

特约专栏

无机固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的研究进展

查文平, 李君阳, 阳敦杰, 沈强, 陈斐

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 目前, 采用固体电解质代替传统电解液发展新型全固态锂离子电池, 已成为解决电池安全问题、提高电池储能密度的一项重要技术方法。固体电解质材料作为全固态锂电池的核心, 它的性能很大程度上决定了电池的各项性能指标。迄今被研究过的无机固体电解质材料有很多, 包括 NASICON 型、LISICON 型、钙钛矿型和石榴石型等晶态固体电解质, 和氧化物及硫化物等玻璃态固体电解质, 其中石榴石型结构的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 材料具有优异的综合电化学性能, 使其更具实际应用潜力和研究价值。实验与理论计算结果表明该材料具有较高的锂离子电导率 ($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 能与负极金属锂及大部分正极材料稳定接触, 电化学窗口高达 6 V。根据近年来国内外在该类材料上的研究现状, 主要从 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的晶体结构特征、制备方法及掺杂改性等方面进行了详细介绍, 最后阐述了 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固态电解质材料在全固态锂电池中的发展前景及面临的挑战。

关键词: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; 石榴石结构; 无机固态电解质; 掺杂改性; 锂离子电池

中图分类号: TQ131.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)10-0700-08

Research Advance of Inorganic Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

ZHA Wenping, LI Junyang, YANG Dunjie, SHEN Qiang, CHEN Fei

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

Abstract: At present, replacing traditional electrolytes with solid electrolytes to develop new all-solid-state lithium ion batteries has become an important technical method to solve the battery safety problems and improve the battery energy density. As the core material of all-solid-state lithium ion batteries, the performance of the solid electrolyte largely determines the performance of the battery. So far, many inorganic solid electrolyte materials have been studied, including crystalline solid electrolyte such as NASICON-type, LISICON-type, perovskite-type, and garnet-type and other glassy solid electrolyte such as oxide and sulfide. Among them, the garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ has excellent comprehensively electrochemical performance, which promises it a more practical application potential and more research value. Experiments and theoretical calculations show that this material has a high lithium ion conductivity ($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), and can contact with the negative metal lithium and most of the cathode material in a more stable state, and its electrochemical window is as wide as 6V. In this paper, we will introduce the crystal structure, preparation method and doping modification of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in detail basing on the research status at home and abroad in recent years, and then expound the development prospects and challenges of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as a solid electrolyte applying in all-solid-state lithium ion batteries.

Key words: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; garnet-type; inorganic solid electrolyte; doping modification; lithium ion batteries

1 前言

与其它种类的电池相比, 可充放锂离子电池具有更

高的输出电压和能量储存密度, 同时也更环保, 被广泛应用在便携式电子装备和电子交通工具中^[1,2]。但目前商用锂离子电池普遍采用液态电解质。液态电解质虽然具有较高的锂离子电导率, 但其存在易泄露、易腐蚀、高温易分解等缺点使其存在自燃或爆炸等安全隐患, 同时容易与电极发生反应产生锂枝晶, 更限制了其在化学储能领域的大规模应用^[3,4]。与使用液体电解质的锂离子电池相比, 全固态电池(如图1所示)的构造简单、体积小, 可获得大电压单体电池模块, 且热稳定性和安全性

收稿日期: 2017-04-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51202171, 51472188)

第一作者: 查文平, 女, 1995年生, 硕士研究生

通讯作者: 陈斐, 男, 1981年生, 教授, 博士生导师, Email:
chenfei027@gmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.10.03

