

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2024.02.002

引文格式:

于乐乐, 刘萌, 王庆伟. 锂离子电池用无机固态电解质的制备工艺研究现状与进展[J]. 陶瓷学报, 2024, 45(2): 235–247.
YU Lele, LIU Meng, WANG Qingwei. Research status and progress in preparation technology of inorganic solid electrolyte for lithium ion battery [J]. Journal of Ceramics, 2024, 45(2): 235–247.

锂离子电池用无机固态电解质的制备工艺研究现状与进展

于乐乐, 刘 萌, 王庆伟

(河南工业大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 固态电解质被认为是解决锂离子电池安全问题的有效方案之一, 无机固态电解质更是因其具有最高的离子电导率而被广泛研究。制备方法对无机固态电解质的性能有较大影响, 为此, 综述了高温固相法、溶胶—凝胶法、化学共沉淀法、水热法、流延法、磁控溅射法以及 3D 打印法等七种无机固态电解质制备方法, 对上述制备方法的原理和研究现状进行了综述, 对其优缺点进行了比较, 最后对无机固态电解质制备方法进行了展望, 以为无机固态电解质的制备提供新思路、使无机固态电解质的制备在工业生产和科学研究中开辟新的可能性。

关键词: 无机固态电解质; 制备方法; 离子电导率

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2024)02-0235-13

Research Status and Progress in Preparation Technology of Inorganic Solid Electrolyte for Lithium Ion Battery

YU Lele, LIU Meng, WANG Qingwei

(College of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: Solid electrolyte is considered to be one of the effective solutions to the safety problem of lithium-ion batteries, while inorganic solid electrolytes have been widely studied because of their highest ionic conductivity. The preparation method has a great impact on the performance of inorganic solid electrolyte. Therefore, seven preparation methods of inorganic solid electrolyte, including high temperature solid phase method, sol-gel method, chemical coprecipitation method, hydrothermal, casting method, magnetron sputtering method and 3D printing method, were reviewed. The principle and research status of the above-mentioned preparation methods were discussed and their advantages and disadvantages were compared. Finally, the preparation method of inorganic solid electrolyte was prospected, in order to provide a new idea for the preparation of inorganic solid electrolyte and open up new possibilities in industrial production and scientific research.

Key words: inorganic solid electrolyte; preparation method; ionic conductivity

0 引 言

化石能源的不可再生性及其导致的环境污染等问题, 使人们不得不寻找绿色可再生能源。近些年来, 太阳能、风能、核能等新能源被大力发

展, 然而, 相比于传统的化石能源, 新能源的能量输出(主要是电能)不稳定, 如何将电能进行高效存储和利用, 成了制约新能源技术发展的关键问题之一。锂离子电池作为一种优良的电化学储能装置, 具有能量密度高、使用寿命长、对环境

收稿日期: 2023-12-06。

修订日期: 2024-02-24。

基金项目: 河南省科技厅自然科学基金项目(232300420311)。

通信联系人: 刘 萌(1989-), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2023-12-06.

Revised date: 2024-02-24.

Correspondent author: LIU Meng (1989-), Female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: mengliu2013@126.com

友好等优点^[1]。然而,锂离子电池也面临着一些挑战,包括不可避免的过度充电和内部短路,局部高温引起的火灾、爆炸,有机液体电解液存在泄漏和易燃的风险等^[2]。

用固态电解质取代液态电解质制备全固态锂离子电池是解决上述问题最有前景的方案之一,全固态锂离子电池主要由阴极、阳极和固态电解质三部分组成。其中,具有快速离子扩散能力的固态电解质也称快离子导体^[3],与传统液态电解质相比,固态电解质具有更高的能量密度、更好的电化学稳定性和更高的电化学窗口^[4]。此外,固态电解质具有的良好机械性能,可以实现对锂枝晶的抑制,避免安全隐患^[5],固态电解质抑制锂枝晶的示意图见图 1(a)。固态电解质按化学成分主要分为两类:聚合物固态电解质和无机固态电解质。聚合物固态电解质具有成本低、制备工艺简单以及良好的延展性等优点^[6]。然而,其也存在着离子电导率低、温度范围窄,机械结构稳定性差等不足^[7]。相比之下,无机固态电解质具有最高的离子电导率,在很宽的温度范围($-70\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)能保持结构稳定,是更有潜力的一类固态电解质,无机固态电解质全固态电池示意图见图 1(b)。

无机固态电解质主要包括氧化物、硫化物和卤化物三类,三类无机固态电解质的结构和优缺点见表 1。这些无机固态电解质的性能一方面受其材料本身的性质决定,另一方面受制备方法和工艺条件所影响,制备方法和工艺条件能直接影响到产物的物相、晶粒度、晶界电阻、结晶度、杂质和形貌,即使对于相同的化学式,不同的工艺条件制

备的固态电解质的性能也有很大的差异^[8]。例如,机械化学法制备的 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的离子电导率比湿化学法制备的高 50 倍^[9]。

基于制备方法对固态电解质存在较大影响,本文综述目前无机固态电解质的制备方法,包括高温固相法、溶胶—凝胶法、化学共沉淀法、水热法、流延法、磁控溅射法以及 3D 打印法,并对这些制备方法的原理和研究现状进行了总结,并对各种制备方法的优缺点进行了比较,最后,对无机固态电解质的制备方法进行了展望,期为无机固态电解质的制备提供新思路、使无机固态电解质的制备在工业生产上和科学研究中开辟新的可能性。

1 传统固态电解质制备方法

目前,传统固态电解质制备方法主要包括高温固相法、溶胶—凝胶法、化学共沉淀法、水热法四类。无论是在工业生产还是在科学研究中,这些方法都比较成熟,它们具有操作简单、制备的固态电解质离子电导率高等优点。

1.1 高温固相法

高温固相法是一种应用广泛的材料合成工艺,工艺基本可以概括为三个部分。首先,利用高能球磨的方式,通过研磨体冲击、摩擦研磨内壁从而细化原料颗粒,均匀混粉;其次,对球磨产物经过一定的处理;最后,高温烧结^[14]。高温固相法制备固态电解质具有产量大、成本低、易操作等显著优点。

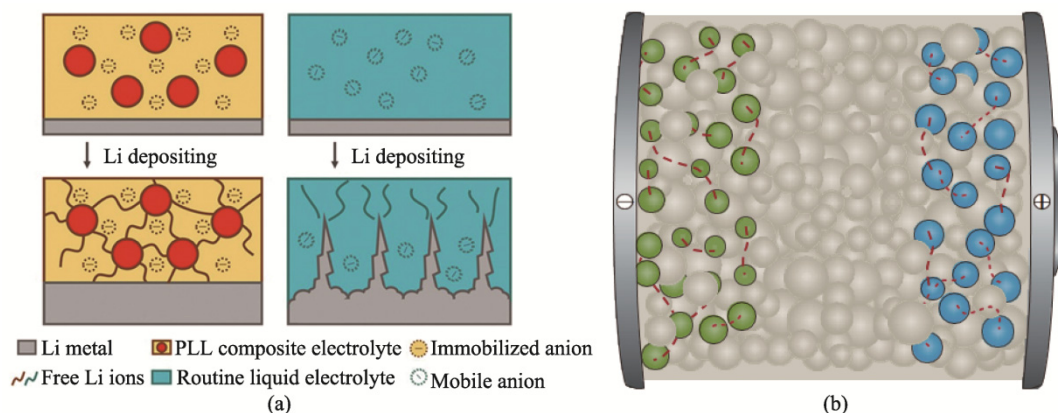


图 1 (a) 锂金属阳极在固态电解质和液态电解质中的电化学沉积行为示意图^[10]; (b) 无机固态电解质全固态电池示意图, 其中, 绿色、蓝色和灰色球体分别代表活性阳极、活性阴极和固态电解质材料^[11]

Fig. 1 (a) Schematic diagram of electrochemical deposition behavior of lithium metal anodes in solid and liquid electrolytes^[10].

