



# 石榴石型固态电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的研究进展

王佳骏, 朱施帆, 李子端, 孙浩文, 倪江锋\*

苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006

\*通讯作者, E-mail: jeffni@suda.edu.cn

收稿日期: 2024-04-12; 接受日期: 2024-05-07; 网络版发表日期: 2024-08-15

国家自然科学基金(编号: 52372213, 52172219)、江苏省大学生创新创业训练计划(编号: 5731510222)和江苏省研究生科研与实践创新计划(编号: SJCX22\_1501)资助项目

**摘要** 石榴石型固态电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO)具备离子电导率高、电化学窗口宽、热稳定性好、化学稳定性高等特性,在未来高安全性、高能量密度的固态锂电池的研发和商业化中占据重要地位。然而,与传统液态电解质相比,LLZO的离子电导率低了几个数量级,而且LLZO电解质片与电极的固-固接触所产生的界面电阻也是一个亟待解决的难题。近年来,研究者们广泛展开了LLZO的科学研究,并取得了显著的进展,有必要对其进行总结。本文在简要阐述LLZO结构特征和导电机理的基础上,从制备方法、改性原理和实现手段等方面进行归纳总结,并对其未来的发展方向进行了展望,从而为LLZO的实际应用提供科学依据。

**关键词** 锂金属电池, 固态电解质,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , 离子电导率

## 1 引言

伴随着科技发展和社会进步,绿色、可持续能源开发与利用已成为当前研究热点。在诸多储能器件当中,锂电池同时具有高能量密度、长循环寿命和低环境污染的特点,从1991年索尼第一次商业化开始就引起人们的广泛兴趣。目前,锂电池已广泛应用于手机、数码相机、电动工具和通信等设备中,并已逐渐装载于电动汽车<sup>[1-3]</sup>。但是把锂电池运用到汽车领域中,仍然存在着一系列的问题。一方面,锂电池在能量密度方面的缺陷限制了电动汽车的发展。电动车对电池的能量密度需求超过 $300 \text{ Wh kg}^{-1}$ ,但目前动力锂电池的能量密度通常为 $150\sim 200 \text{ Wh kg}^{-1}$ ,不足以推动电动车的继续发展。另一方面,锂电池自身安全问题也亟需解

决。锂电池中使用的液态电解液多是易燃易爆的有机物,存在很大的安全隐患。锂金属电池虽然具有更高的能量密度,但是锂金属负极与传统的有机电解液兼容性较差,使用寿命不长<sup>[4]</sup>。为了应对上述锂电池所遭遇的挑战,选择具有高稳定性和低安全风险的固态电解质来代替有机电解液被看作是锂电池,特别是锂金属电池未来发展的必然趋势。与液态电解质相比,固态电解质能够给锂电池提供更高的比能量( $400 \text{ Wh kg}^{-1}$ )、更好的安全性和更优异的循环稳定性。

在锂金属电池中,常见的固态电解质种类主要包括氧化物、硫化物、卤化物、氢化物及聚合物。其中,氧化物固态电解质主要包括钙钛矿型、石榴石型和钠超离子导体(NASICON)型电解质,其主要不足之处在于离子电导率相对较低( $10^{-7}\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )及固-固界

引用格式: Wang J, Zhu S, Li Z, Sun H, Ni J. Research progress in garnet type solid electrolytes of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2429–2437, doi: 10.1360/SSC-2024-0054

面的浸润性不佳<sup>[5~7]</sup>。钙钛矿固态电解质 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{1.5-x}\text{TiO}_3$  (LLTO)虽然在常温下具有 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率,但是并不适宜应用在固态锂电池中。这是由于LLTO中的 $\text{Ti}^{4+}$ 在与锂金属接触时容易被还原,而且制备过程中锂含量难以控制,导致界面电阻增加,离子迁移率降低。NASICON型固态电解质 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 成本较高,并且在高温、高电压或强氧化性环境下可能出现分解或电解质损伤等问题。石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO)在具有相对较高的离子电导率( $>10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )的同时,还保留了简单的制备工艺、稳定的电化学性能、宽广的电化学窗口( $>5 \text{ V}$ )、较好的电极兼容性等优点<sup>[8]</sup>。因此,自2007年Thangadurai等<sup>[9]</sup>通过固相烧结法获得了立方相的石榴石型LLZO以来,研究者就对LLZO产生了极大的兴趣。在过去的十多年中,LLZO已经取得了一系列重要的研究进展,因此有必要对其进行归纳总结。鉴于此,本文在简要阐述LLZO结构特征和导电机理的基础上,从制备方法、改性原理和实现手段等方面进行归纳总结,并对其未来的发展方向进行展望(图1)。

## 2 结构特征

LLZO的高离子导电率和良好的化学稳定性,使其在固态锂电池领域展现出巨大的应用潜力。不过,LLZO存在两种不同的晶体结构,其结构的差异也造成了电解质离子导电性的差异。因此,我们首先对LLZO的两种主要晶体结构进行简要介绍,并对不同结构中的离子传输机制进行深入探讨。

### 2.1 晶体结构

LLZO拥有两种不同的晶体结构(图2):一种是空间群为 $Ia-3d$  (No.230)的c-LLZO (立方相);另一种是空间群为 $I41/acd$  (No.142)的t-LLZO (四方相)。在较高的温度下,可以发生四方相向立方相的相变。t-LLZO和c-LLZO具有相同的框架结构,都是由十二面体 $\text{LaO}_8$ 、 $\text{LaO}_6$ 和八面体 $\text{ZrO}_6$ 组成的。其区别在于Li原子在其中的分布位置不同。