好, 能量密度和功率密度高。因此, 采用固体电解质代替传统电解液, 开发高安全性、高能量密度及宽温度使

用范围的全固态锂离子电池具有十分重要的意义^[5]。

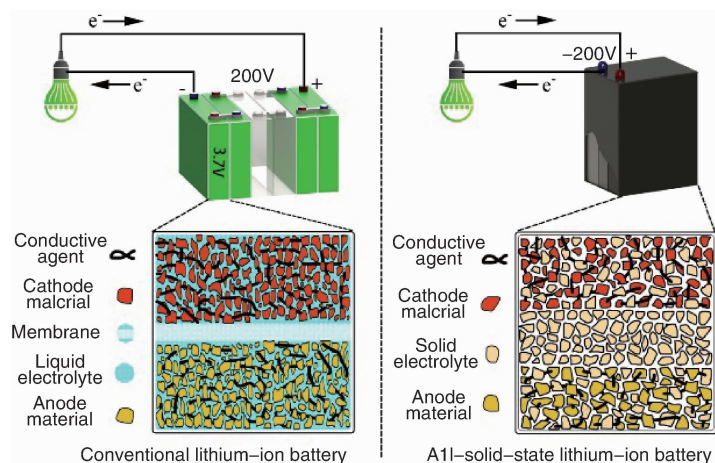


图1 传统锂离子电池与全固态锂离子电池的对比图

Fig. 1 Comparison of traditional lithium ion battery and all-solid-state lithium ion battery

固体电解质材料是全固态电池的核心部件, 在正负极间起着运输离子的作用, 其性能很大程度上决定了电池的功率密度、循环稳定性、安全性能、高温性能以及使用寿命^[6]。应用于全固态电池中的固态电解质材料应具备如下特点: ①高的离子电导率; ②良好的化学稳定性; ③对锂具有良好的电化学稳定性^[7]。目前被广泛研究的无机固态电解质主要有 NASICON 型、LISICON 型、钙钛矿型、石榴石型、LIPON 和硫化物体系等^[8], 但这些无机固态电解质都只具备其中部分特点, 无法兼顾所有特点。例如, NASICON 型^[9]固态电解质和钙钛矿型^[10]固态电解质的室温离子电导率可以达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 但是体系中的 Ti^{4+} 在与金属锂接触的过程中易被还原成 Ti^{3+} , 使电解质材料不稳定; LISICON 型^[11]固态电解质与金属锂以及空气中的二氧化碳易发生反应, 且相对较低的离子电导率还会随应用时间的增加而降低; LIPON^[12]固态电解质的室温离子电导率只有 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 并且难以与电极材料形成复合电极, 当前只能用于薄膜电池; 硫化物玻璃^[13]固态电解质具备较好的热稳定性以及很高的离子电导率 ($\sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 但硫化物易吸水释放 H_2S 气体, 这是个亟待解决的问题。具有石榴石型结构的 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Te}, \text{Nb}, \text{Zr}$), 实验^[14]和第一性原理模拟^[15]都表明该材料具有较高的离子电导率、优良的性能和电化学性能, 与金属锂接触稳定, 电化学窗口高达 6 V, 扩大了正负极材料的选择范围。尤其是当 M 离子全部被 Zr 填充时所制备的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (简称 LLZO)^[16]室温离子电导率最高可达 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 激活能仅为 0.3 eV。综合比较, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固态电解质的优点使其在未来的全固态锂电池领域中拥有广阔的应用前景和研

究价值。

2 LLZO 的晶体结构及锂离子迁移通道

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的母体材料是通式为 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ 的石榴石矿物, 其骨架结构为 $[\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_{12}]^{3-}$, LLZO 中的 La^{3+} 和 Zr^{4+} 分别占据石榴石结构中的 A 位 (24c) 和 B 位 (16a), 锂离子占据 C 位, 为提高载流子浓度, 最初的石榴石中 A、B 位的元素分别用价态更低的元素取代形成目前研究的石榴石结构 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。根据电价守恒原则, 石榴石结构中的锂离子浓度会得到提升。LLZO 的晶体结构较为复杂, 如图 2 所示, LLZO 骨架结构由 $[\text{LaO}_8]$ 十二面体和 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体以共棱的形式相互连接, 这种连接方式不紧密, 结构中存在大量空隙位置, 锂离子在这些间隙位置中分布。按照对称性可以将锂离子分为两种, 一种是占据在 24d 位置的 Li_1 , 与周围 4 个 O 构成 $[\text{LiO}_4]$ 四面体; 另一种是占据 96h 位置的 Li_2 , 与周围 6 个 O 构成 $[\text{LiO}_6]$ 八面体。一个锂四面体连接四个锂八面体, 一个锂八面体连接两个四面体, 两种锂离子随机分布, 相互连接, 构成锂离子传输的三维网络状结构。

