

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2021.01.012

Sn 掺杂石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固态电解质的制备

吕晓娟, 李 静, 张 冯, 王 蕊

(华北电力大学(保定) 环境科学与工程系, 河北 保定 071000)

摘 要: 锂离子电池中的液态电解质存在易燃、易爆等问题, 固态电解质因具有较高安全性和稳定性成为潜在的替代品。在众多无机固态锂离子电解质中, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 电解质材料的晶粒电导率和晶界电导率相当, 在提高电导率和稳定性等方面具有很大的发展前景。为了进一步提高该材料的导电性, 采用固相法将 SnO_2 掺杂到 LLZO 中, 通过 XRD、交流阻抗和离子活化能等测试研究了不同掺杂量对 LLZO 电导率的影响。未掺杂的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的离子电导率为 2.58×10^{-6} S/cm, 由于 Sn^{4+} 的掺杂稳定了 LLZO 的立方相, 随着 Sn^{4+} 掺杂量增加到 0.3 时, 即 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$, 其离子电导率达到了 2.52×10^{-5} S/cm, 使 LLZO 材料的电导率提高了一个数量级。

关键词: 锂离子导体; 石榴石型; 固态电解质; 离子电导率; 掺杂

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2021)01-0102-06

Preparation of Sn-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet Solid Electrolyte

LV Xiaojuan, LI Jing, ZHANG Feng, WANG Rui

(Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University (Baoding),
Baoding 071000, Hebei, China)

Abstract: The liquid electrolytes in lithium ion batteries have serious problems, such as high flammability and possible explosion. Solid electrolytes are potential replacements for the liquid electrolytes, due to their high safety and stability. Among various inorganic solid lithium ion electrolytes, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) based electrolyte possesses bulk conductivity and grain boundary conductivity comparable with those of the liquid electrolytes, thus having great prospects in terms of improving conductivity and stability. In order to further improve its conductivity, LLZO was doped with SnO_2 through the conventional ceramic processing. The LLZO samples were characterized by using XRD and AC impedance, while the ion activation energy was derived. The ionic conductivity of pure $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ is 2.58×10^{-6} S/cm. The doping with Sn^{4+} stabilized the cubic phase of LLZO. The sample ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$) with 0.3 Sn^{4+} had an ionic conductivity of 2.52×10^{-5} S/cm, which is higher than that of pure LLZO by about one order of magnitude.

Key words: Lithium ionic conductor; garnet; all solid electrolyte; ionic conductivity; doping

0 引 言

随着化石资源的逐渐减少以及环境加剧恶化, 如何有效利用再生能源的问题逐渐成为人们关注的焦点。大量研究者深入研究锂电池, 以满足能源需求及减轻对环境的影响。锂离子电池由于其结构特性, 使其相比传统的二次电池具有比能量高、无记忆效应、工作电压高等特点, 从而

广泛适用于各种应用, 比如便携式电子设备、机动车甚至固定式蓄电池^[1-5]。当前市场上流通的锂电池采用的是液态电解质, 其易燃且易于泄漏, 存在潜在的安全隐患, 但是完全不燃的无机固态电解质, 则能从根本上保证锂离子电池的安全性。无机固态电解质具有良好的安全性能和综合稳定性能, 是一种安全、高效的可靠性材料, 是一种很有前途的替代品^[6-8]。目前研究的无机固态电

收稿日期: 2020-11-09。

修订日期: 2020-12-09。

基金项目: 河北省自然科学基金面上项目(E2018502014); 中央高校基本科研业务费面上项目(2017MS138)。

通信联系人: 吕晓娟(1977-), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2020-11-09.

Revised date: 2020-12-09.

Correspondent author: LV Xiaojuan (1977-), Female, Ph.D., Associate professor.