(b) Schematic diagram of an inorganic solid-state electrolyte all-solid-state battery, with the green, blue and gray spheres to represent active anode, active cathode and solid electrolyte materials respectively^[11]

表 1 无机固态电解质分类
Tab. 1 Classification of inorganic solid electrolytes

Category	State	Structure	Advantage	Insufficient	Common
Oxide	Crystalline	Garnet	Good thermal stability, manufacturing costs lower	Excessive resistance at electrolyte/electrode interface and rapid growth of lithium dendrites at grain boundary [12]	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)
		Perovskite	Good electrochemical stability	High grain boundary resistance, instability in wet environments	$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO)
		NASICON	High ionic conductivity	It is easy to have side reactions with lithium metal	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_3\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP), $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)
	Amorphous	LiPON	Stable and relatively wide electrochemical window for lithium metal [13]	Low ionic conductivity	LiPON
Sulfuret	Crystalline	$\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-SnS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-Al}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$	High ionic conductivity, excellent machining performance. The crystalline state has a lower grain boundary resistance, and the amorphous state has a wider electrochemical window	Poor electrode/electrolyte interface compatibility and rapid capacity decay	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$
	Amorphous	$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$			$75\text{Li}_2\text{S-25P}_2\text{S}_5$
Halide	Li_aMX_b (X = F, Cl, Br, I)	M is a Group 3 metallic element M is a group 13 metallic element M is a bivalent metallic element M is a non-metallic element	High ionic conductivity	Reduction stability and moisture stability are poor	Li_3YCl_6 , Li_3YBr_6 Li-Al-X , Li-Ga-X , Li-In-X Li_6MX_8 Li_3OX

LLZO 由于具有高离子电导率、宽电化学窗口、对金属锂稳定等优点而成为无机固态电解质中的佼佼者。在早期的研究中发现，制备 LLZO 过程中使用的 Al_2O_3 坩埚会导致 Li^+ 位点被 Al^{3+} 取代^[15]，掺杂了 Al 的 LLZO 的离子电导率有所提高^[16]，据此，研究者们开始探索元素掺杂对固态电解质性能的影响。例如：Zhuang 等^[17]制备了 Al 掺杂的 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Al-LLZO)，研究表明，低 Al 掺杂和高 Al 掺杂的 Al-LLZO 离子电导率均较低， $x=0.32$ 的 Al-LLZO 在 25 °C 时具有 $1.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的最佳离子电导率。Shao 等^[18]研究了不同 Ti 浓度掺杂的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ ，研究发现，当 $x=0.3$ 时，样品具有良好的致密度、 $4.16 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的最佳离子电导率以及 0.48 eV 的活化能。Messala 等^[19]制备了 Ta、Ba、Ga 掺杂的 LLZO，研究发现，三元素掺杂的 $\text{Li}_{6.65}\text{Ga}_{0.05}\text{La}_{2.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 在室温和 60 °C 下表现出最高的离子电导率，分别为 $7.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.24 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。此外，Nb^[20]、Y^[21]、Bi^[22] 和 Fe^[23] 等元素掺杂也可提高无机固态

电解质的性能。追求高性能的同时，往往还需要考虑制备成本，Dermenci 等^[24]以廉价的褐铁矿替代价格高昂的纯 Fe_2O_3 做掺杂元素制备 LLZO，研究发现，含 1.250% 褐铁矿的 LLZO 具有 $3.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率。Zhao 等^[25]制备 Al 掺杂的 LLZO 时提出了“自固结”法，制备过程见图 2(a)，该方法通过调控预烧结温度、控制粉末粒度分布以及设置最后的烧结参数，即可制备出相对密度高达 93%~96%、与传统高压方法制备的样品的离子电导率相当的 LLZO，但省去了常规的压制过程，使得制备过程被简化、成本被降低。

LLZO 有立方相和四方相两种相结构。其中，立方相具有更高的离子导电率^[16]，为了得到立方相，研究者们对制备工艺进行了探索。孙振豪等^[26]研究了高温固相法中工艺参数对 LLZO 相结构的影响，研究发现，锂源及用量、烧结温度和时间等都会对 LLZO 相结构及含量产生影响，从而影响样品的最终性能。Aleksandrov 等^[4]发现热处理温度对 LLZO 相结构存在较大影响，而热处理时

间对相结构影响并不显著。总之,通过合理调控高温固相法的工艺参数获得高性能相结构是制备固态电解质的重要思路之一。

综上,高温固相法作为一种传统的固态电解质制备方法,有着操作简单,可大批量生产等优势,通过该方法制备固态电解质时常常通过元素掺杂以提高固态电解质性能,需要注意的是,提高性能的同时需要考虑制备成本。此外,制备工艺对性能的影响往往是通过相结构的影响导致的。因此,工艺参数对相结构的影响是值得研究的。

1.2 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法是一种常用于低温合成纳米材料的湿化学制备方法,该方法可以在分子级别进行元素混合从而使粉体高度均匀并且可以降低煅烧温度^[27]。相比于高温固相法,溶胶—凝胶法制备的固态电解质前驱体具有粉末粒度小、化学均匀性好、烧结成相所需温度低等优点。

Stenina 等^[28]合成了 Al、Zr 共掺杂的 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$,通过调控 Al、Zr 的含量,发现 $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 表现出最优的综合性能。Kim 等^[29]研究了元素掺杂对 LLZO 性能的影响,研究表明,0.1 mol Rb、0.2 mol Ga 和 0.6 mol Nb 的元素掺杂在室温下实现了 $2.222 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率和 0.23 eV 的低活化能。杨程响等^[30]研究了 LiNO_3 、 GeO_2 及正硅酸乙酯对 LATP 性能的影响,研究表明,三类掺杂均有助于提高 LATP 的总离子电导率,其中,掺杂正硅酸乙酯后, LATP 室温总离子电导率达到最佳值 $9.44 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。钠离子电池与锂离子电池有着相似的工作机理,随着锂离子电池固态电解质的发展,钠离子电池固态电解质也吸引了研究者的注意。Liu 等^[31]制备了 Ca 掺杂 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP),研究表明,在 Ca 掺杂浓度为 5 at.% 时,钠离子电导率达到最高 $1.67 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

无机固态电解质制备时需要高温烧结,较高的烧结温度会导致 Li 的挥发损失,较低的烧结温度又会导致样品难以合成,导致性能不足,在较低温度下获得良好性能样品的有效策略是在烧结中添加助烧剂。例如:史茂雷等^[32]研究了两种助烧剂 LiBO_2 和 B_2O_3 对 LATP 离子电导率的影响,研究表明,两者都降低了 LATP 的烧结温度、提高了其离子电导率,但 B_2O_3 的效果更好。Kwated 等^[33]发现,与不使用助烧剂的 LATP 相比,使用 LiF 助烧剂可以将烧结温度从 900 °C 降低到 800 °C。同

样的, Dai 等^[34]在合成 LATP 时首次添加了新型助烧剂 LiBF_4 ,发现当 LiBF_4 质量分数为 3wt.% 时,仅在 800 °C 烧结的 LATP 在室温下的离子电导率就可以达到 $8.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

此外,溶胶—凝胶法可以与其他制备技术结合使用,在较低制备成本下获得具有良好性能的固态电解质。例如:Li 等^[35]先采用溶胶—凝胶法获得 LLZO 前驱体,然后,将其在 900 °C 下煅烧 6 h 获得四方相 LLZO,之后,对其进行高能球磨即可获得立方相 LLZO,而不再需要二次高温烧结,从而减少了制备时间和成本。La Monaca 等^[36]首先通过溶胶—凝胶法制备出固态电解质前驱体,然后,通过静电纺丝技术将其制备成纳米纤维,制备过程见图 2(b),对通过该方法制备的固态电解质纳米纤维进行煅烧时,可以降低煅烧温度和时间^[37],从而降低高温煅烧成本,而且纳米纤维比颗粒更不易发生团聚,制备的样品具有更好的致密度。