LLZO 有两种相: 立方相和四方相, 两种相具备相同的骨架结构, 锂离子也都构成环状结构, 区别在于锂离子的排布。如图 3^[17]所示, 四方相空间群为 $\text{I}4_1/\text{acd}$ (no. 142), 晶格常数为 $a = b = 13.134 \text{ \AA}$, $c = 12.663 \text{ \AA}$ ^[18], 晶体中锂离子分别填充在 Li_1 (8a)、 Li_2 (16f) 和 Li_3 (32g) 位置, 其中 8a 为四面体中心位置, 16f 为八面体中心位置, 32g 则在八面体偏心位置, 3 种位置均为完全填充, 占位率都为 1, 表现出高度的有序化; 立方相^[19]空间群为 $\text{I}a\bar{3}\text{d}$ (no. 230), 晶格常数 $a = 12.9682 \text{ \AA}$, 锂离子部分填充

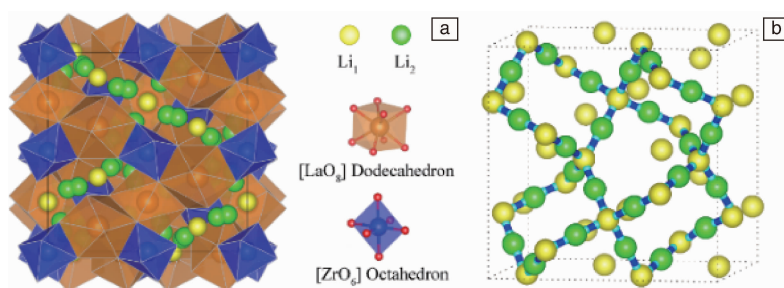


图2 (a)立方相 LLZO 的晶体结构: 骨架结构及锂离子在其中的分布; (b)立方相 LLZO 中锂离子传输通道

Fig. 2 Crystal structure and lithium ion transport channel of cubic phase LLZO

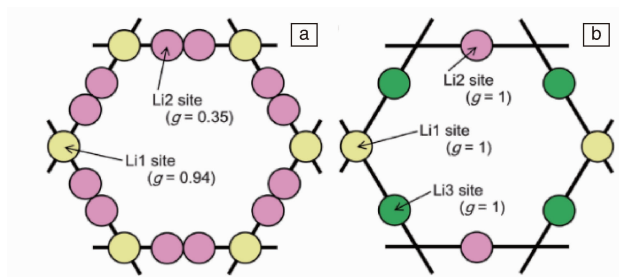


图3 LLZO 中锂离子迁移通道的环状结构: (a)立方相 LLZO;

(b)四方相 LLZO^[17]

Fig. 3 Loop structures of lithium ion migration pathway in cubic LLZO (a) and tetragonal LLZO (b)^[17]

$\text{Li}_1(24\text{d})$ 和 $\text{Li}_2(96\text{h})$ 位置, 其中 24d 为四面体中心位置, 96h 为八面体中对称的两个偏心位置, 相邻两个 96h 位置距离过于接近, 由于电荷相互排斥, 相邻的两个 96h 位置不能被同时占据; 另外, 由对称性可知单个 LLZO 晶胞存在 24 个 Li_1 位置和 96 个 Li_2 位置, 但由于电荷排斥, 96 个 Li_2 位置不能同时被占据, 其中有 48 个 Li_2 位置未被占据。单个晶胞中存在 8 个 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 即 56 个锂离子, 56 个锂离子随机分布在 72 个位置, 将产生高达 1015 种不同锂离子空间排布的 LLZO 结构。随机分布与有序化排列之间的巨大差别是立方相与四方相电化学性能巨大差异的关键影响因素—立方相 LLZO 的离子电导率 ($10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 比四方相 ($10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 高两个数量级。Meier 等^[20] 利用多种计算方法, 从理论上揭示了立方相与四方相中锂离子迁移的不同方式。结果显示, 由于四方相中锂离子呈高度有序化排布, 锂离子的迁移表现出多个离子同步迁移的特性, 迁移激活能约为 0.4 eV, 因此离子迁移困难; 立方相中锂离子位置被部分占据, 晶体中存在着大量随机分布的锂离子空位, 锂离子表现出单个跃迁特性, 迁移激活能约为 0.1~0.3 eV, 迁移较容易; 因此立方相 LLZO 晶体的离子导电性能高于四方相

LLZO。由于四方相与立方相离子电导率的差异, 研究者们更倾向于制备得到离子电导率较高的立方相 LLZO。

3 LLZO 的制备方法

制备 LLZO 的主要方法有传统固相反应法、溶胶凝胶法以及场辅助烧结法^[21-23]。其他制备方法还有共沉淀法^[23,24]、静电纺丝^[25]、喷雾热解合成^[26, 27]等。