E-mail: xiaojuanlv@hotmail.com

质包括氧化物、硫化物、氮化物和氢化物,其中,氧化物固态电解质按照物质结构可以分为晶态和玻璃态(非晶态)两类氧化物。晶态电解质主要包括 NASICON 型、LISICON 型、钙钛矿型以及石榴石型等;玻璃态电解质包括反钙钛矿型固态电解质和 LiPON 薄膜固态电解质,其中,晶态氧化物固态电解质化学稳定性高,它们对湿气和空气较玻璃态氧化物更稳定,整体表现出良好的性能,有利于全固态电池的规模化生产^[9-11]。多晶材料由多个晶粒和晶界组成,因此,锂离子在多晶材料中的迁移是通过多个晶粒和晶界来完成的。对于多晶锂离子导体来说,晶界电阻通常比晶粒高至少一个数量级,尽管钙钛矿型 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3+x}\text{TiO}_3$ 的晶粒电导率能够达到 10^{-3} S/cm,与有机液体电解质相当,较大的晶界电阻降低了其导电性能,总电导率仍旧比较低^[12]。Murugan^[13]等人报道的石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的晶界电导率与晶粒电导率处于同一数量级,引起了人们的注意。

与一些其他多晶氧化物相比,石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (简称 LLZO)表现出更好的整体性能。首先,由于其高的晶界导电性, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的总电导率(大约 10^{-4} S/cm)高于大多数多晶氧化物;其次,石榴石型 LLZO 具有更宽的电化学稳定窗口(~ 6 V)^[14]。石榴石型 LLZO 具有两种晶型,立方相在高温下稳定且总电导率为 10^{-4} S/cm;四方相在低温下稳定且总电导率为 10^{-6} S/cm。因此,为了获得良好的总电导率,必须将 LLZO 稳定在立方相^[15]。为了稳定立方结构和进一步提高总电导率,可以使用多种元素,包括 Y、Sb、Cr、Ta、Nb、Al、Ga、W、Gd 等来掺杂 LLZO。2011 年, Murugan 等人^[16]利用烧结剂 Y_2O_3 来提高 LLZO 电导率,实验结果表明,少量的三价 Y 部分取代四价 Zr 确实可以提高 LLZO 的晶粒电导率和总电导率,25 °C 下总电导率高达 8.10×10^{-4} S/cm。少量 Y 的存在有助于在较低温度下、相对短的烧结时间内获得良好的烧结性能,这有助于提高整体导电性。2013 年, Ramakumar 等人^[17]将 Sb^{3+} 掺杂到 LLZO 中, $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_{12}$ 在 30 °C 下总电导率为 7.7×10^{-4} S/cm。2014 年, Song 等人^[18]将 Cr^{3+} 掺杂到 LLZO 中,实验结果表明, Cr^{3+} 部分取代 Zr^{4+} 可以稳定立方石榴石结构并提高离子电导率,27 °C 下总电导率是 5.2×10^{-4} S/cm,比纯 LLZO 高出了 2 倍多。2014 年, Huang 等人^[19]将 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 掺杂到 LLZO 中,实验结果显示,纯 LLZO 在 25 °C 下的