总之,溶胶—凝胶法在固态电解质的设计和开发中发挥了重要作用,与高温固相法相比,溶胶—凝胶法能够实现前驱体的多功能性,还能在溶液中形成无机、有机或混合网络以及通过不同化学技术控制反应,这些优点特别适合制备具有改进性能的固态电解质^[38]。

1.3 化学共沉淀法

化学共沉淀法与溶胶—凝胶法类似,同样是先配制样品的溶液,然后混合在一起,不同之处在于,化学共沉淀法需要根据样品添加相应的沉淀剂产生沉淀,再对沉淀物进行洗涤和后续的热处理以获得前驱体粉末。由于同样属于湿化学合成法,各原料混合均匀,所以该方法也有着粉末粒度小、化学均匀性好、可精确控制掺杂量等优点^[14]。

化学共沉淀法制备的粉末晶粒度更小,如 Hamao 等^[39]采用化学共沉淀法合成的 LLZO,其平均粒径为 9.66 μm ,远小于高温固相法制备 LLZO (23 μm),小晶粒度可以降低烧结温度和时间^[40],从而降低制备成本。Ji 等^[41]通过化学共沉淀法在 750 °C 制备了 LAGP,比高温固相法低 400 °C。Mann 等^[42]分别用化学共沉淀法和高温固相法制备 Al 掺杂的 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Al-LLZO),两种制备方法所得到的 Al-LLZO 离子电导率相近,化学共沉淀法在煅烧时只需要在 1000 °C 下煅烧 1 h,而高温固相法则需要两次长时间煅烧。Koishi 等^[43]通过化学共沉淀法制备 Y 掺杂的 $\text{Li}_{7.06}\text{La}_3\text{Y}_{0.06}\text{Zr}_{1.94}\text{O}_{12}$ (Y-LLZO),在较低的烧结

温度下获得了与高温固相法制备的 Y-LLZO 相当的离子电导率。Imagawa 等^[44]采用化学共沉淀法合成了颗粒尺寸在 50 nm~100 nm 之间的 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ (Nb-LLZO), Nb-LLZO 由于一次颗粒尺寸较小, 可以在 1000 °C 和 1100 °C 的较低温度下烧结, 而高温固相法合成的 Nb-LLZO 由于一次粒子尺寸较大而不能在相同条件下烧结, 对化学共沉淀法制备的 Nb-LLZO 进行 1000 °C 烧结后, 其总离子电导率达 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

化学共沉淀法的工艺参数可以通过调整固态电解质的结构来优化其性能。例如: Yao 等^[45]采用化学共沉淀法制备 LATP, 研究了热处理温度和时间对 LATP 的影响, 制备过程见图 2(c), 研究表明, 在 800 °C 下保温 6 h 可得到纯净的 LATP 相, 900 °C 煅烧 6 h 的 LATP 在室温下具有 95.6% 的最高相对密度和 $2.19 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的最高离子电导率。雷蕾等^[46]系统研究了制备过程中烧结工艺、球磨、Al 元素掺杂及成型压力等参数对 LLZO 性能的影响, 研究表明, 干法球磨、750 MPa 冷压成型、1100 °C×6 h+1200 °C×20 h 两步烧结获得的 Al 掺杂 LLZO 具有 $1.52 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的最高离子电导率。此外, 原料选择也是化学共沉淀法获得良好性能固态电解质的关键因素之一, Kotobuki 等^[47]分别以 Li_3PO_4 和 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为原料制备了 LATP, 电化学性能测试结果表明, 与 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 相比, Li_3PO_4 制备的 LATP 具有更高的离子电导率, 其在 1050 °C 下烧结 6 h 后, 离子电导率达到 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

综上, 化学共沉淀法的优势在于制得的粉体粒径小, 这能显著降低后续的烧结温度和烧结时间, 从而降低成本, 元素掺杂常见于化学共沉淀法制备高性能固态电解质, 工艺参数的合理调控也是化学共沉淀法获得具有良好性能固态电解质的关键。

1.4 水热法

水热法是在密闭容器中, 以水溶液为介质, 通过加热创造一个高温高压的反应环境, 使在一般条件下难溶或不溶的物质溶解并重结晶。水热法制备固态电解质, 可以精确化学计量比配制样品, 制备的粉体材料具有粒径小、分布均匀、晶粒发育完整而且烧结活性高等优势。

在水热法中, 元素掺杂是一种比较常见的提高固态电解质性能的办法。Liang 等^[48]制备了 Ga 掺杂的 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP), 与未掺杂 Ga 的 LTP 相比, Ga-LTP 表现出更好的导电性, 当 Ga 加入量为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 样品的总离子电导率达到最

高 $2.1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 活化能达到最低 0.29 eV。He 等^[49]也制备了 Al 掺杂的 LTP, 研究表明, 在最佳取代水平下, 样品的离子电导率达到最高 $4.63 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 活化能达到最低 0.28 eV。

除了元素掺杂, 水热法结合其他制备技术, 也是获得具有良好性能固态电解质的策略。例如: Lu 等^[50]首先通过溶胶—凝胶法制备 LATP 前驱体, 然后将该前驱体与聚合物模板剂进行水热反应, 将得到的干粉粉碎后进行热处理去除聚合物模板剂后, 即可得到具有微孔结构的 LATP(p-LATP), 再将 p-LATP 与没有微孔结构的 LATP(d-LATP) 做成复合材料, 制备过程见图 2(d)。研究发现, 这种复合材料的总离子电导率高于纯 p-LATP 和纯 d-LATP 的总离子电导率。He 等^[51]采用水热—固相法制备了粉末结晶度高、形貌呈菱形、粒度分布均匀的 LATP, 这种 LATP 在后续烧结时能获得更好的烧结密度, 该团队通过优化预烧结温度和终烧温度, 得到了相对密度为 97.3%、离子电导率高达 $4.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 LATP。

随着水热法制备固态电解质的成熟, 溶剂热法也逐渐被应用于固态电解质的制备。溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的, 它与水热法不同之处在于所使用的溶剂为有机物而不是水。例如: 翟艳芳等^[52]首次通过溶剂热法制备了三维花瓣状 $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Al-LLZO), 研究表明, 将该形状的 Al-LLZO 加入 PEO 基聚合物固态电解质中得到的复合固态电解质在室温下的离子电导率为 $5.59 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而具有同样添加量的纳米颗粒状 Al-LLZO 的复合固态电解质的离子电导率仅为 $1.45 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这说明该三维花瓣状石榴石型电解质的优越性, 为其在固态锂电池中的应用打下了基础。

与溶胶—凝胶法和化学共沉淀法相比, 水热法最大优点是—般不需高温烧结即可直接得到结晶粉末, 避免了可能形成微粒硬团聚, 也省去了研磨及由此带来的杂质。但是, 水热法对设备依赖性比较强, 常常需要在高压反应釜中才能进行材料制备^[14], 这在一定程度上增加了制备成本。

2 薄膜固态电解质的制备方法

上述四种制备方法较为成熟, 其优缺点和所制部分无机固态电解质的离子电导率范围见表 2。由这些方法制备的固态电解质具有最高的离子电导率, 但是厚度较大, 不宜应用在柔性器件中, 并且与电极之间存在较高的接触阻抗, 从而阻碍