Awaka等<sup>[11]</sup>最早合成出了t-LLZO,并利用单晶X射线衍射分析发现Li原子占据了三种类型的晶体位置:Li(1)原子占据了四面体的 $8a$ 位置, Li(2)和Li(3)原子分别占据了畸变八面体的 $16f$ 和 $32g$ 位置。近期,

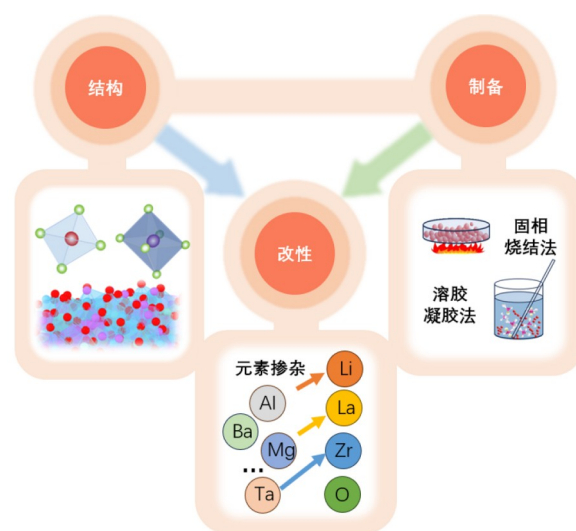


图1 LLZO结构特征、制备方法和改性策略(网络版彩图)  
Figure 1 Structural characteristics, synthesis methods, and modification strategies of LLZO (color online).

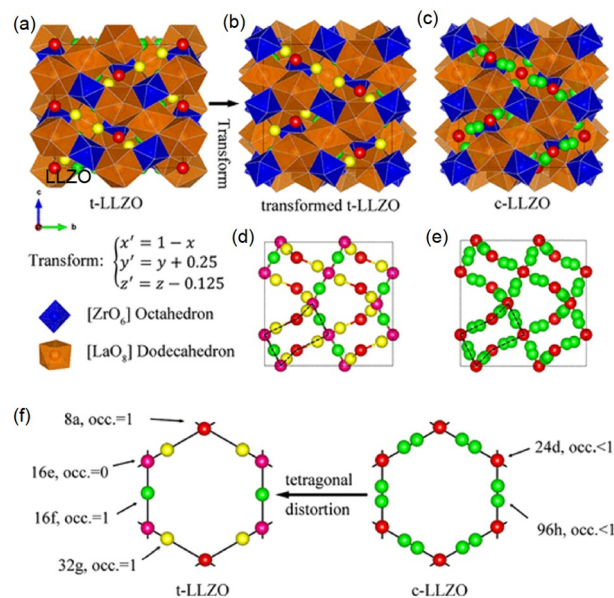


图2 (a) 四方相LLZO, (b) 变形的四方相LLZO, (c) 立方相LLZO的晶体结构; (d) 四方相LLZO中的锂排列; (e) 立方相LLZO中的锂排列; (f) 四方相和立方相LLZO中的锂排列环状结构<sup>[10]</sup> (网络版彩图)

Figure 2 Crystal structures of LLZO: (a) tetragonal phase LLZO; (b) distorted tetragonal phase LLZO; (c) cubic phase LLZO. Lithium arrangements in (d) tetragonal phase LLZO and (e) cubic phase LLZO. (f) Ring-like structures of lithium arrangements in both tetragonal and cubic phases of LLZO [10] (color online).

Jayaraman等<sup>[12]</sup>发现Li(3)原子的位置不正确,并确认在t-LLZO框架中第三个Li原子使用“四面体”而非“八面

体”进行配位. 这些研究给出了新的晶体结构数据, 从而有助于我们更深地理解锂离子的传递方式. 而在c-LLZO中,  $\text{Li}^+$  仅在占据四面体位点24d和偏心八面体位点96h. 在c-LLZO中存在较多空位, 但是其锂空位占用率仍然没有达成共识. Holland等<sup>[13]</sup>提出了一种用于识别c-LLZO 能量有利构型的方法, 有助于提高c-LLZO研究的精确性.

## 2.2 导电机理

实验结果显示, c-LLZO的离子电导率比t-LLZO高出大约两个数量级, 其原因主要分为两个方面. 一方面, 立方相晶体只有2种Li占据模式且含更多Li空位; 而四方相晶体内Li占据3个位点, 导致可移动位点减少, 电导率降低. 另一方面, 立方相晶体结构中Li呈无序分布, 离子传输有更高的自由度, 从而离子电导率较高<sup>[14]</sup>.

理论计算得出与实验相似的结论. Meier等<sup>[15]</sup>通过第一性原理计算解释了c-LLZO与t-LLZO中锂离子传导机制的差异. 研究表明, 在t-LLZO结构中, 锂离子主要以集体或同步的方式运动, 这一现象与t-LLZO四方晶体中Li的有序排列密切相关. 在c-LLZO中, 锂离子主要表现为单离子跳跃和诱导的集体运动, 这与c-LLZO中Li的无序性和空位是相关的. 由于同步集体运动机制需要更高的活化能, 因此t-LLZO具有比c-LLZO更低的离子电导率. Xu等<sup>[16]</sup>提出了锂离子在立方石榴石中迁移的两种潜在途径. 当Li含量较高时, 锂离子会绕过四面体位点Li(1)或者通过分隔Li(1)和Li(2)周围多面体的共享三角形面进行传输. He等<sup>[17]</sup>使用从头算分子动力学进行模拟, 发现LLZO的协同迁移过程是由多个低能垒的离子共同迁移实现的, 这为c-LLZO中离子快速扩散提供了有力的证明.

