANG T, LU W, et al. Synthesis of Ta and Ca doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid-state electrolyte via simple solution method and its application in suppressing shuttle effect of Li-S battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 744: 386–394.
- [95] ZHANG Y, CHEN F, LI J, et al. Regulation mechanism of bottleneck size on Li^+ migration activation energy in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 261: 137–142.

- [96] SONG SF, KOTOBUKI M, ZHENG F, et al. Roles of alkaline earth ions in garnet-type superionic conductors [J]. *Chemelectrochem*, 2017, 4 (2): 266–271.
- [97] BACHMAN JC, MUY S, GRIMAUD A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116 (1): 140–162.
- [98] WANG Y, RICHARDS WD, OOG SP, et al. Design principles for solid-state lithium superionic conductors [J]. *Nature Materials*, 2015, 14 (10): 1026–1031.
- [99] MIARA LJ, ONG SP, MO Y, et al. Effect of Rb and Ta doping on the ionic conductivity and stability of the garnet $\text{Li}_{7+2x-y}(\text{La}_{3-x}\text{Rb}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Ta}_y)\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.375$, $0 \leq y \leq 1$) superionic conductor: a first principles investigation [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25 (15): 3048–3055.
- [100] ZHANG Y, HU D, DENG J, et al. Li^+ transport channel size governing Li^+ migration in garnet-based all-solid-state lithium batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 767: 899–904.
- [101] XIANG X, CHEN F, YANG W, et al. Dual regulation of Li^+ migration of $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{M}_{0.6}\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Ta}, \text{Nb}$) by bottleneck size and bond length of $\text{M}-\text{O}$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103 (4): 2483–2490.
- [102] ZHANG Y, DENG J, HU D, et al. Synergistic regulation of garnet-type Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte by Li^+ concentration and Li^+ transport channel size [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 823–829.
- [103] WU JF, PANG WK, PETERSON VK, et al. Garnet-type fast Li-ion conductors with high ionic conductivities for all-solid-state batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (14): 12461–12468.
- [104] WANG DW, ZHONG GM, PANG WK, et al. Toward understanding the lithium transport mechanism in garnet-type solid electrolytes: Li^+ ion exchanges and their mobility at octahedral/tetrahedral sites [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27 (19): 6650–6659.
- [105] ZHANG Y, CHEN F, YANG D, et al. High capacity all-solid-state lithium battery using cathodes with three-dimensional Li^+ conductive network [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164 (7): A1695–A1702.
- [106] HAN X, GONG Y, FU K, et al. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries [J]. *Nature Materials*, 2017, 16 (5): 572–579.
- [107] VAN DEN BROEK J, AFYON S, RUPP JLM. Interface-engineered all-solid-state Li-ion batteries based on garnet-type fast Li^+ conductors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6 (19): No. 1600736.
- [108] PARK K, YU BC, JUNG JW, et al. Electrochemical nature of the cathode interface for a solid-state lithium-ion battery: interface between LiCoO_2 and garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28 (21): 8051–8059.
- [109] 白立雄. 石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固体电解质的制备及界面行为研究[D]; 北京: 北京科技大学博士学位论文, 2019.
- [110] KATO T, HAMANAKA T, YAMAMOTO K, et al. In-situ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ interface modification for advanced all-solid-state battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 260: 292–298.
- [111] DU FM, ZHAO N, LI YQ, et al. All solid state lithium batteries based on lamellar garnet-type ceramic electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 300: 24–28.
- [112] GUO HL, SUN H, JIANG ZL, et al. A new type of composite electrolyte with high performance for room-temperature solid-state lithium battery [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54 (6): 4874–4883.
- [113] ZHANG J, ZHAO N, ZHANG M, et al. Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: Dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide [J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 447–454.
- [114] CHEN L, LI Y, LI SP, et al. PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: from "ceramic-in-polymer" to "polymer-in-ceramic" [J]. *Nano Energy*, 2018, 46: 176–184.
- [115] ZHA W, CHEN F, YANG D, et al. High-performance $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}/\text{Poly}(\text{ethylene oxide})/\text{succinonitrile}$ composite electrolyte for solid-state lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 397: 87–94.
- [116] CHEN F, ZHA W, YANG D, et al. All-solid-state lithium battery fitted with polymer electrolyte enhanced by solid plasticizer and conductive ceramic filler [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165 (14): A3558–A3565.