3.1 高温固相反应法

2007 年, Murugan 等^[16] 采用传统固相烧结方法, 在 1230 °C 下高温烧结 36 h, 首次制备了石榴石型结构的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 其离子电导率高达 $3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。自此以后, 该材料开始得到广泛研究, 目前大量工作已被报道。高温固相反应法具有产量大、制备工艺简单等优点, 是迄今为止制备 LLZO 最常用的方法。为得到性能更加优异的 LLZO, 研究者们通过调控原材料种类、锂含量、工艺参数(烧结温度、压力、时间等)得到离子电导率更高、结构更稳定的 LLZO 电解质材料。Allen 等^[28] 以 Li_2CO_3 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 ZrO_2 为原料, 在 1000 °C 下高温煅烧 3 h, 得到了离子电导率为 $3.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 LLZO, 其致密度高达 98%, 活化能降至 0.30 eV; Lee 等^[29] 以 LiOH 、 La_2O_3 、 ZrO_2 为原料, 高能球磨 12 h 后, 1125 °C 下高温煅烧 20 h, 得到室温离子电导率高达 $4.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 LLZO。在降低固相烧结温度方面, 近期 Hu Z L 等^[30] 于 900 °C 下煅烧 12 h 得到 Al 稳定的 LLZO; Kumar 等^[31] 则通过选取高活性锂源降低烧结温度: 将溶解在乙醇溶液中的 CH_3COOLi 加入到预先混合均匀的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 ZrO_2 和 1wt% 的 AlOOH 中, 球磨后在 750 °C 下保温 3 h 即得到 LLZO, 大大降低了固相烧结的温度和时间, 美中不足的是以上方法得到的 LLZO 离子电导率并没有提高。文献中已报道的立方相 LLZO 的固相反应合成法总结, 如表 1 所示。

表 1 文献中已报道的立方相 LLZO 的固相反应合成法

Table 1 Solid route syntheses of cubic LLZO reported in literature

Years	Relative density	Heat treatment	Ea (eV)	$\sigma_{\text{total}}/\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Ref.
2011		900 °C/6 h		2.4×10^{-4}	[32]
2011		1130 °C/12 h	0.34	4.0×10^{-4}	[33]
2012	98%	1000 °C/3 ~ 4 h	0.30	3.7×10^{-4}	[28]
2013	98%	1000 °C/4 h	0.26	4.0×10^{-4}	[34]
2014	93%	1125 °C/10 h		2.48×10^{-4}	[35]
2014	94%	1000 °C/12 h	0.29	2.3×10^{-4}	[36]
2014	86%	1125 °C/20 h	0.34	4.9×10^{-4}	[29]
2016	91%	750 °C/3 h	0.36	1.6×10^{-4}	[31]
2016		900 °C/12 h	0.34	2.11×10^{-4}	[30]

3.2 溶胶凝胶法

固相合成方法的烧结温度一般在 1000 °C 以上, 且晶粒尺寸偏大, 一般为 10 ~ 100 nm^[28-36]。为降低烧结温度, 得到粒径更小、分布更均匀的 LLZO 粉体, 通常采用溶胶凝胶法。溶胶凝胶法可使各组分在液相中混合均匀、相互反应, 得到颗粒均匀的前驱体粉末后, 在相对较低的温度下烧结即可制备出纳米尺寸晶格的 LLZO 粉末^[37]。这对于无机固体电解质的制备与性能优化大有裨益。Xie 等^[38]和 Kokal 等^[39]采用溶胶凝胶法在 750 °C 的低温下成功合成了纯立方相的 LLZO 纳米粉末, 但其室温离子电导率只有 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Sakamoto 等^[40]以 LiNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{OH}_7\text{C}_3)_4$ 为原料, 乙酸为螯合剂, 采用超临界干燥技术干燥湿凝胶, 低温预处理后在 1000 °C 下烧结 4 h, 得到致密度达 96%, 而晶粒尺寸只有 260 nm 的纳米立方相 LLZO, 晶粒尺寸降低了几十倍, 同时也获得了较高的室温离子电导率 ($4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。近年来采用溶胶凝胶法制备 LLZO 的报道如表 2 所示。