## 3 LLZO的制备方法

LLZO的制备主要依赖于固相反应和液相反应两种方法. 为了得到高纯度的产品, 这两种方法都对反应的条件设定了严格的标准(图3a)<sup>[18]</sup>. 其中固相反应法操作流程比较简单, 但是所得产物纯度较低; 液相反应主要采用溶胶凝胶法, 其工艺复杂但产品的纯度较高. 无论通过哪种方法得到的电解质粉体, 在使用前都需要进一步的烧结过程以获得陶瓷片(图3b). 下面

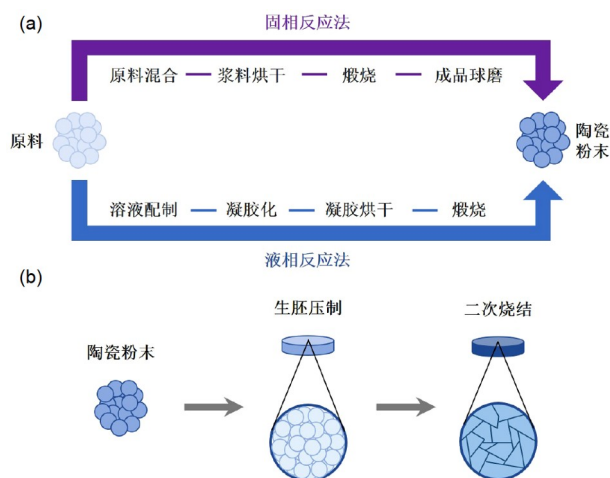


图3 LLZO电解质. (a) 固相法和液相法制备粉末; (b) 粉末进一步烧结为陶瓷片(网络版彩图)

Figure 3 LLZO electrolytes. (a) Powder preparation using solid-phase and liquid-phase methods; (b) further sintering of the powder into ceramic discs (color online).

对这两种制备方法的具体过程和优缺点进行深入探讨.

### 3.1 固相反应法

固相反应法具有工艺流程简单、制备周期短、技术要求低等特点, 常被用于大批量的工业化生产. 它的制备流程通常可以分为粉末的合成与陶瓷的烧结两步. 其中粉末合成步骤主要包括: 原料混合、浆料烘干、浆料烧结和球磨. Huang等<sup>[19]</sup>制备 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{12-x}\text{O}_{12-0.5x}$ 的固相反应法如下: 将原料 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2$ 按化学计量比称取, 为了补偿在高温下锂的挥发性损失, 添加10%过量的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . 将原料与异丙醇混合后所得浆料球磨12 h, 在70℃下干燥后得到混合均匀的粉末. 然后将粉体在800℃下煅烧10 h, 将煅烧后的粉末与异丙醇混合再次球磨10 h, 在70℃下干燥后得到均匀的LLZO陶瓷粉末. 陶瓷烧结的步骤主要包括生胚压制和二次烧结. 将的干燥粉末压成直径12 mm的陶瓷片, 在1130~1250℃范围内烧结12 h, 获得的LLZO陶瓷片离子电导率约为 $3.6\times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ . Kern等<sup>[20]</sup>尝试了一种快速烧结的方法, 通过在压制生胚前将LLZO粉末在750℃的氩气中退火2 h, 在烧结时添加氧化镁并改变加热元件, 实现了LLZO样品的高致密化.



尽管固相法生产LLZO电解质陶瓷片的优点是工艺流程简单, 技术要求低, 但存在颗粒尺寸及形貌控制上的缺点, 难以得到高纯度的样品。由于固相反应由反应物经颗粒接触面向晶格内扩散而发生, 因此固相反应的速率受到温度的显着影响, 通常要求 $1100^\circ\text{C}$ 的高温才能保证立方相的得到。另外, 用固相反应法制得的粉体粒径大、大小分布不均、常伴有部分杂质生成, 因此这种方法很难准确地控制粉体形貌大小。

### 3.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法的步骤包括前驱体溶液的配制、水解凝胶化、烘干、烧结等工序<sup>[18]</sup>。与固相法采用球磨对固相原料进行搅拌不同, 溶胶凝胶法可以将液相原料进行搅拌, 该分子层次上的搅拌方式保证了多种金属离子在溶液中的均匀分布。它的优点是: 合成温度较低, 加热时间较短, 成品纯度较高<sup>[21]</sup>。例如, Chen及其团队<sup>[18]</sup>将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3$ 前体溶解在稀硝酸中, 然后在加热和搅拌下将 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{TaCl}_5$ 溶解在酒精中, 将两种准备好的溶液混合, 并加入柠檬酸作为螯合剂, 在 $200^\circ\text{C}$ 下干燥24 h以烧掉不需要的有机物后, 得到黄色的凝胶。Guo等<sup>[22]</sup>采用非水溶胶-凝胶燃烧法合成, 可实现焦绿石向LLZTO的转化, 且无液体废物, 无焦氯化物前体。此方法可有效地降低烧结需要的温度, 在 $1100^\circ\text{C}$ 下烧结2 h即获得了相对密度 $>90\%$ 、电导率为 $4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的高纯度LLZO样品。

当然, 溶胶凝胶法在制备工艺方面也有劣势, 由于反应的过程在溶液中进行, 对反应过程中的原料、温度、搅拌速率和溶液等参数要求严格。整个制备过程流程繁琐, 产量低下, 成本较高<sup>[23]</sup>。因此需要进一步优化工艺来降低生产成本。

## 4 LLZO的改性策略

LLZO用作电解质存在着很多问题, 具体包括: (1) LLZO室温下不稳定, 易与空气中 $\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CO}_2$ 反应形成 $\text{LiOH}$ 及 $\text{LiCO}_3$ ; (2) 与传统的液态电解质相比, LLZO的离子电导率相对较低; (3) LLZO与电极之间的固态与固态接触导致了较高的界面阻抗; (4) 由LLZO生胚烧结制成的陶瓷片具有很大的脆性, 这使得其加工变得困难。针对以上问题, 研究者们采用了元素掺杂、