全固态电池整体的性能，而固态电解质薄膜凭借其微米级厚度能显著降低其与电极之间的接触阻抗，凭借良好的柔韧性可应用于柔性器件。近些

年来，有不少研究者对固态电解质薄膜的制备进行了研究，下面将主要介绍两种固态电解质薄膜的制备方法：流延法和磁控溅射法。

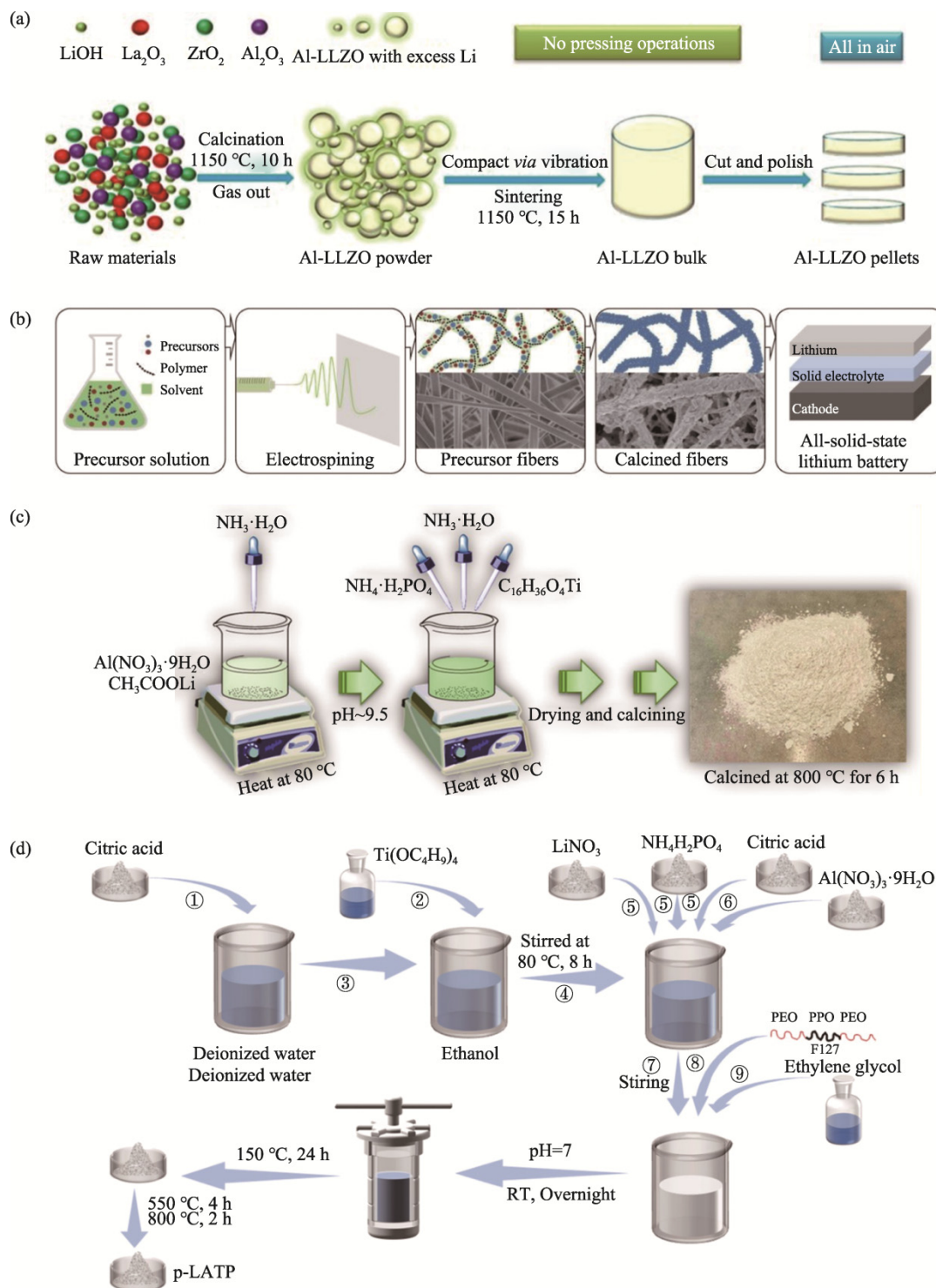


图 2 (a) 自固结法制备 Al-LLZO 的过程图^[25]; (b) 溶胶-凝胶法结合静电纺丝制备陶瓷纤维过程图^[36];

(c) 化学共沉淀法制备 LATP 过程图^[45]; (d) 水热法制备 p-LATP 过程图^[50]

Fig. 2 (a) Process diagram of preparing Al-LLZO by self-consolidation method^[25]. (b) Process diagram of preparation of ceramic fiber by sol-gel method combined with electrospinning^[36]. (c) Process diagram of preparation of LATP by chemical coprecipitation^[45]. (d) p-LATP process diagram prepared by hydrothermal method^[50]

表 2 传统无机固态电解质制备方法对比
Tab. 2 Comparison of preparation methods of traditional inorganic solid electrolytes

Preparation method	Advantage	Insufficient	Category	Room-temperature conductivity/(S·cm ⁻¹)
High temperature solid state method	Large output, easy to operate	Easy to introduce impurities, sintering temperature is high	Garnet	1.410×10 ⁻⁴ –7.200×10 ⁻⁴
Sol-gel method	The powder size is small and the sintering temperature is low	The preparation process is complicated and the yield is small	Garnet	8.830×10 ⁻⁵ –2.222×10 ⁻⁴
			NASICON	1.100×10 ⁻⁴ –9.440×10 ⁻⁴
Chemical coprecipitation method	The powder size is small and the quality of doping elements can be precisely controlled	The preparation process is complicated and the price of chemical reagents used is high	Garnet	1.000×10 ⁻⁴ –4.900×10 ⁻⁴
			NASICON	2.000×10 ⁻⁴ –5.870×10 ⁻⁴
Hydrothermal method	Precise stoichiometric ratio compared to the preparation of drugs	Strong dependence on equipment	NASICON	2.100×10 ⁻⁵ –4.800×10 ⁻⁴

2.1 流延法

流延法是一种能够获得高质量超薄片的制备方法。该方法先把粉料与有机塑化剂混合成料浆，料浆从容器流下，被刮刀刮压涂敷在基带上，经干燥固化后剥下，然后对生坯带作冲切、层合等处理，制成待烧结的毛坯成品。使用流延法制备固态电解质薄膜，具有工艺简单、产量大、厚度小等优点。

流延法制备的固态电解质薄膜厚度是传统方法难以达到的，固态电解质离子电导率的计算如式(1)：

$$\sigma = \frac{L}{S \cdot R} \quad (1)$$

式中： σ 为离子电导率， L 为固态电解质厚度， S 为固态电解质的有效面积， R 为被测样品的本体阻抗。可见固态电解质厚度对其离子电导率有显著影响。Jiang 等^[53]通过流延法制备了 25 μm 厚的 LLTO 薄膜，制备过程见图 3(a)。与冷压法制备的 LLTO 薄膜(>200 μm)相比，其总离子电导率从 $9.6 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高到 $2.0 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。虽然传统方法难以达到流延法制备的厚度，但是传统方法可以与流延法结合使用以获得良好性能。例如：朱宇豪等^[54]先使用溶胶—凝胶法制备超细 LATP，然后将其作为料浆通过流延法制备了 LATP 前驱体，该前驱体在 850 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后密度可以达到 $2.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，这种高致密度有利于提高固态电解质的稳定性，此外，当烧结温度在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时，LATP 的室温离子电导率达到了可观的 $2.19 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

流延法能够制备超薄膜的特点为设计多层结构固态电解质创造了条件。例如：Zhang 等^[55]通过多孔层和致密层顺序流延的方法制备了致密/多孔 LLZO 薄膜，由该双层薄膜组装成的 Li/致密/多孔 LLZO/LiFePO₄(LFP)全固态电池在 0.1 C 倍率下循环 30 次后可提供约 0.4 mAh cm⁻² 的稳定容

量。Hitz 等^[56]制备了具有多孔—致密—多孔三层结构的 LLZO 薄膜，致密中心层可在数百次循环中阻挡枝晶，多孔层作为电极支撑可将电池的机械强度提高 9 倍，基于三层结构的锂对称电池在室温下循环，与之前报道的文献结果相比，面积比电阻 (ASR)显著降低，电流密度显著提高。