电导率是 1.11×10^{-4} S/cm,掺杂 Ta_2O_5 后的总电导率可以达到 3.11×10^{-4} S/cm,掺杂 Nb_2O_5 后的总电导率甚至高达 3.81×10^{-4} S/cm。2015 年, Li 等人^[20]认为 W^{6+} 取代 Zr^{4+} 可能导致 LLZWO 中有更多的 Li 空位,从而增强离子电导率。结果显示,通过掺杂 WO_3 后, LLZO 的总离子电导率可达 6.6×10^{-4} S/cm,但他们制备的纯 LLZO 的电导率仅为 1.7×10^{-5} S/cm,从而表明 W 取代 Zr 对于稳定 LLZO 的立方晶相是有效的。同时, W^{6+} 在晶界中的溶解可促进烧结过程中低熔点相的形成,这有助于排出晶粒之间的残留孔,从而降低晶界电阻。2016 年, Rettenwander 等人^[21]制备出 Al 和 Ga 共掺杂的 LLZO,其最高总电导率为 1.32×10^{-3} S/cm,这与有机液体电解质的电导率相当。他们认为掺杂 Ga 取代 Li 降低了锂含量并增加了锂空位浓度,从而提高了总电导率并同时稳定了立方结构。2018 年, Song 等人^[22]将 Gd^{3+} 在 Zr^{4+} 位点掺杂 LLZO,这样可以使过量的锂占据八面体位点,从而促进锂离子传输并增加离子电导率。结果显示, $\text{Li}_{7.2}\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{12}$ 总电导率可以达到 2.3×10^{-4} S/cm,比纯 LLZO 的总电导率高了将近 2 倍。2018 年, Gai 等人^[23]采用 Nb 和 Y 同时掺杂 Zr 位,认为 Y^{3+} 的直径较大可能有利于 Li^{+} 的扩散,同时可以补偿由 Nb^{5+} 的引入引起的 Li 损失,所制备的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{ZrNb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{12}$ 在 30 °C 下总电导率可达 8.29×10^{-4} S/cm。

截至目前,所报道的掺杂元素大多为高价元素(Nb, Ta)或低价元素(Al, Ga, Sb, Gd),但在 Zr 位点上掺杂相同价态的元素尚未被广泛研究。因此,本文选择与 Zr^{4+} 同样价态的 Sn^{4+} 来掺杂 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, Percival 等人^[24]认为 Sn^{4+} 的离子半径(0.69 Å)接近 Zr^{4+} 的离子半径(0.72 Å),所以采用相似离子半径的元素取代 Zr^{4+} 不会导致晶体结构的严重变形。查等人^[25]做了 Zr 位掺杂元素离子半径与掺杂后最高离子电导率关系的分析,结果显示离子半径在 0.5 Å - 0.7 Å 之间对 LLZO 电化学性能改善最为明显。本文制备了 Sn^{4+} 掺杂的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12})$,并研究了它们的结构和离子电导率。

1 实 验

1.1 试 剂

原料 Li_2CO_3 (阿拉丁, >99.9%)、 La_2O_3 (阿拉丁, >99.9%)、 ZrO_2 (阿拉丁, >99.9%)和 SnO_2 (阿

拉丁, >99.9%)用于制备石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6$)。

1.2 制备方法

首先,按化学计量比称量 Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 和 SnO_2 粉末并进行充分研磨混合,注意需要额外添加 10 wt.% Li_2CO_3 用来补偿随后热处理阶段的锂损失。将混合粉末放入箱式马弗炉中在 850 °C 煅烧 4 h,其加热/冷却速率均为 5 °C/min。将煅烧的粉末在研钵中充分研磨后,采用压片机在 10 MPa 的压力下将其压成直径为 15 mm 的硬币形陶瓷片。将硬币形陶瓷片放入管式炉中进行烧结,烧结温度为 1230 °C,保温时间为 6 h,其加热/冷却速率也均为 5 °C/min。

1.3 表征方法

将烧结后的硬币形陶瓷片两面均匀涂覆银浆以便进行电性能测试。在室温下采用 Princeton Versasta3 电化学工作站(在 0.1 HZ- 10^6 HZ 的频率范围内)进行电化学阻抗测试,用来计算材料的电导率;再测量不同温度下(25 °C-125 °C)材料的电化学阻抗,用来确定其活化能。利用 X 射线衍射分析仪(XRD, TongDa TD-3500)来获得所制备材料的成分信息和晶体结构等,XRD 的射线源是 Cu 靶,步长为 0.02 °,扫描范围为 10 °-75 °。扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F)用于观察样品的微观结构。

电导率的计算公式如式(1):

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi D^2} \quad (1)$$

式中, h 为样品厚度(cm); R 为电阻(Ω); D 为样品直径(cm); σ 为电导率(S/cm);

根据阿伦尼乌斯方程,见式(2)和式(3):