- [117] ZHA W, XU Y, CHEN F, et al. Cathode/electrolyte interface engineering via wet coating and hot pressing for all-solid-state lithium battery [J]. *Solid State Ionics*, 2019, 330: 54–59.
- [118] WAN Z, LEI D, YANG W, et al. Low resistance-integrated all-solid-state battery achieved by $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ nanowire upgrading polyethylene oxide (PEO) composite electrolyte and PEO cathode binder [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29 (1): No. 1805301.
- [119] LI H, LI M, SIYAL SH, et al. A sandwich structure polymer/polymer-ceramics/polymer gel electrolytes for the safe, stable cycling of lithium metal batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 555: 169–176.
- [120] JIANG T, HE P, WANG G, et al. Solvent-free synthesis of thin, flexible, nonflammable garnet-based composite solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, No.1903376.
- [121] LUO W, GONG Y, ZHU Y, et al. Reducing interfacial resistance between garnet-structured solid-state electrolyte and Li-metal anode by a germanium layer [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (22): No. 1606042.
- [122] TSAI CL, RODDATIS V, CHANDRAN CV, et al. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ interface modification for Li dendrite prevention [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (16): 10617–10626.
- [123] XIANG X, CAO S, CHEN F, et al. Li/ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ interfacial modification by constructing a layer of Cu–Li alloy [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166 (13): A3028–A3030.
- [124] FU J, YU P, ZHANG N, et al. In situ formation of a bifunctional interlayer enabled by a conversion reaction to initiatively prevent lithium dendrites in a garnet solid electrolyte [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12 (4): 1404–1412.
- [125] HAN F, YUE J, CHEN C, et al. Interphase engineering enabled all-ceramic lithium battery [J]. *Joule*, 2018, 2 (3): 497–508.
- [126] 贺明辉. 石榴石型固体电解质的性能优化及其固态电池界面改性研究[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2018.
- [127] LI Z, HUANG HM, ZHU JK, et al. Ionic conduction in composite polymer electrolytes: case of PEO:Ga-LLZO composites [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11: 784–791
- [128] DUAN H, YIN YX, SHI Y, et al. Dendrite-free Li-metal battery enabled by a thin asymmetric solid electrolyte with engineered layers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 140 (1):82–85.

※ ※



陈斐, 武汉理工大学教授、博士生导师。长期从事功能梯度材料及其在能量转换与存储中的应用研究。主持国家重点研发计划、国家自然科学基金、中央军委科技委创新特区项目、装备预研领域基金等 10 余项科研项目。发表学术论文

100 余篇, 获授权发明专利 21 项。曾获国家科技进步二等奖 1 项、湖北省科技进步一等奖 1 项。担任荷兰 Elsevier 出版集团 *Materials Science and Engineering A* 编辑、美国陶瓷学会期刊发审委员会委员、中国载人航天工程空间科学与应用领域空间材料科学专家组成员、中国材料研究学会空间材料科学技术分会常务理事等社会兼职。



沈强, 武汉理工大学教授、博士生导师, 现任武汉理工大学新材料研究所所长、材料复合新技术国家重点实验室副主任。长期从事先进功能复合材料研究, 在材料功能设计与

优化、结构控制与制备、工程应用方面做了卓有成效的工作, 取得了系列创新性成果。主持和参与 30 余项国家、省部级科研项目。迄今发表高水平论文近 200 篇; 获授权发明专利 50 余项; 获国家技术发明二等奖 1 项 (排名第 2)、国家科技进步二等奖 1 项 (排名第 7); 2017 年获湖北省技术发明一等奖 1 项 (排名第 1)、2018 年获教育部技术发明一等奖 1 项 (排名第 5); 兼任功能梯度材料国际学术委员会 (IAC-FGM) 委员、中国材料研究学会极端条件材料与器件分会副主任委员。