流延浆料前驱体的成分及含量对固态电解质的性能至关重要。Schröckert 等^[57]探究了浆料前驱体中的分散剂、黏合剂与增塑剂对 LLTO 薄膜的影响，研究表明，2 wt.% 的分散剂浓度足以获得均匀的浆料悬浮液，黏合剂与增塑剂比例设定为 2 : 1、黏合剂和增塑剂总量为 15 wt.% 的浆料可流延出高质量的 LLTO 薄膜。Tron 等^[58]选用六种不同的黏结剂制备 Li₆PS₅Cl 薄膜，研究表明，单一黏结剂难以同时提高薄膜的机械和电化学性能，多种黏结剂共混物做流延浆料是平衡固态电解质薄膜机械和电化学性能的有效策略。

此外，流延法在钠离子电池固态电解质的制备上也取得一定进展。例如：Oh 等^[59]采用流延法制备了 NZSP 薄膜，研究表明，NZSP 的 ASR 和弯曲强度随着电解质薄膜厚度的增加而增加，55 μm 厚的 NZSP 的 ASR 为 $42.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，86 μm 厚的 NZSP 固态钠金属电池在 0.2 C 放电时表现出 $73 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \sim 78 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量。Naranjo-Balseca 等^[60]通过流延法制备了 Na_{3.16}Zr_{1.84}Y_{0.16}Si₂PO₁₂ 薄膜，研究表明，该薄膜具有非常好的机械性能以及室温下 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率。

综上，流延法能够制备超薄薄膜，这种特点在提高离子电导率的同时，也为制备具有多层结构、良好性能的固态电解质提供了条件，在固态电解质薄膜的制备方面具有广阔的应用前景，但需要注意的是，流延浆料前驱体中的成分和含量的选择对样品的性能存在较大影响。

2.2 磁控溅射法

制备固态电解质薄膜,除了流延法,另一种常见方法是磁控溅射法。磁控溅射法是一种物理沉积方式,具有工艺重复性好、适用范围广和膜基结合力强等优点,由磁控溅射制备的固态电解质薄膜具有致密度高、表面粗糙度低、沉积速率高和沉积面积大等优点。

磁控溅射的功率和气压对固态电解质薄膜的性能显著影响。程实等^[61]通过磁控溅射制备 LATP 薄膜时发现,随着溅射功率的升高, LATP 薄膜离子电导率随之升高;而随着溅射气压的升高, LATP 薄膜的离子电导率呈现出先上升后下降的趋势,当功率为 200 W、气压为 0.3 Pa 时,获得的 LATP 薄膜的离子电导率达到 $1.16 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的最高值。Zhang 等^[62]制备非晶 Li-Si-Ti-P-O (LSTP) 薄膜时发现,当溅射功率保持在 160 W 时,得到的 LSTP 薄膜颗粒排列致密均匀,具有 $4.12 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率和约 8 个数量级的高 $\sigma_{\text{ion}}/\sigma_{\text{ele}}$ 比。为了进一步提高样品性能, Tan 等^[63]对磁控溅射得到的 LLTO 薄膜进行热处理,与没有经过热处理的 LLTO 薄膜相比,离子电导率从 $1.22 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 $9.56 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

然而,对溅射薄膜的后续热处理往往会导致薄膜中 Li 的挥发,因此溅射时常常需要添加过量的 Li。Xiao 等^[64]制备 LiPON 时,使用富锂 $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_4$ 靶材代替普通的 Li_3PO_4 靶材,制备出锂补偿的

LiPON (Li-LiPON) 薄膜,其离子电导率提高到 $3.2 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Sastre 等^[65]利用 LLZO 和 Li_2O 靶材进行共溅射,制备了亚微米级的 LLZO 薄膜,制备过程见图 3(b),他们将溅射出的薄膜进行后续热处理和元素掺杂,研究发现, Ga 掺杂的 LLZO 薄膜在 700 °C 退火处理后的离子电导率为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

此外,与传统固态电解质制备方法相比,磁控溅射制备固态电解质薄膜的一大特点是可以将固态电解质薄膜和全固态电池的其他组成部分一起溅射制备。例如:吴勇民等^[66]采用磁控溅射直接溅射制备了正极集流体、正极材料、固态电解质薄膜、负极集流体等电池部分。磁控溅射的这种特点极大提高了全固态电池的制备效率。

综上,合理控制溅射参数是磁控溅射法获得良好性能固态电解质薄膜的重要策略之一,磁控溅射技术几乎能够直接制备整个全固态电池,并能够高效率、大批量地制备全固态电池,也预示着磁控溅射技术有着较好的产业化能力。此外,除了流延法和磁控溅射法,还有脉冲气相沉积法、电子束蒸镀法、原子层沉积法、溶胶-凝胶沉积法、溶液沉积法等薄膜制备技术在固态电解质的制备上也有所应用,详情见表 3。然而,与传统方法相比,磁控溅射所制固态电解质薄膜的离子电导率低三到五个量级^[67],如何提高固态电解质薄膜的离子电导率,依然是今后的研究重点。

表 3 其他无机固态电解质薄膜制备技术

Tab. 3 Preparation technologies of other inorganic solid electrolyte films

Film preparation method	Materials	Room-temperature conductivity/($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Refs.
Pulsed laser deposition	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2x}(\text{PO}_4)_3$	1.000×10^{-4}	[68]
	$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$	2.200×10^{-6}	[69]
	$\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	2.900×10^{-5}	[67]
Electron beam evaporation	$\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$	3.760×10^{-4}	[70]
	$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$	1.800×10^{-7}	[71]
Ion beam sputtering	LiPON	2.000×10^{-7}	[72]
	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	2.400×10^{-6}	[73]
Sol-gel deposition	$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$	8.000×10^{-6}	[74]
	$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$	4.420×10^{-5}	[75]
	$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	0.500×10^{-5}	[76]
Aerosol deposition	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	1.100×10^{-6}	[77]
	LiPON	$(1.450 \pm 3.000) \times 10^{-7}$	[78]
Atomic layer deposition	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	1.000×10^{-8}	[79]
	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	4.200×10^{-6}	[80]
CO_2 laser assisted chemical vapor deposition	$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	3.800×10^{-5}	[81]
	LiPON	2.950×10^{-7}	[82]
Metal-organic chemical vapor deposition	Li_3PO_4	5.000×10^{-8}	[83]
	$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$	1.000×10^{-8}	[84]
Solution deposition	$\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$	3.890×10^{-8}	[85]

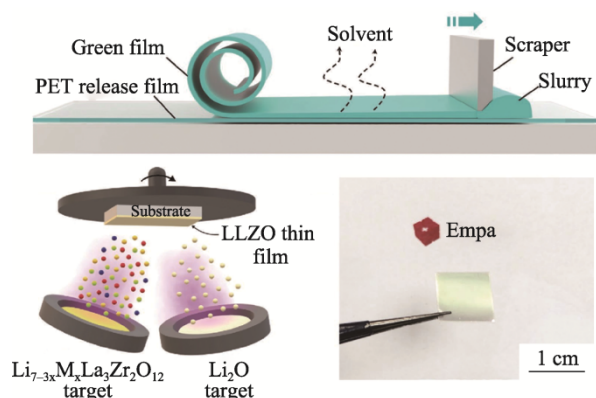
图 3 (a) 用流延法制备 LLTO 薄膜的过程图^[53];(b) 共溅射沉积过锂 LLZO 薄膜工艺过程图和 LLZO 涂层衬底经退火后的照片^[65]

Fig. 3 (a) Process diagram of LLTO film preparation by the casting method^[53]. (b) Process diagram of co-sputtering deposited LLZO film of lithium and photo of LLZO coated substrate after annealing^[65]

3 固态电解质的新型制备方法——3D 打印技术

对固态电解质传统制备技术和固态电解质薄膜制备技术的研究较为成熟,其制备固态电解质及全固态电池广泛应用于各种使用环境,为了进一步探索固态电解质的性能极限、拓展全固态电池的应用环境,有研究者开始将目光聚焦到 3D 打印技术。