引入助烧结剂、聚合物复合和表面包覆的方法来对其进行改性。

### 4.1 元素掺杂

元素掺杂作为改善LLZO离子电导率最主要的手段, 具有过程简单、成本低等特点, 不失为一种有效的改性途径。通常离子电导率可由载流子数量及离子迁移率等指标表征。载流子的数量主要受到锂离子浓度的影响, 而离子的迁移率则主要受传输通道骨架的大小和构造所决定( $\text{LaO}_8$ 和 $\text{ZrO}_6$ )。在LLZO晶格中, Li首先从 $\text{Li}_2\text{O}_6$ 八面体迁移到相邻的 $\text{LiO}_4$ 四面体, 然后再迁移到相邻的 $\text{Li}_2\text{O}_6$ 八面体<sup>[24]</sup>。相应地, Li迁移的临界尺寸是三个氧原子组成的 $\text{Li}_2\text{O}_6$ 八面体和 $\text{LiO}_4$ 四面体的共面三角形尺寸。密度泛函理论表明<sup>[24]</sup>, 在LLZO中, Li、La和Zr位点的掺杂或者共掺杂(图4), 都是在常温条件下提高LLZO离子电导率的有效手段<sup>[25]</sup>。一方面, Li位掺杂在电荷补偿机制下引入了较多的锂空位; 另一方面, La位和Zr位掺杂则通过增加传输通道大小结构来促进锂离子迁移。实际掺杂时有时还会利用多种元素多位点进行掺杂以形成协同效应, 从而促使性能得到改善。以下将对三个位点掺杂的方法、原理、效果进行深入探讨。

#### 4.1.1 Li位掺杂

在Li位掺杂阳离子是一种广泛采用的策略, 主要通过改变Li的浓度分布来改善离子传输性能, 并在一定程度上改变了传输结构。Miara等<sup>[25]</sup>利用第一性原理计算了可以掺杂在Li位点上的可能元素, 结果表明, Be、B、Al、Fe、Zn和Ga可以进入Li位点。目前Li位已确定的有效掺杂离子主要有 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等<sup>[26-28]</sup>。Al在Li位的取代主要是通过减少Li含量, 增加Li空位来稳定立方相, 从而有利于Li的快速扩散。Bernstein等<sup>[29]</sup>的研究表明, 对于 $\text{Li}_{7-2x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , 当超过临界空位浓度 $x=0.2$ 时, 在一定温度下立方相结构是稳定的。Stanje等<sup>[30]</sup>根据掺杂机制 $3\text{Li}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}$ , 推测 $\text{LaAlO}_3$ 是将Al掺入LLZO的一种前体, Al很可能占据石榴石结构中Li位四面体间隙 $24d$ 位和八面体间隙 $96h$ 位。由于Ga在元素周期表中位于Al的正下方, 所以它应该表现出与Al相似的晶体化学行为<sup>[31]</sup>。虽然 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 烧结助剂可以避免在高温煅烧中形成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 杂质相, 但是 $\text{Al}^{3+}$ 也会对在 $96h \rightarrow 24d \rightarrow 96h$ 路径上传输的锂离子产

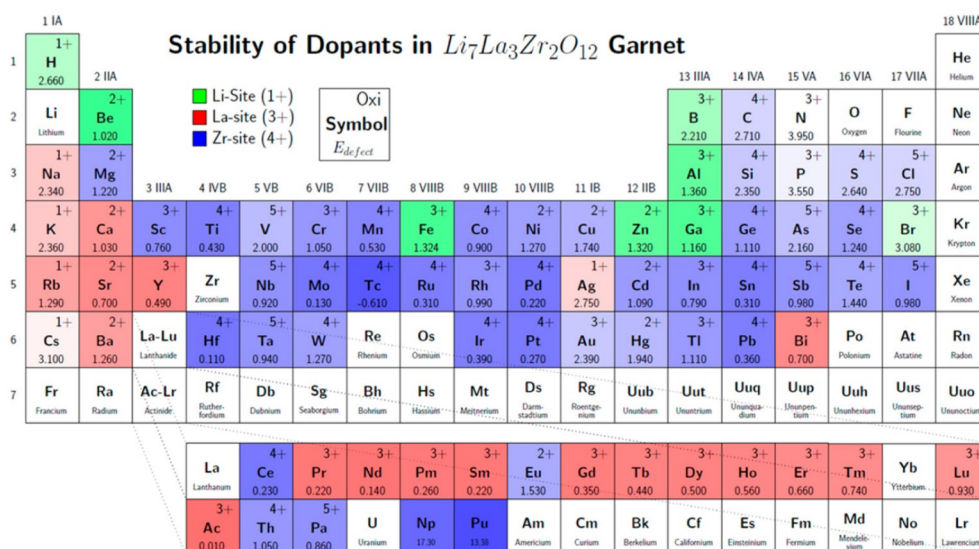


图 4 LLZO的三种不同掺杂位点。绿色代表Li位点掺杂, 红色代表La位点掺杂, 蓝色代表Zr位点掺杂<sup>[25]</sup> (网络版彩图)

Figure 4 Three different doping sites in LLZO. Green represents doping at Li sites, red indicates doping at La sites, and blue denotes doping at Zr sites [25] (color online).