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (2)$$

$$E'_a = E_a / 1.6 \times 10^{-19} \quad (3)$$

式中, σ 为总电导率(S/cm); A 为指前常数; T 为温度(K); E_a 为活化能(J/mol); k 为玻尔兹曼常数, 1.38×10^{-23} J/K; E'_a 为活化能(eV);

2 结果与讨论

2.1 样品 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 的离子电导率

由图 1 可知,随着 Sn^{4+} 掺杂量的增加,LLZO 的总电导率总体呈现先增加后减小的趋势,在 $x=0.3$ 时总电导率最高。未掺杂的 LLZO 的总电导率为 2.58×10^{-6} S/cm,当 Sn^{4+} 掺杂量为 0.3 时,总

的离子电导率达到了 2.52×10^{-5} S/cm,增加了一个数量级之多。总电导率升高的原因一方面可能是 Sn^{4+} 的加入将 LLZO 稳定在电导率较高的立方相(立方相的 LLZO 总电导率为 10^{-4} S/cm),另一方面是提高了材料的密度。

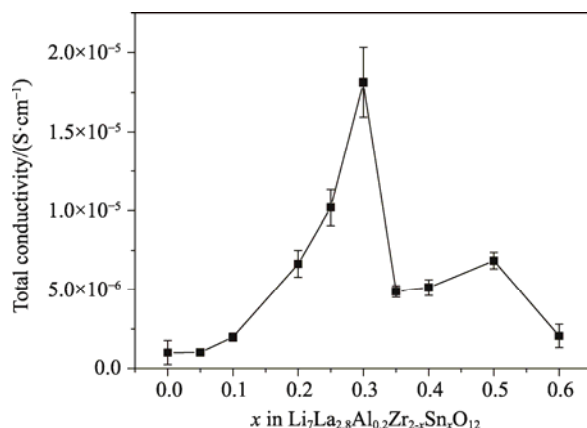


图 1 室温下 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 体系($0 \leq x \leq 0.6$)总电导率的变化趋势

Fig. 1 Total conductivity of the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ system ($0 \leq x \leq 0.6$) at room temperature

2.2 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 电解质的密度

在硬币形陶瓷片烧结后,进行测量,在室温下采用分析天平(FA2004)测得陶瓷片质量 m (g);游标卡尺测其直径和厚度,计算其密度。

体积的计算公式如式(4):

$$V = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 h \quad (4)$$

式中, V 为样品的体积(cm^3); D 为样品的直径(cm); h 为样品的厚度(cm)

密度的计算公式如式(5):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5)$$

式中, ρ 为样品密度(g/cm^3); m 为样品质量(g); V 为样品体积(cm^3)

表 1 所示为 LLZO 的密度随掺杂量的变化,随着掺杂量的增加,烧结后的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 样品密度先增大后减小,在 $x=0.3$ 处达到最大值 $3.10 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之后又减小至 $2.90 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。出现这一现象的原因可能是,一开始 Sn^{4+} 的掺杂使样品的颗粒之间连接更为紧密,孔隙减小,密度增大;但过多 Sn^{4+} 的掺杂可能会导致颗粒过大,使颗粒间孔隙变大,密度减小。样品烧结后的密度变化趋势大致符合电导率的增长规律,这说明密度的增大有助于提高材料的电导率。

表 1 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 体系($0 \leq x \leq 0.6$)烧结后密度变化
Tab. 1 Densities of the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ceramics ($0 \leq x \leq 0.6$)

The value of x in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$	(g/cm^3)
0	2.92
0.10	2.70
0.20	2.83
0.25	2.76
0.30	3.10
0.35	2.83
0.40	2.86
0.50	2.96
0.60	2.90