3D 打印技术是快速成型技术的一种,又称增材制造技术,它是一种以数字模型文件为基础,

运用粉末状金属或塑料等可黏合材料,通过逐层打印的方式来构造物体的技术。相比传统方法制备的固态电解质,3D 打印制备的具有特殊结构的固态电解质展现出了良好的物理和电化学性能。

3D 打印技术的优势在于可以制备出具有特殊结构的固态电解质。例如:Mcowen 等^[86]制备了具有有序结构、高表面积 of LLZO,其中,栅栏状结构 LLZO 的制备过程见图 4(a)。通过这种制备技术,该团队获得了室温下体电导率为 $5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、Li 负极与 LLZO 之间的 ASR 为 $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的全固态电池。该团队还打印出如图 4(b)所示的 LLZO 特殊结构,这些特殊结构有效地提高了固态电解质的电化学性能。此外,3D 打印制备的固态电解质常常有着优异的性能。例如:Chen 等^[87]打印出具有复杂 3D 结构的固态电解质,包括六角形蜂窝、三角形和原木堆积正方形结构,这些结构可避免样品在干燥过程中产生裂纹和变形,从而获得机械稳定、功能齐全的烧结件。

无机固态电解质脆性大,通过 3D 打印技术结合聚合物材料,能较为有效地降低脆性、减缓与电极的界面高阻抗。例如:Zekoll 等^[88]先打印出具有三维结构的聚合物模板,之后,将 LAGP 填充至模板空隙,再进行焙烧去除聚合物,从而获得具有三维结构的 LAGP,并在其空隙中填充聚合物,从而创建了聚合物—陶瓷混合固态电解质。研究表明,LAGP 具有良好的导电性,且聚合物改善了 LAGP 的机械性能,LAGP-环氧聚合物

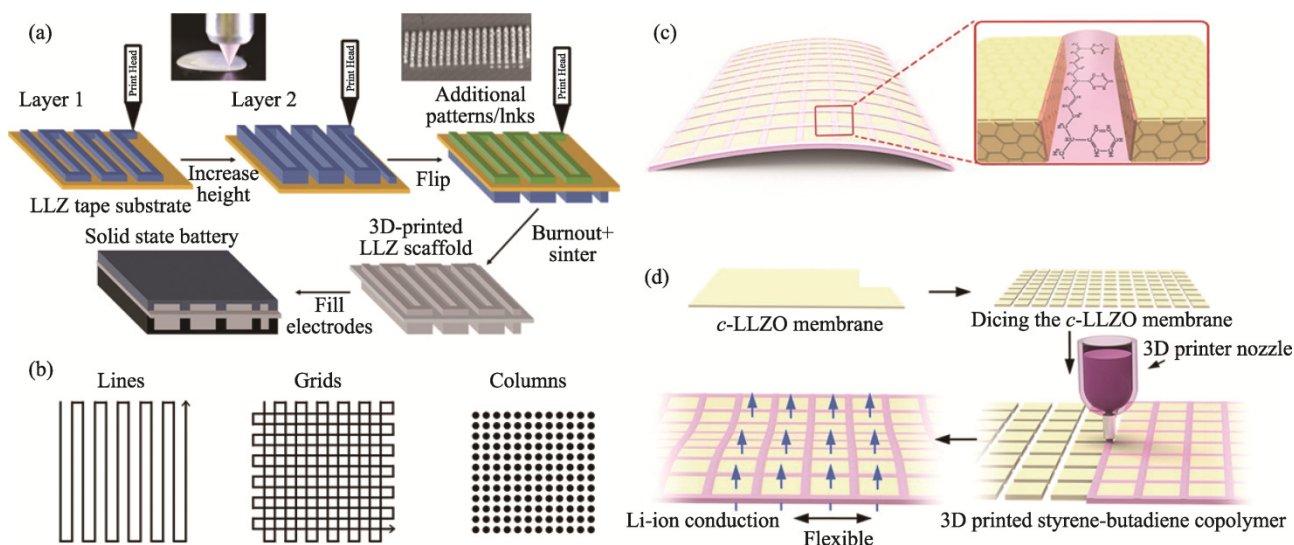
图 4 (a) 3D 打印栅栏状结构 LLZO 的工艺过程图^[86];(b) 3D 打印出的具有特殊结构的 LLZO 示意图^[86];(c) 采用 SBC 将 Ta-LLZO 连接在一起的微观示意图^[89];(d) 制造混合固态电解质的一般流程^[89]

Fig. 4 (a) 3D printing process diagram of LLZO palisade structure^[86]. (b) LLZO diagram with special structure produced by using 3D printing^[86]. (c) A microscopic diagram of connecting Ta-LLZO with SBC^[89]. (d) General process for manufacturing mixed solid electrolytes^[89]

电解质的机械性能显示出高达 28% 的压缩破坏应变和 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率。Xie 等^[89]制备了苯乙烯—丁二烯共聚物(SBC)“灌浆”连接 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (Ta-LLZO)“瓷砖”的混合固态电解质,“瓷砖”能作为锂离子快速传输的通道,“灌浆”可以减少传递到固态电解质上的应力,这种电解质具有良好的柔韧性,可以很容易地弯曲而不会断裂,为未来印刷柔性固态电解质提供了新的方案,其制备流程见图 4(c)~(d)。

与传统固态电解质制备方法相比,3D 打印技术的一大优势是对固态电解质结构设计具有灵活性,这一优势可以提高无机固态电解质的物理性能和电化学性能,并且降低固态电解质和电极之间的阻抗。此外,3D 打印技术可以很好地结合无机固态电解质和聚合物,从而降低无机固态电解质的高脆性。总之,3D 打印技术是一种很有前景的固态电解质制备方法。

4 结语和展望

固态电解质是解决锂离子电池安全问题的有效方案之一,相比于聚合物固态电解质,无机固态电解质具有更好的离子导电率和抑制锂枝晶的能力。除了材料本身的性质决定,制备方法是影响无机固态电解质性能的关键因素之一,通过分析比较七种无机固态电解质的制备方法,以期无机固态电解质的制备提供新思路。

高温固相法、溶胶—凝胶法、化学共沉淀法、水热法是制备无机固态电解质的传统方法,由这些方法制备的无机固态电解质具有最高的离子电导率,但是存在厚度较大,脆性较高的问题。流延法和磁控溅射法制备的无机固态电解质薄膜能弥补传统方法的不足,但其离子电导率相比于传统方法要低几个数量级。3D 打印技术能够打破传统和薄膜固态电解质的局限,制备出具有特殊结构的无机固态电解质,使得其物理和化学性能得到改善,是很有潜力的一种无机固态电解质制备技术。未来无机固态电解质制备应注意以下几点:

(1) 无机固态电解质和电极之间的高接触阻抗是限制全固态电池难以向高能量密度发展的关键原因之一,从制备工艺角度降低无机固态电解质和电极之间的高接触阻抗,是今后重点研究的方向之一。

(2) 3D 打印制备的固态电解质有着良好的性能和广泛的应用场景,但是其制备成本要高于传统的制备方法,难以实现量产。如何降低 3D 打

印技术的制备成本,是广大研究者们需要重点考虑的。

(3) 锂资源在地球中较少的储量始终是不可忽视的问题,有望取代锂离子电池的钠离子电池在近些年中已引起人们的广泛关注,但钠离子电池固态电解质的研究还较少,这方面应该引起更多研究者的重视。

参考文献:

- [1] CHEN T, OUYANG B X, FAN X W, et al. Oxide cathodes for sodium-ion batteries: Designs, challenges, and perspectives [J]. Carbon Energy, 2022, 4(2): 170–199.
- [2] DING Y L, CANO Z P, YU A P, et al. Automotive Li-ion batteries: Current status and future perspectives [J]. Electrochemical Energy Reviews, 2019, 2(1): 1–28.
- [3] SLATER P R. Fast ion conductors [J]. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001: 2848–2854.
- [4] ALEKSANDROV D S, POPOVICH A A, QINGSHENG W, et al. Synthesis of tetragonal solid-state electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 30: 587–591.
- [5] 曹文卓, 李泉, 王胜彬, 等. 金属锂在固态电池中的沉积机理、策略及表征[J]. 物理学报, 2020, 69(22): 113–126.
- [6] CAO W Z, LI Q, WANG S B, et al. Acta Physica Sinica, 2020, 69(22): 113–126.
- [7] GWON H, HONG J, KIM H, et al. Recent progress on flexible lithium rechargeable batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(2): 538–551.
- [8] ZHANG S S, ERVIN M H, XU K, et al. Microporous poly(acrylonitrile-methyl methacrylate) membrane as a separator of rechargeable lithium battery [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(20): 3339–3345.
- [9] ZHAO S, JIANG W, ZHU X, et al. Understanding the synthesis of inorganic solid-state electrolytes for Li ion batteries: Features and progress [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2022, 33: e00491.
- [10] WANG Z X, JIANG Y, WU J, et al. Reaction mechanism of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ system in acetonitrile based on wet chemical synthesis of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ solid electrolyte [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124706.
- [11] ZHAO C Z, ZHANG X Q, CHENG X B, et al. An anion-immobilized composite electrolyte for dendrite-free lithium metal anodes [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2017, 114(42): 11069–11074.
- [12] MANTHIRAM A, YU X, WANG S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(4): 1–16.
- [13] LI Y, CHEN X, DOLOCAN A, et al. Garnet electrolyte with an ultralow interfacial resistance for Li-metal batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(20): 6448–6455.
- [14] HAMON Y, DOUARD A, SABARY F, et al. Influence of

- sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(3/4): 257–261.
- [14] 宋健. 石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固态电解质的制备及结构性能的研究[D]. 华中科技大学, 2020.
- [15] GEIGER C A, 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*, 2010, 50(3): 1089–1097.
- [16] 吕晓娟, 吴亚楠, 孟繁丽, 等. 石榴石型无机固态锂离子电解质的研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2019, 40(2): 148–152.
- LYU X J, WU Y N, MENG F L, et al. *Journal of Ceramics* 2019, 40(2): 148–152.
- [17] ZHUANG L B, HUANG X, LU Y, et al. Phase transformation and grain-boundary segregation in Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16): 22768–22775.
- [18] SHAO C, YU Z, LIU H, et al. Enhanced ionic conductivity of titanium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 225: 345–349.
- [19] MEESALA Y, LIAO Y K, JENA A, et al. An efficient multi-doping strategy to enhance Li-ion conductivity in the garnet-type solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(14): 8589–8601.
- [20] DOBRETsov E A, MATEYSHINA Y G, UVAROV N F. Influence of lithium oxide excess and alumina on grain boundary resistance of $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ solid electrolyte [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 299: 55–59.
- [21] MURUGAN R, RAMAKUMAR S, JANANI N. High conductive yttrium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnet [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(12): 1373–1375.
- [22] WAGNER R, RETTENWANDER D, REDHAMMER G J, et al. Synthesis, crystal structure, and stability of cubic $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_{12}$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(23): 12211–12219.
- [23] WAGNER R, REDHAMMER G J, 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 $I\bar{4}3d$ structure [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(16): 5943–5951.
- [24] DERMENCI K B, BULUÇ A F, TURAN S. The effect of limonite addition on the performance of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17): 21401–21408.
- [25] ZHAO P C, CAO G P, JIN Z Q, et al. Self-consolidation mechanism and its application in the preparation of Al-doped cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Materials & Design*, 2018, 139: 65–71.
- [26] 孙振豪, 杨晓峰, 陈志萍, 等. 锂盐及制备工艺对固态电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 成相的影响研究 [J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(1): 168–174.
- SUN Z H, YANG X F, CHEN Z P, et al. *Chemical Research and Application*, 2021, 33(1): 168–174.
- [27] 刘阳. LLZO 全固态电池的制备与界面改性[D]. 哈尔滨工业大学, 2020.
- [28] STENINA I, PYRKOVA A, YAROSLAVTSEV A. NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{2-x-y}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes: Effect of Al, Zr co-doping and synthesis method [J]. *Batteries*, 2023, 9(1): 59.
- [29] KIM M, KIM G, LEE H. Tri-doping of sol-gel synthesized garnet-type oxide solid-state electrolyte [J]. *Micromachines*, 2021, 12(2): 134.
- [30] 杨程响, 石斌, 王振, 等. 改进型溶胶—凝胶法掺杂改性 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ [J]. *电池*, 2021, 51(1): 26–28.
- YANG C X, SHI B, WNAG Z, et al. *Battery Bimonthly*, 2021, 51(1): 26–28.
- [31] LU Y, ALONSO J A, YI Q, et al. A high-performance monolithic solid-state sodium battery with Ca^{2+} doped $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ electrolyte [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(28): 1901205.
- [32] 史茂雷, 刘磊, 田芳慧, 等. 无锂助熔剂 B_2O_3 对 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 固体电解质离子电导率的影响[J]. *物理学报*, 2017, 66(20): 254–260.
- SHI M L, LIU L, TIAN F H, et al. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(20): 254–260.
- [33] KWATEK K, ŚLUBOWSKA W, TRÉBOSC J, et al. Structural and electrical properties of ceramic Li-ion conductors based on $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3\text{-LiF}$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(1): 85–93.
- [34] DAI L J, WANG J, SHI Z Y, et al. Influence of LiBF_4 sintering aid on the microstructure and conductivity of LATP solid electrolyte [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(8): 11662–11667.
- [35] LI J H, LIU Z Q, MA W, et al. Low-temperature synthesis of cubic phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ via sol-gel and ball milling induced phase transition [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 189–196.
- [36] LA MONACA A, PAOLELLA A, GUERFI A, et al. Electrospun ceramic nanofibers as 1D solid electrolytes for lithium batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 104: 106483.
- [37] YANG T, ZHENG J, CHENG Q, et al. Composite polymer electrolytes with $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-type nanowires as ceramic fillers: mechanism of conductivity enhancement and role of doping and morphology [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(26): 21773–21780.
- [38] KLEIN L, APARICIO M, DAMAY F. Sol-gel processing for battery and fuel cell applications [M]//KLEIN L, APARICIO M, Jitianu A. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*. Berlin: Springer International Publishing, 2018.
- [39] HAMAO N, AKIMOTO J. Synthesis of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by coprecipitation method [J]. *Chemistry Letters*, 2015, 44(7): 970–972.
- [40] DHOBLE S J, KALYANI N T, VENGADAESVARAN B, et al. *Energy Materials: Fundamentals to Applications* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2021.
- [41] JI F J, XIAO S Y, CHENG J, et al. Low-cost and facile synthesis of LAGP solid state electrolyte via a co-precipitation method [J]. *Applied Physics Letters*, 2022, 121(2): 023904.
- [42] MANN M, KÜPERS M, HÄUSCHEN G, et al. Evaluation of scalable synthesis methods for aluminum-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes [J]. *Materials*, 2021, 14(22): 6809.
- [43] KOISHI M, KOTOBUKI M. Preparation of Y-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by co-precipitation method [J]. *Ionics*, 2022, 28(5): 2065–2072.