生一定的阻碍作用<sup>[32]</sup>。这一缺陷可以在性质类似的Ga上得到改善,  $\text{Ga}^{3+}$ 离子更大的直径(0.047 nm)可以改变四面体的尺寸, 从而促进锂离子的传输。结果表明, Ga掺杂LLZO的最高电导率可以达到 $1.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , 这是由于发生了 $1a-3d$ 到 $4d/1acd$ 的相变, 导致离子传输的距离变短<sup>[33]</sup>。Allen等<sup>[34]</sup>研究了成分为 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 的石榴石, 他们提出掺杂的 $\text{Ga}^{3+}$ 主要占据96h位置, 而掺杂的 $\text{Al}^{3+}$ 位于24d。Rettenwander等<sup>[35]</sup>采用Fe在Li位点掺杂, 也得到了 $1.10 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的电导率, 这一定程度上是通过 $\text{Fe}^{3+}$ 取代 $\text{Li}^+$ 获得偏心立方相而实现的。同时, 该团队也发现, Fe掺杂LLZO会导致与Li电极形成一定程度的高阻抗, 这主要是因为Fe相对Li不稳定, 在界面处形成了四方相LLZO中间层。因此, 目前在Li位掺杂的研究以Al和Ga为主。

#### 4.1.2 La位掺杂

La位掺杂的元素以Mg、Sr等碱土金属元素为主, 与稀土材料(如镧系元素)和其他掺杂化合物(如 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )相比, 碱土材料丰富且成本较低。其中, 二价离子相比其他高价离子在La位的掺杂更常见。这是因为电荷守恒使得 $\text{Li}^+$ 的浓度提升导致Li(96h/48g)位点的占用增加, Li(24d)位点的占有减少, 变相促进了 $\text{Li}^+$ 的传输<sup>[36]</sup>。Yang等<sup>[37]</sup>在 $1000^\circ\text{C}$ 下成功合成了Mg掺杂的立方相

LLZO, 其室温下离子电导率可以达到 $5.56 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ , 烧结温度比未掺杂Mg的LLZO低约 $230^\circ\text{C}$ 。Roy等<sup>[38]</sup>证明, 用低价 $\text{Sr}^{2+}$ 取代 $\text{La}^{3+}$ 可以改变晶格中Li的数量, 并可以通过引入低含量的 $\text{SrCO}_3$ 作为烧结助剂, 从而增加晶粒尺寸, 降低晶界电阻。此外, 尺寸较大的阳离子如 $\text{Rb}^+$  (0.148 nm), 在扩大离子通道上也有显著的效果<sup>[39]</sup>。 $\text{Li}_{6.2}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 电解质在室温下表现出 $1.62 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的 $\text{Li}^+$ 电导率, 这是迄今为止报道的最高值。

#### 4.1.3 Zr位掺杂

Zr占据了LLZO晶格中的16a位,  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ 和 $\text{Mo}^{6+}$ 等高价离子的取代具有优势, 其中用于掺杂离子的价态与半径对LLZO的性能有着重要影响。在这些高价离子中, Ta掺杂的LLZO(LLZTO)具有较好的性能。将Ta引入晶格会对配位氧原子产生更强的静电吸引, 在立方框架结构中形成畸变的十二面体( $\text{LaO}_8$ ), 从而四面体 $\text{LiO}_4$ 的体积和Li的传输通道显著增加。Samson等<sup>[40]</sup>将Nb和Ta进行了对比, 发现Nb掺杂的LLZO表现出更大的界面电阻, 而且结构更不稳定。Kotobuki等<sup>[32]</sup>制备了Ru掺杂的样品 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0\sim0.6$ ), 该电解质在 $x=0.4$ 时获得了 $2.56 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率。这些研究表明Zr位掺杂仍有探究价值。

#### 4.1.4 共掺杂

$\text{Li}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Zr}$ 位的单独掺杂使我们对LLZO的掺杂原理有了一定的了解,而在多个点位的共掺杂则有可能取长补短,开发新的固态电解质材料。例如, Kobi等<sup>[41]</sup>在 $\text{Li}$ 位和 $\text{La}$ 位进行 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 共掺杂,获得了 $4.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的导电率。而且,共掺杂不仅可以提高LLZO的空气稳定性,还可以提升电解质与锂的界面稳定性。类似地, Pang等<sup>[42]</sup>在 $\text{Li}$ 、 $\text{Zr}$ 位进行的 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ta}$ 共掺杂,获得了 $4.35 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率、5.5 V的电化学稳定窗口以及优异的界面相容性。

#### 4.2 引入烧结助剂

LLZO合成通常采用固相烧结法,为获得致密的立方相晶体总需要较高的温度( $\sim 1200^\circ\text{C}$ )以及较长的烧结时间( $\sim 10 \text{ h}$ ),这带来了以下几个主要问题<sup>[43]</sup>。(1) 难分解的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 常覆盖在LLZO的颗粒表面;(2) 大量的 $\text{Li}^+$ 挥发性损失导致离子电导率的降低;(3) 晶体会发生异常晶粒生长现象,降低产物致密度和机械强度。为改善LLZO的长时间、高温度的烧结过程,目前常见的改进方法主要有引入烧结助剂,采用氧气气氛和锂补偿等,其中烧结助剂对LLZO高温合成的改善效果最为明显。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 是一种典型的烧结助剂,可以极大地提高石榴石电解质的密度和离子导电性。这得益于中间产物 $\text{LiAlO}_2$ 促进了 $\text{Li}_2\text{C}$ 、 $\text{O}_3$ 的分解并沿着晶界建立了快速锂离子导电网络,其作用原理如图5所示<sup>[43]</sup>。采用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 助剂烧结的 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 显示出 $3.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率,并对金属 $\text{Li}$ 电极表现出良好的润湿性。类似地, Ma等<sup>[44]</sup>引入了低熔点的溴化锂作为烧结助剂,获得了高离子电导率、高相对密度和高临界电流密度的石榴石 $x\text{LiBr-LLZO}$ 。在 $x=0.15$ 时,该石榴石在 $25^\circ\text{C}$ 时表现出 $7.62 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的高离子电导率,使用该电解质制作的 $\text{Li}|0.15\text{LiBr-LLZO}|\text{Li}$ 对称电池可以正常运行300次并保持大于90%的库仑效率。