表 2 文献中已报道的溶胶凝胶法制备立方相 LLZO

Table 2 Sol-gel method syntheses of cubic LLZO reported in literature

Years	Raw material	Heat temperature/°C	$\sigma_{\text{total}}/\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Particle size
2011 ^[39]	Li_2CO_3 、 La_2O_3 $\text{Zr}(\text{OH}_5\text{C}_2)_4$	750	$\sim 10^{-6}$	$\sim 500 \text{ nm}$
2011 ^[41]	LiNO_3 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}(\text{OH}_5\text{C}_2)_4$	1180	1.4×10^{-4}	
2011 ^[42]	LiNO_3 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1200	2.0×10^{-4}	
2012 ^[43]	LiNO_3 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}(\text{OH}_7\text{C}_3)_4$	1200	1.4×10^{-4}	
2013 ^[40]	LiNO_3 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}(\text{OH}_7\text{C}_3)_4$	1000	4.0×10^{-4}	260 nm

2013 ^[44]	Li_2CO_3 、 La_2O_3 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	1150	3.4×10^{-4}	
2014 ^[45]	LiNO_3 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}(\text{OH}_7\text{C}_3)_4$ $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	900	1.9×10^{-5}	1 ~ 5 mm
2014 ^[46]	LiNO_3 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zr}(\text{OH}_7\text{C}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1000	1.5×10^{-5}	$\sim 10 \text{ mm}$
2016 ^[47]	LiNO_3 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1100	1.4×10^{-4}	$\sim 10 \text{ mm}$

3.3 场辅助烧结法

场辅助烧结法是除了传统的固相反应法和溶胶凝胶法之外制备 LLZO 的另一种常用方法。采用传统固相反应法制备 LLZO 时, 虽然制备工艺较为简单, 但前驱体粉需在较高温度下进行长时间的烧结, 能耗较高。长时间高温烧结易造成锂元素的挥发, 且易产生 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 La_2O_3 等杂相, 这些杂相会使材料的电化学性能恶化^[16]。溶胶凝胶法的缺点则是制备过程相对复杂, 需经历凝胶的凝胶化、陈化、干燥、预处理等过程, 周期相对较长, 且原料多采用无机盐类和醇盐, 价格普遍较为昂贵^[40], 大大增加了制备 LLZO 的成本。随着研究的深入, 除了离子电导率, 能耗、制备周期、成本等工业化生产因素也逐渐被纳入 LLZO 制备的考虑范围。

场辅助烧结技术 (FAST) 是一种新型快速烧结制备 LLZO 的技术, 将原料粉末装入石墨等材质制成的模具内, 在加热加压的同时通入脉冲电流, 利用原料粉体间的电火花放电除去颗粒表面的杂质并活化表面, 从而促进烧结, 有利于原料粉体在相对较低的温度下实现快速致密化^[48,49]。Zhang 等^[21]采用场辅助烧结技术首次在 1100 °C 烧结温度条件下制备了致密度高达 99.8% 的 LLZO 陶瓷块体, 烧结时间仅为 10 min, 室温离子电导率高达 $5.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是目前同种材料的最高值。为提高实验室的生产规模, Botros 等^[22]将喷雾热解法 (NSP) 和场辅助烧结相结合, 将场辅助烧结的烧结温度降低到 950 °C, 同时使 LLZO 的晶粒尺寸减小, 室温离子电导率为 $3.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Zhang 等^[23]则通过共沉淀法制备得到纳米核-壳结构的前驱体粉, 再通过场辅助烧结技术将烧结温度降低到了 900 °C, 最后得到了粒径为 1 ~ 3 mm 的高致密度 (96.5%) 的 LLZO, 室温离子电导率为 $3.32 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。致密度和相的纯度是影响离子电导率的两个重要因素, 不同的制备方法, 会对致密度和相的纯度造成不同的影响。由于场辅助烧结法的烧结时间非常短, 可以有效地减少由于烧结温度过高、烧结时间过长而导致的锂元素损失, 同时该方法在烧结过程中可以对粉体施加单轴的压力, 能够有效提高材料的致密度, 所以场