- [44] IMAGAWA H, OHTA S, KIHIRA Y, et al. Garnet-type $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ synthesized by coprecipitation method and its lithium ion conductivity [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 609–612.
- [45] YAO Z, ZHU K, ZHANG J, et al. Co-precipitation synthesis and electrochemical properties of NASICON-type $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32: 24834–24844.
- [46] 雷蕾, 高鹏, 冯娜娜, 等. 钴酸锂固态电解质合成过程多因素影响[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(5): 1625–1635.
- LEI L, GAO P, FENG N N, et al. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(5): 1625–1635.
- [47] KOTOBUKI M, KOISHI M. Effect of Li salts on the properties of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes prepared by the co-precipitation method [J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2019, 7(4): 426–433.
- [48] LIANG Y, PENG C, KAMIKE Y, et al. Gallium doped NASICON type $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ thin-film grown on graphite anode as solid electrolyte for all solid state lithium batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 1147–1155.
- [49] HE S N, XU Y. L Hydrothermal-assisted solid-state reaction synthesis of high ionic conductivity $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ceramic solid electrolytes: the effect of Al^{3+} doping content [J]. *Solid State Ionics*, 2019, 343: 115078.
- [50] LU X J, HAI J K, ZHANG F, et al. Preparation and infiltration of NASICON-type solid electrolytes with microporous channels [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(2): 2203–2211.
- [51] HE S N, XU Y L, ZHANG B F, et al. Unique rhombus-like precursor for synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte with high ionic conductivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 483–491.
- [52] 翟艳芳, 杨冠明, 侯望墅, 等. 溶剂热法合成三维花瓣状石榴石型固态电解质及其在固态聚合物电解质中的应用[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(3): 905–913.
- ZHAI Y F, YANG G M, HOU W S, et al. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(3): 905–913.
- [53] JIANG Z Y, WANG S Q, CHEN X Z, et al. Tape-casting $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ ceramic electrolyte films permit high energy density of lithium-metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 32(6): 1906221.
- [54] 朱宇豪, 王珩, 郑春满. 流延法制备高致密固态电解质 LATP 的研究[J]. *广州化工*, 2016, 44(15): 58–61.
- ZHU Y H, WANG H, ZHENG C M. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(15): 58–61.
- [55] ZHANG H, OKUR F, CANCELLIERI C, et al. Bilayer dense-porous $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ membranes for high-performance Li-garnet solid-state batteries [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(8): 2205821.
- [56] HITZ G T, MCOWEN D W, ZHANG L, et al. High-rate lithium cycling in a scalable trilayer Li-garnet-electrolyte architecture [J]. *Materials Today*, 2019, 22: 50–57.
- [57] SCHRÖCKERT F, SCHIFFMANN N, BUCHARSKY E C, et al. Tape casted thin films of solid electrolyte lithium-lanthanum-titanate [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 328: 25–29.
- [58] TRON A, HAMID R, ZHANG N, et al. Film processing of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ electrolyte using different binders and their combinations [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 66: 107480.
- [59] OH J A S, XU X, ZENG Z, et al. Thin NASICON electrolyte to realize high energy density solid-state sodium metal battery [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(6): e12472.
- [60] NARANJO-BALSECA J M, MARTÍNEZ-CISNEROS C S, PANDIT B, et al. High performance NASICON ceramic electrolytes produced by tape-casting and low temperature hot-pressing: Towards sustainable all-solid-state sodium batteries operating at room temperature [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(11): 4826–4836.
- [61] 程实, 汪建元, 徐剑芳, 等. 固态电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 薄膜的溅射制备及其性能研究 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2022, 61(5): 800–807.
- CHENG S, WANG J Y, XU J F, et al. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2022, 61(5): 800–807.
- [62] ZHANG X Y, ZHAO Y Y, LING Q, et al. Study on preparation of LSTP thin film electrolyte by RF magnetron sputtering and electrical properties [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 31(1): 542–547.
- [63] TAN F H, AN H, LI N, et al. A study on $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ solid electrolyte with high ionic conductivity and its application in flexible all-solid-state batteries [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(26): 11518–11524.
- [64] XIAO D L, TONG J, FENG Y, et al. Improved performance of all-solid-state lithium batteries using LiPON electrolyte prepared with Li-rich sputtering target [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 324: 202–206.
- [65] SASTRE J, PRIEBE A, DÖBELI M, et al. Lithium garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte for all-solid-state batteries: Closing the gap between bulk and thin film Li-ion conductivities [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(17): 2000425.
- [66] 吴勇民, 田文生, 周罗增, 等. 全固态薄膜锂电池的制备与电化学性能表征[J]. *电源技术*, 2020, 44(1): 4–8.
- WU Y M, TIAN W S, ZHOU L Z, et al. *Chinese Journal of Power Sources*, 2020, 44(1): 4–8.
- [67] PFENNIGER R, STRUZIK M, GARBAYO I, et al. A low ride on processing temperature for fast lithium conduction in garnet solid-state battery films [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(6): 475–483.
- [68] SILLER V, MORATA A, EROLES M N, et al. High performance LATP thin film electrolytes for all-solid-state microbattery applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(33): 17760–17769.
- [69] AGUESSE F, RODDATIS V, ROQUETA J, et al. Microstructure and ionic conductivity of LLTO thin films: Influence of different substrates and excess lithium in the target [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 272: 1–8.
- [70] KIM S, HIRAYAMA M, CHO W, et al. Low temperature synthesis and ionic conductivity of the epitaxial $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ film electrolyte [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(6): 1044–1049.
- [71] LI C L, ZHANG B, FU Z W. Physical and electrochemical

- characterization of amorphous lithium lanthanum titanate solid electrolyte thin-film fabricated by e-beam evaporation [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1886–1892.
- [72] NOWAK S, BERKEMEIER F, SCHMITZ G. Ultra-thin LiPON films—fundamental properties and application in solid state thin film model batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 144–150.
- [73] TADANAGA K, EGAWA H, HAYASHI A, et al. Preparation of lithium ion conductive Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ thin films by a sol-gel process [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 844–847.
- [74] ZHENG Z F, SONG S D, WANG Y. Sol-gel-processed amorphous lithium ion electrolyte thin films: structural evolution, theoretical considerations, and ion transport processes [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 287: 60–70.
- [75] TERANISHI T, ISHII Y, HAYASHI H, et al. Lithium ion conductivity of oriented $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ solid electrolyte films prepared by a sol-gel process [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 284: 1–6.
- [76] INADA R, ISHIDA K I, TOJO M, et al. Properties of aerosol deposited NASICON-type $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte thin films [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 11136–11142.
- [77] POPOVICI D, NAGAI H, FUJISHIMA S, et al. Preparation of lithium aluminum titanium phosphate electrolytes thick films by aerosol deposition method [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(11): 3847–3850.
- [78] KOZEN A C, PEARSE A J, LIN C F, et al. Atomic layer deposition of the solid electrolyte LiPON [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(15): 5324–5331.
- [79] KAZYAK E, CHEN K H, WOOD K N, et al. Atomic layer deposition of the solid electrolyte garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(8): 3785–3792.
- [80] LOHO C, DJENADIC R, BRUNS M, et al. Garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte thin films grown by CO_2 -laser assisted CVD for all-solid-state batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 164(1): A6131–A6139.
- [81] LOHO C, DJENADIC R, MUNDT P, et al. On processing-structure-property relations and high ionic conductivity in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte thin films grown by CO_2 -laser assisted CVD [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 313: 32–44.
- [82] KIM H T, MUN T, PARK C, et al. Characteristics of lithium phosphorous oxynitride thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition technique [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 641–645.
- [83] VU T V, PARK C. Conformal deposition of lithium phosphate thin film electrolytes for 3D solid state batteries by MOCVD [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 313: 14–21.
- [84] LIN X, WANG H Q, DU H W, et al. Growth of lithium lanthanum titanate nanosheets and their application in lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(2): 1486–1492.
- [85] VAN DEN HAM E J, PEYS N, DE DOBBELAERE C, et al. Amorphous and perovskite $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ (thin) films via chemical solution deposition: solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, 73(3): 536–543.
- [86] MCOWEN D W, XU S, GONG Y, et al. 3D-printing electrolytes for solid-state batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(18): 1707132.
- [87] CHEN B, WILLENBACHER N. High-precision direct ink writing of $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(16): 7491–7500.
- [88] ZEKOLL S, MARRINER-EDWARDS C, HEKSELMAN A K O, et al. Hybrid electrolytes with 3D bicontinuous ordered ceramic and polymer microchannels for all-solid-state batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(1): 185–201.
- [89] XIE H, BAO Y H, CHENG J, et al. Flexible garnet solid-state electrolyte membranes enabled by tile-and-grout design [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(11): 2668–2674.

(编辑 王三海)