#### 4.3 聚合物复合改性

固体电解质大致可分为无机固态电解质、固态聚合物电解质和复合聚合物电解质(CPE)<sup>[45]</sup>。无机固态电解质如LLZO具有较低的离子电导率,并且存在高界面阻抗的问题;固态聚合物电解质具有高柔韧性、

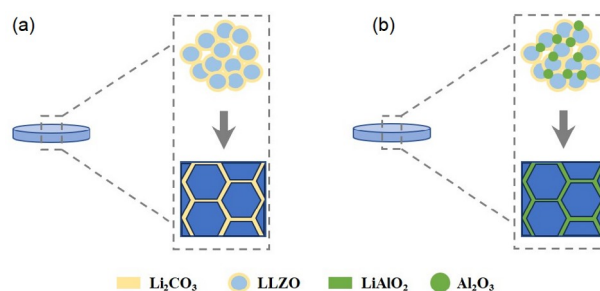


图5 烧结助剂的作用。(a) 未添加烧结助剂;(b) 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 烧结助剂(网络版彩图)

Figure 5 The role of sintering aids. (a) Without sintering aid; (b) with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a sintering aid (color online).

良好的界面接触紧密、较高的离子电导率等优势,但其存在机械强度低、热稳定性差的问题。CPE往往由聚合物、锂盐和无机填料构成,以无机电解质作为填料、固态聚合物作为基底,可以弥补了两者的缺点并充分发挥两者的优势,因此获得了许多研究人员的青睐。其中填料可以分为惰性填料、活性填料、功能填料等,而LLZO作为活性填料,通常有利于提高离子电导率和机械强度;聚合物电解质基底的种类主要有聚环氧乙烷(PEO)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)及聚丙烯腈(PAN)<sup>[46,47]</sup>。其中PEO由于成本较低,对锂盐的溶解性强,化学稳定性较高,被认为是最有前途的聚合物基底之一。

Choi等<sup>[46]</sup>最早将 $\text{t-LLZO}$ 粉末掺入到PEO基体中,得到了高离子电导率的复合固态电解质。后来又有科学家对LLZO的浓度和颗粒大小等进行了一系列的改进与研究,进一步提升了固态电解质的离子电导率。Li等<sup>[48]</sup>总结并展示了LLZO/PEO在不同参数下全电池的电化学性能。虽然LLZO在与PEO的复合聚合物电解质(CPEs)中的应用已经得到了广泛的研究,但它们的表面化学性质受其吸湿性的影响往往被忽视。Ghorbanzade等<sup>[49]</sup>的研究弥补了这一空白,他们发现热处理后的LLZO在膜上具有更好的LLZO与PEO界面,这增强了其机械与离子传输性能。Wang等<sup>[50]</sup>研究人员采用静电纺丝法制备了 $\text{Ga}$ 掺杂的LLZO ( $\text{Ga-LLZO}$ ),并将其与PVDF-HFP复合。室温下该复合聚合物电解质的离子电导率提高到 $8.92 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ,电化学窗口达5.2 V。Li等<sup>[51]</sup>在PEO机体中引入 $\text{Ga-LLZO}$ ,得到了PEO/ $\text{Ga-LLZO}$ 复合聚合物电解质。该复合电解质具有较高的离子电导率,这归因于空间电荷区域的离子传



导和空间电荷区的渗透. Wang等<sup>[52]</sup>报道了由聚酰亚胺(PI)膜、LLZTO颗粒、PVDF和锂盐溶液组成的一种超薄、机械坚固且柔韧的复合固态电解质. 其中, PI膜保证了复合电解质的柔韧性, 高含量LLZTO填料提高了复合电解质的机械强度, 锂盐溶液的引入提高了复合电解质的离子电导率. 测试结果表明, 该复合电解质在室温下的离子导电率可以达到 $3.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ . Ren等<sup>[53]</sup>发现, 将LLZTO与PAN纳米纤维混合, 然后在空间中填充聚合物电解质, 可以提供高达 $2.06 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率和0.5的锂迁移数. 而且, PAN纤维网络能同时赋予复合电解质高机械强度和高抗氧化性.

#### 4.4 表面包覆改性

固-固接触的界面高阻抗以及电解质与电极间的副反应是影响固态电解质离子电导的重要因素<sup>[54]</sup>. 表面包覆改性从电解质与电极的界面入手, 通过设计和引入中间层来解决界面阻抗高、副反应剧烈的问题, 从而提高界面的相容性. 例如, Bi等<sup>[55]</sup>采用熔融 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 盐驱动转化反应, 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 污染物在电解质表面转化为 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 层, 从而大幅度提高石榴石的空气稳定性和界面相容性, 降低界面电阻. Lou等<sup>[56]</sup>使用氧化铟锡(ITO)修饰LLZTO颗粒表面, 使Li/LLZTO的界面电阻从 $1192 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ 急剧降低到 $32 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ . 由于锂化ITO层具有较强的均匀电流分布能力, 因而可以将相对密度较低的LLZTO电解质片的临界电流密度提高到 $1.05 \text{ mA cm}^{-2}$ . 显然, 表面包覆层的电荷传输能力对锂枝晶的生长有着巨大影响. 一般而言, 离子导电而电子不导电的中间层可抑制锂枝晶, 而离子不导电、电子导电的中间层则会促进锂枝晶生长, 如图6所示. 例如, Zhang等<sup>[57]</sup>在Li/LLZTO界面分别构建了Al和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中间层, 来研究中间层对锂枝晶的影响. 结果表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 会与Li反应生成Li-Al-O中间层, 可以促进锂离子的传输和沉积, 同时阻止电子穿过中间层, 从而抑制了锂枝