辅助烧结法特别适合用来快速制备高纯度、高致密度的 LLZO 电解质材料。

3.4 其他制备方法

除上述提到的方法外，目前已经研究过的 LLZO 新型制备方法还有共沉淀法、静电纺丝、喷雾热解合成等，但是这些方法目前还未发展成熟，无法满足 LLZO 的大规模商业生产。因此，科研工作者仍在致力于开发各种新型、高效、节能的制备方法，在降低成本、烧结温度，缩短周期的同时，也能兼顾 LLZO 的电化学性能。

4 LLZO 的掺杂改性

立方相 LLZO 的离子电导率比四方相高两个数量级，但高温下纯立方相 LLZO 结构很不稳定，容易转变为四方相^[50, 51]。因此，除探索合理的制备方法外，如何稳定立方相晶格来提高其室温离子电导率是 LLZO 成为固态电解质在锂离子电池中运用的另一研究重点。元素掺杂是稳定立方相晶格，提高离子电导率最有效的方法之一。元素掺杂一方面可以利用电价守恒控制 LLZO 固态电解质中的锂离子浓度，有效提高结构中的锂空位浓度，增加锂离子排列的无序度，达到稳定立方相、优化离子电导率的目的；另一方面还可以对骨架结构进行调控，利用离子半径不等的元素对骨架结构进行掺杂或者替换，以使晶胞中的锂离子通道大小适宜锂离子的迁移^[52]。针对 LLZO 中 Li, La 和 Zr 位置进行掺杂取代的研究情况如表 3 所示。

表 3 LLZO 的掺杂、制备及其对应的离子电导率
Table 3 Doping, preparation and ionic conductivity of LLZO

Modified site	Doped elements	σ_{total} /S · cm ⁻¹	Heat temperature/°C	Ref.
Li	Al	5.7×10 ⁻⁴	1150	[21]
Li	Al	4.9×10 ⁻⁴	1125	[28]
Li	Al	4.0×10 ⁻⁴	1000	[39]
Li	Fe		1100	[53]
Li	Fe		1050	[54]
Li	Ga	~10 ⁻³	1150	[55]
Li	Ga	3.5×10 ⁻⁴	1000	[56]
Li	Ga		1230	[57]
Li	Ga	1.3×10 ⁻³	1085	[58]
Li	Ga/Al	1.32×10 ⁻³	1230	[59]
Li/La	Ga/Ra	1.62×10 ⁻³	1100	[60]
La	Sr	4.95×10 ⁻⁴	950	[61]
La	Ce	1.4×10 ⁻⁴	950	[62]
Zr	Ta	1.35×10 ⁻³	1200	[63]

Zr	Ta	1.6×10 ⁻³	1100	[64]
Zr	Ta	2.3×10 ⁻⁴	950	[65]
Zr	Ta	5.0×10 ⁻⁴	1000	[66]
Zr	Ta	3.7×10 ⁻⁴	950	[67]
Zr	Ge	8.28×10 ⁻⁴	900	[68]
Zr	Mo	3.4×10 ⁻⁴	1230	[69]
Zr	W	6.6×10 ⁻⁴	1200	[70]
Zr	Sb	7.7×10 ⁻⁴	1100	[71]
Zr	Sb	3.4×10 ⁻⁴	1160	[72]
Zr	Nb	8.0×10 ⁻⁴	1200	[73]
Zr	Nb		950	[74]
Zr	Y	8.1×10 ⁻⁴	1200	[75]
Zr	Y	~10 ⁻⁶	950	[76]