2.3 样品 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 的 SEM 分析

图 2 给出了 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 样品的 SEM 微观形貌。当 $x=0$ 时，颗粒尺寸较小且连接较松散，大量的气孔存在，如图 2(a)所示；当 $x=0.1$ 时，可以看到有许多小晶粒包裹在大颗粒表面，颗粒之间结合较 $x=0$ 时更紧密，颗粒之间的气孔减小，可以推测 Sn^{4+} 的掺杂使颗粒外层的小晶粒形成，如图 2(b)所示；当 $x=0.3$ 时，颗粒之间的结合更紧密，气孔进一步减小，如图 2(c)所示；当 $x=0.6$ 时，颗粒尺寸明显增大，气孔又开始增大，原因可能

是过多 Sn^{4+} 的掺杂使过量的小晶粒包裹在大颗粒表面，颗粒之间连接又变得松散，孔隙增大，如图 2(d)所示。由此可以说明，随着 Sn^{4+} 掺杂量的增加，颗粒之间的结合更紧密，气孔减小。但过多的 Sn^{4+} 反而会导致 LLZO 的孔隙率增加，从而导致密度的下降。因此，适量的 Sn^{4+} 掺杂可以提高样品的密度，这也是掺杂 Sn^{4+} 后 LLZO 电导率提高的另一个原因。

2.4 样品 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 的物相分析

利用 X 光衍射仪对 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 样品进行物相测试。与标准图谱对比可以看出，样品 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 的所有衍射峰与立方石榴石 LLZO 均能很好地匹配(PDF 卡号 45-0109)，属于立方相，且没有任何杂相存在。说明适量的 Sn^{4+} 的掺杂可以将 LLZO 稳定于立方相结构，且没有杂相。这也印证了前一节所述的掺杂 Sn^{4+} 后 LLZO 电导率提高的其中一个可能原因， Sn^{4+} 的加入能够将 LLZO 稳定于立方相，有利于电导率的提高。

2.5 样品的活化能

对制备的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 样品在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ - $125\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内进行电化学阻抗的测量。如图 4 所示，随着测试温度的升高，样品的阻抗逐渐减小，说明该体系满足阿伦尼乌斯关系式。活化能的变化规律与离子电导率的变化规律一致，随掺

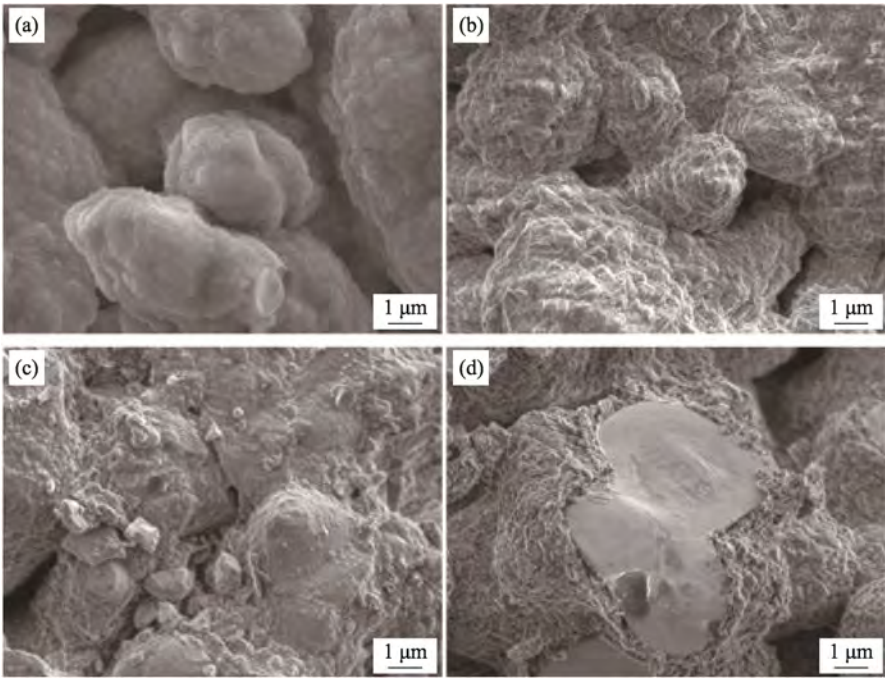


图 2 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ 陶瓷断面 SEM 图：(a) LLZO, (b) LLZO+0.1Sn, (c) LLZO+0.3Sn, (d) LLZO+0.6Sn
Fig. 2 Cross-sectional SEM images of the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ceramics: (a) LLZO, (b) LLZO+0.1Sn, (c) LLZO+0.3Sn and (d) LLZO+0.6Sn