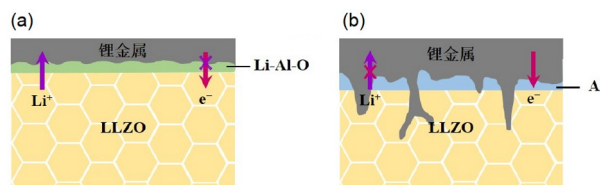


图6 表面包覆改性的枝晶抑制机制. (a) 离子导电而电子不导电的中间层可抑制锂枝晶; (b) 离子不导电而电子导电的中间层则促进锂枝晶生长(网络版彩图)

Figure 6 Mechanisms of dendrite suppression via surface coating. (a) An intermediate layer that is ion-conductive but electronically insulating inhibits lithium dendrite growth; (b) an intermediate layer that is ion-insulating but electronically conductive promotes lithium dendrite growth (color online).

晶的生长. 相反, Al中间层由于不能引导锂离子的传输, 反而促进了枝晶的生长.

## 5 总结与展望

当前, 锂电池被广泛应用于电子产品、新能源汽车、卫星通信等重要领域, 人们对于其在容量、安全、环境适应性等方面提出了更高的要求, 发展固态电池已成为解决锂电池这些短板的必由之路. LLZTO具备电化学窗口宽、热稳定性好、对电极化学稳定性高等优点, 具有重要的研究和商业化价值. 针对LLZTO电解质离子电导率不高( $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ )、界面阻抗高的问题, 研究者们已采用了一系列改性方法, 包括元素掺杂、与聚合物复合、表面包覆等. 虽然这些改性方法已取得一定进展, 但离实际应用仍有相当的距离. 同时, 为了配合商业化应用, 目前对于固态电池物理属性方面的研究也亟待加强, 这包括如何提高固态电解质的柔韧性以应用于柔性和可穿戴电子设备, 以及如何提高固态电解质的透光性以降低在光学方面的局限性等. 因此, 我们仍需大量的理论和实验研究来进一步推进低成本、高性能、高安全性的LLZTO基固态锂电池的研发与应用.

## 参考文献

- 1 Grey CP, Hall DS. *Nat Commun*, 2020, 11: 6279
- 2 Wang J, Wang Z, Ni J, Li L. *Electrochem Energy Rev*, 2021, 5: 211–241
- 3 Lu L, Jiang G, Gu C, Ni J. *Funct Mater Lett*, 2021, 14: 2130006
- 4 Gao J, Zhu J, Li X, Li J, Guo X, Li H, Zhou W. *Adv Funct Mater*, 2020, 31: 2001918

- 5 Ni J, Liu Y, Zhu S. *Energy Environ Mater*, 2023, 6: e12589
- 6 Zhu S, Wang Q, Ni J. *EnergyChem*, 2023, 5: 100097
- 7 Ni J, Dai A, Yuan Y, Li L, Lu J. *Matter*, 2020, 2: 1366–1376
- 8 Manthiram A, Yu X, Wang S. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 1–6
- 9 Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7778–7781
- 10 Chen F, Li J, Huang Z, Yang Y, Shen Q, Zhang L. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 1963–1972
- 11 Awaka J, Kijima N, Hayakawa H, Akimoto J. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 2046–2052
- 12 Jayaraman VK, Porob DG, Prakash AS. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6: 11442–11447
- 13 Holland J, Demeyere T, Bhandari A, Hanke F, Milman V, Skylaris CK. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 10257
- 14 Sun H, Kang S, Cui L. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140375
- 15 Meier K, Laino T, Curioni A. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 6668–6679
- 16 Xu M, Park MS, Lee JM, Kim TY, Park YS, Ma E. *Phys Rev B*, 2012, 85: 052301
- 17 He X, Zhu Y, Mo Y. *Nat Commun*, 2017, 8: 15893
- 18 Chen C, Wang K, He H, Hanc E, Kotobuki M, Lu L. *Small*, 2023, 19: 2205550
- 19 Huang M, Liu T, Deng Y, Geng H, Shen Y, Lin Y, Nan CW. *Solid State Ion*, 2011, 204–205: 41–45
- 20 Kern A, McGinn PJ. *J Eur Ceramic Soc*, 2022, 42: 7501–7507
- 21 Zhang L, Wang W, Ni J. *Sci Sin Chim*, 2015, 45: 571–580 (in Chinese) [张玲, 王文聪, 倪江峰. 两电子反应体系硅酸铁锂的研究进展. 中国科学: 化学, 2015, 45: 571–580]
- 22 Guo J, Weller JM, Yang S, Bhat MH, Chan CK. *Ionics*, 2022, 29: 581–590
- 23 Toda S, Ishiguro K, Shimonishi Y, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N. *Solid State Ion*, 2013, 233: 102–106
- 24 Zhang Y, Chen F, Li J, Zhang L, Gu J, Zhang D, Saito K, Guo Q, Luo P, Dong S. *Electrochim Acta*, 2018, 261: 137–142
- 25 Miara LJ, Richards WD, Wang YE, Ceder G. *Chem Mater*, 2015, 27: 4040–4047
- 26 Rettenwander D, Geiger CA, Amthauer G. *Inorg Chem*, 2013, 52: 8005–8009
- 27 Buschmann H, Dölle J, Berendts S, Kuhn A, Bottke P, Wilkening M, Heitjans P, Senyshyn A, Ehrenberg H, Lotnyk A, Duppel V, Kienle L, Janek J. *J Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 19378
- 28 Rettenwander D, Geiger CA, Tribus M, Tropper P, Amthauer G. *Inorg Chem*, 2014, 53: 6264–6269
- 29 Bernstein N, Johannes MD, Hoang K. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 205702
- 30 Stanje B, Rettenwander D, Breuer S, Uitz M, Berendts S, Lerch M, Uecker R, Redhammer G, Hanzu I, Wilkening M. *Annalen der Physik*, 2017, 529: 1700140
- 31 Jin Y, McGinn PJ. *J Power Sources*, 2011, 196: 8683–8687
- 32 Kotobuki M, Kanamura K, Sato Y, Yoshida T. *J Power Sources*, 2011, 196: 7750–7754
- 33 Xiang X, Liu Y, Chen F, Yang W, Yang J, Ma X, Chen D, Su K, Shen Q, Zhang L. *J Eur Ceramic Soc*, 2020, 40: 3065–3071
- 34 Allen JL, Wolfenstine J, Rangasamy E, Sakamoto J. *J Power Sources*, 2012, 206: 315–319
- 35 Rettenwander D, Wagner R, Reyer A, Bonta M, Cheng L, Doeff MM, Limbeck A, Wilkening M, Amthauer G. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 3780–3785
- 36 Thangadurai V, Narayanan S, Pinzaru D. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 4714
- 37 Yang X, Kong D, Chen Z, Sun Y, Liu Y. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2017, 29: 1523–1529
- 38 M. BS, Roy J. *Ionics*, 2012, 18: 291–297
- 39 Wu JF, Pang WK, Peterson VK, Wei L, Guo X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 12461–12468
- 40 Samson AJ, Hofstetter K, Wachsmann E, Thangadurai V. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: A2303–A2311
- 41 Kobi S, Amardeep S, Vyas A, Bhargava P, Mukhopadhyay A. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 120519
- 42 Pang P, Bai Y, Wang H, Chen J, Zhang F, Yi Z, Zhao Y, Jiang K, Zhu G, Xu H. *J Energy Storage*, 2024, 84: 110809
- 43 Zhang K, Xu T, Zhao H, Zhang S, Zhang Z, Zhang Y, Du Z, Li Z. *Int J Energy Res*, 2020, 44: 9177–9184
- 44 Ma X, Xu Y. *Electrochim Acta*, 2022, 409: 139986
- 45 Liu S, Liu W, Ba D, Zhao Y, Ye Y, Li Y, Liu J. *Adv Mater*, 2023, 35: 2110423
- 46 Choi JH, Lee CH, Yu JH, Doh CH, Lee SM. *J Power Sources*, 2015, 274: 458–463