4.1 Li 位掺杂

LLZO 中锂离子的浓度及排列顺序对离子电导率有着至关重要的影响。Rangasamy 等^[77]实验发现用 0.2 ~ 0.24 mol 的 Al(0.4 ~ 0.48 个锂空位)取代单位结构的 LLZO，可以稳定立方相晶格，且其离子电导率比不含 Al 的 LLZO 更高，这种现象很快就被其他研究 Al 掺杂 LLZO 的研究者证实^[78, 79]。随后，Bernstein 等^[80]结合密度泛函理论和分子动力学计算证明了在 LLZO 结构单元中引入 0.4 ~ 0.5 浓度范围的锂空位，更有利于离子电导率的提高。Zhang^[18]等制备了锂离子浓度从 5.47 mol 到 7.37 mol 依次变化的 LLZO 陶瓷片，利用核磁共振测试方法，研究了锂离子浓度与离子电导率的关系，发现锂离子浓度超过 7 后，XRD 峰变宽，开始由立方相向四方相转变，这是由于锂离子浓度增高后，浓度高度有序化排列的结果；锂离子浓度为 6.35mol 时离子电导率最高，说明对于 LLZO 而言适当降低锂离子浓度(或增加锂空位浓度)有利于离子电导率的提升。因此，采用非等价阳离子如 Al^[21, 81]，Ga^[55-58]，Fe^[53, 54]等取代 Li 位，利用超价的额外正电荷来促进锂空位的形成，成为提高 LLZO 离子电导率的一个研究热点。Bernuy 等^[59]在 O₂气氛条件下烧结得到致密的 LLZO 陶瓷片，室温离子电导率高达 1.3×10⁻³ S · cm⁻¹，并采用固态核磁共振(MAS-NMR)测试了 Ga 在晶体结构中的位置及其对 Li 分布和离子迁移率的影响。MAS-NMR 结果显示 Ga 占据四面体位置，可以促进锂在可占据位置上的随机分布，从而促进导电性的增加。Rettenwander 等^[53, 54, 56]进行了一系列 Li 位掺杂实验，在 LLZO 原料中加入 Ga₂O₃、Fe₂O₃和 Al₂O₃，得到单元素或多元素掺杂的立方相 LLZO，其中 Ga 和 Al 共同掺杂的 LLZO，其室温离子电导率高达 1.32×10⁻³ S · cm⁻¹。

4.2 La 位掺杂

目前, LLZO 掺杂改性主要集中在 Li 位和 Zr 位, 较少针对 La 位, 因为 La 位对 LLZO 的整个晶体结构影响较大, 且决定了锂离子传输的瓶颈尺寸^[82], 故很难找到合适的掺杂离子。研究表明^[61], 采用碱土金属 (Ca, Sr, Ba) 对 La 位进行取代, 能够有效增加 LLZO 结构中的 Li_2 位置上锂含量, 同时减少 Li_1 位置上的锂含量。 Li_2 位置的锂离子要比 Li_1 位置的更容易迁移^[83], 因而碱土金属掺杂对锂离子电导率的提高具有积极作用。Dumon 等^[61]通过传统固相合成法制备得到了室温离子电导率高达 $4.95 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 Sr 掺杂立方相 LLZO, 而未掺杂的 LLZO 的室温电导率只有 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这表明碱土金属取代 La 位确实能够有效稳定 LLZO 的立方相晶格, 同时提高其离子传导性能并降低晶界电阻。Dumon 还指出由于 Sr 与 La 的离子半径大小最接近, 掺杂后对结构和离子传输通道的影响更小, 因而更适合锂离子的迁移, 且掺杂后的 LLZO 离子电导率更高。除采用二价碱土金属对 La 位进行掺杂以外, 还可以采用高价元素取代 La 元素, 如 Ce^{4+} , 高价元素掺杂可适当降低锂离子浓度, 有利于离子电导率的提升。Rangasamy 等^[62]采用传统固相烧结法研究了不同掺杂含量 ($0 < x < 0.8$) 对 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 物相及结构的影响, 发现当 Ce^{4+} 含量超过 0.2 时有助于稳定 LLZO 的立方相晶格结构, 但其对离子电导率的提升效果较 Li 和 Zr 位取代的元素要差一些。

4.3 Zr 位掺杂

Zr 位掺杂是目前针对 LLZO 研究最多的一种掺杂改性手段, 与 Li 位掺杂同理, 采用 $\text{Ta}^{[24,63-67,82]}$, $\text{Ge}^{[68]}$, $\text{Mo}^{[69]}$, $\text{W}^{[70]}$, $\text{Sb}^{[71,72]}$, $\text{Nb}^{[73,74]}$, $\text{Y}^{[75,76]}$ 等离子取代也是稳定立方 LLZO 晶格的一种有效方法。Baek 等^[63]通过电场辅助烧结的方法制备得到了离子电导率高达 $1.35 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 Ta-LLZO。近期, Sun 等^[64]考虑到致密度对锂离子传导的影响, 通过传统热压烧结制备得到了致密度高达 99.6% 的 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 陶瓷片, 成功将 Ta 掺杂 LLZO 的离子电导率提升到了 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Wei X 等^[68]在原料中加入 1wt% GeO_2 制备得到 Ge-LLZO, 室温离子电导率高达 $8.28 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 同时还有效降低了固相反应的烧结温度和烧结时间。为了不对 LLZO 晶格产生较大的影响, 掺杂元素的选择至关重要^[84]。掺杂离子的半径大小决定了其能否掺杂和掺杂后的性能, 图 4 为 LLZO 中 Zr 位掺杂的元素离子半径与掺杂后最高离子电导率关系的调研结果。从调研结果中可以很直观的看出离子半径在 $0.5 \sim 0.7 \text{ \AA}$ 之间对 LLZO 电化学性能改善最为明显, 其中 Te, Ta 掺杂最高可以将离子电导率提升至 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