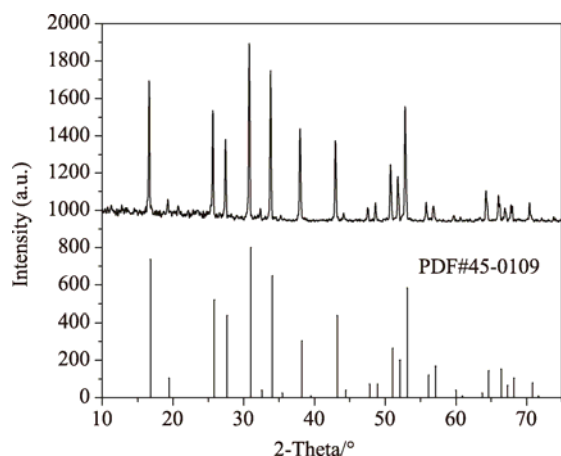


图 3 样品 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 的 XRD 衍射图
Fig. 3 XRD patterns of the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ ceramics

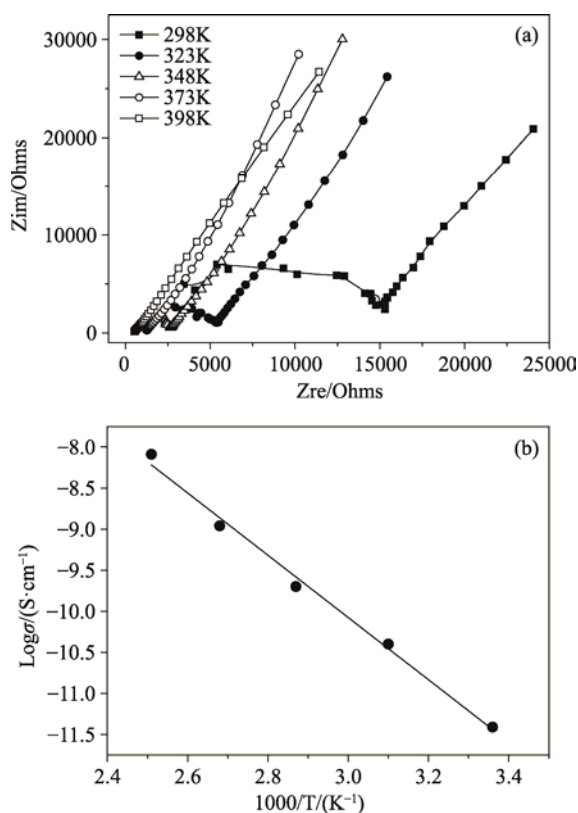


图 4 样品 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 电导率与温度的关系：
(a) 波特图，(b) 阿伦尼乌斯曲线
Fig. 4 Relationship between conductivity and temperature of the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ ceramics: (a) bode plots and (b) arrhenius plots

杂 Sn^{4+} 的含量增加，离子电导率增加，而相应的活化能在降低。Awakad 等人^[26]在文章中提到无掺杂的 LLZO 的活化能最大为 0.54 eV，本文所制备的样品在掺杂 Sn^{4+} 之后的活化能不同程度地下降，其中， $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{12}$ 样品的活化能最小为 0.32 eV，说明此时锂离子的迁移能力及扩散传输能力