- 47 Liu J, Yang Z, Liu W, Yang Z, Chen S, Li R, Huang T, Liu H. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1277–1289 (in Chinese) [刘嘉星, 杨智昊, 刘维捷, 阳征斐, 陈苏越, 李若兰, 黄铁骑, 刘洪涛. 单锂离子导电聚合物固态电解质的研究进展. 中国科学: 化学, 2023, 53: 1277–1289]
- 48 Li L, Deng Y, Chen G. *J Energy Chem*, 2020, 50: 154–177
- 49 Ghorbanzade P, Accardo G, Gomez K, López-Aranguren P, Devaraj S, Costa CM, Lanceros-Mendez S, López del Amo JM. *Mater Today Energy*, 2023, 38: 101448
- 50 Wang Y, Liu T, Liu C, Liu G, Yu J, Zou Q. *Solid State Ion*, 2022, 378: 115897
- 51 Li Z, Huang HM, Zhu JK, Wu JF, Yang H, Wei L, Guo X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 784–791
- 52 Wang B, Wang G, He P, Fan LZ. *J Membrane Sci*, 2022, 642: 119952
- 53 Ren Z, Li J, Gong Y, Shi C, Liang J, Li Y, He C, Zhang Q, Ren X. *Energy Storage Mater*, 2022, 51: 130–138
- 54 Zheng B, Wang H, Gong Z, Yang Y, Ma J. *Sci Sin-Chim*, 2017, 47: 579–593
- 55 Bi Z, Sun Q, Jia M, Zuo M, Zhao N, Guo X. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2208751
- 56 Lou J, Wang G, Xia Y, Liang C, Huang H, Gan Y, Tao X, Zhang J, Zhang W. *J Power Sources*, 2020, 448: 227440
- 57 Zhang Y, Gao X, Tang Z, Mei Y, Xiang X, Deng J. *J Alloys Compd*, 2022, 904: 163908

## Research progress in garnet type solid electrolytes of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Jiajun Wang, Shifan Zhu, Ziduan Li, Hangwen Sun, Jiangfeng Ni\*

School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China

\*Corresponding author (email: [jeffni@suda.edu.cn](mailto:jeffni@suda.edu.cn))

**Abstract:** The garnet-type solid electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) exhibits high ionic conductivity, a broad electrochemical window, excellent thermal stability, and robust chemical stability. These characteristics render it pivotal in the development and commercialization of high-safety and high-energy-density solid-state lithium batteries. However, compared with traditional liquid electrolytes, the ionic conductivity of LLZO is several orders of magnitude lower, and the interfacial resistance arising from solid-solid contacts between LLZO electrolyte layers and electrodes poses a significant challenge. In recent years, extensive scientific research on LLZO has been conducted, yielding substantial progress, which necessitates a comprehensive review. This article summarizes the structural features and conduction mechanisms of LLZO, along with its synthesis methods, modification strategies, and practical approaches. Additionally, it provides an outlook on future directions to underpin the practical applications of LLZO with a scientific foundation.

**Keywords:** lithium metal batteries, solid electrolyte,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , ionic conductivity

doi: [10.1360/SSC-2024-0054](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0054)