最强，离子电导率最大。

3 结 论

由于石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固体电解质的晶界和晶粒电导率相当以及与锂金属之间的良好的稳定性，使该体系成为最有希望应用到全固态锂离子电池上的电解质之一。本文利用与 Zr^{4+} 同样价态的 Sn^{4+} 对 LLZO 进行掺杂改性，结果发现 SnO_2 的引入可以提高 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 体系的总电导率，最高可以提高一个数量级之多。电导率提高的原因有两个：一个是 Sn 的加入可以将材料稳定于电导率较大的立方相；另外一个原因是增大了材料的密度。

参考文献：

- [1] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage [J]. Nature Materials, 2012, 11(1): 19-29.
- [2] SCROSATI B, GARCHE J. Lithium batteries: status, prospects and future [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2419-2430.
- [3] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 587-603.
- [4] RAMAKUMAR S, DEVIANNAPOORANI C, DHIVYA L, et al. Lithium garnets: synthesis, structure, Li⁺ conductivity, Li⁺ dynamics and applications [J]. Progress in Materials Science, 2017, 88: 325-411.
- [5] 王鹏博, 郑俊超. 锂离子电池的发展现状及展望[J]. 自然杂志, 2017, 39(4): 283-289.
WANG P B, ZHENG J C. Chinese Journal of Nature, 2017, 39(4): 283-289.
- [6] FERGUS J W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(15): 4554-4569.
- [7] 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(4): 376-394.
ZHANG S, WANG S F, LING S G, et al. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(4): 376-394.
- [8] KNAUTH P. Inorganic solid Li ion conductors: an overview [J]. Solid State Ionics, 2009, 180(14-16): 911-916.
- [9] 刘晋, 徐俊毅, 林月, 等. 全固态锂离子电池的研究及产业化前景[J]. 化学学报, 2013, 71(6): 869-878.
LIU J, XU J Y, LIN Y, et al. Acta Chimica Sinica, 2013, 71(6): 869-878.
- [10] 李杨, 丁飞, 桑林, 等. 全固态锂离子电池关键材料

- 研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(5): 615-626.
- LI Y, DING F, SANG L, et al. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(5): 615-626.
- [11] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 21-34.
- CHEN L, CHI S S, DONG Y, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(1): 21-34.
- [12] STRAMARE S, THANGADURAI V, WEPPNER W. Lithium lanthanum titanates: a review [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(21): 3974-3990.
- [13] MURUGAN R, THANGADURAI V, WEPPNER W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(41): 7778-7781.
- [14] 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.
- [15] THANGADURAI V, NARAYANANS, PINZARU D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review [J]. Royal Society of Chemistry, 2014, 43(13): 4714-4727.
- [16] 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.
- [17] RAMAKUMAR S, SATYANARAYANA L, MANORAMA S V, 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.
- [18] SONG S, YAN B, ZHENG F, et al. Crystal structure, migration mechanism and electrochemical performance of Cr-stabilized garnet [J]. Solid State Ionics, 2014, 268: 135-139.
- [19] HUANG M A, SHOJI M, SHEN Y, et al. Preparation and electrochemical properties of Zr-site substituted $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ta}$, Nb) solid electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2014, 261: 206-211.
- [20] LI Y, WANG Z, CAO Y, et al. W-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes for solid state Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2015, 180: 37-42.
- [21] RETTENWANDER D, REDHAMMER G, PREISHUBERPFLÜGL F, et al. Structural and electrochemical consequences of Al and Ga co-substitution in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(7): 2384-2392.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] PERCIVAL J, KENDRICK E, SMITH R I, et al. Cation ordering in Li containing garnets: synthesis and structural characterisation of the tetragonal system, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$ [J]. Dalton Transactions, 2009, (26): 5177-5181.
- [25] 查文平, 李君阳, 阳敦杰, 等. 无机固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的研究进展[J]. 中国材料进展, 2017, 36(10): 700-707.
- CHA W P, LI J Y, YANG D J, et al. Materials China, 2017, 36(10): 700-707.
- [26] 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.