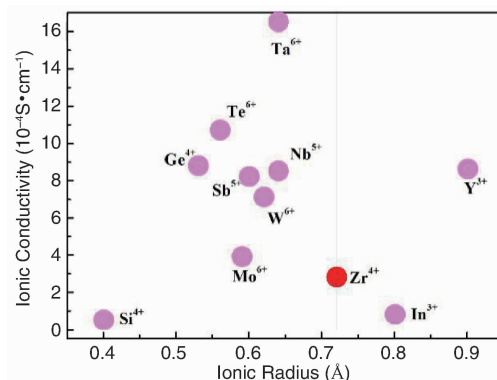


图 4 掺杂元素离子半径与最高室温离子电导率汇总图 (红色圆点表示未掺杂的 LLZO, 紫色圆点表示掺杂后 LLZO)

Fig. 4 Summary of dopants ion radius and ion conductivity of doped LLZO (red circle represents undoped LLZO, purple circles represent doped LLZO)

5 结 语

石榴石型无机固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 室温下具有较高的离子电导率 ($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和较低的电导率 ($< 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 同时还具有与锂负极接触稳定、电化学稳定性和热稳定性良好、电化学窗口宽、无毒且成本低等优点, 在未来的全固态锂离子电池的运用和发展中具有较高的研究价值和较好的实际应用前景。但其锂离子电导率相比于传统的液态有机电解液仍低了两个数量级, 且目前大多数的制备方法都无法完全满足 LLZO 大规模生产的需求, 这些因素均阻碍了 LLZO 的商业化生产和运用。因此, 如何在减少制备成本、降低烧结温度、缩短合成周期的同时, 提高 LLZO 锂离子电导率仍是 LLZO 无机电解质材料未来的研究方向和重点。

参考文献 References

- [1] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. *Nature Materials* [J], 2012, 11(2).
- [2] Dunn B, Tarascon J M. *Science* [J], 2011, 334(6058): 928-935.
- [3] Deviannapoorani C, Dhivya L, Ramakumar S, et al. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [J], 2012, 64(2): 510-514.
- [4] Tsai C L, Roddatis V, Vinod C C, et al. *Acs Applied Materials & Interfaces* [J], 2016, 8(16).
- [5] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, et al. *Nature Materials* [J], 2011, 10(9): 682-686.
- [6] Verma P, Maire P, Novák P. *Electrochimica Acta* [J], 2010, 55(22): 6332-6341.
- [7] Cao C, Li Z, Wang X L, et al. *Frontiers in Energy Research* [J], 2014, 2: 1-10.
- [8] Knauth P. *Solid State Ionics* [J], 2009, 180(14-16): 911-916.

- [9] Arbi K, Lazarraga M G, Chehimi D B H, *et al.* *Cheminform* [J], 2004, 35(15): 1173–1181.
- [10] Stramare S, Thangadurai V, Weppner W. *Cheminform* [J], 2003, 34(52): 3974–3990.
- [11] Thangadurai V, Weppner W. *Ionics* [J], 2006, 12(1): 81–92.
- [12] Kozen A C, Pearse A J, Lin C F, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2015, 27(15).
- [13] Saienga J, Martin S W. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2008, 354(14): 1475–1486.
- [14] Thangadurai V, Kaack H, Weppner W J F. *Cheminform* [J], 2003, 34(27): 437–440.
- [15] Nakayama M, Kotobuki M, Munakata H, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp* [J], 2012, 14(28): 10008.
- [16] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2007, 46(41): 7778–81.
- [17] Awaka J, Takashima A, Kataoka K, *et al.* *Cheminform* [J], 2011, 42(18): 60–62.
- [18] Zhang Y, Chen F, Tu R, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2015, 284: 53–60.
- [19] Awaka J, Kijima N, Hayakawa H, *et al.* *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2009, 182(8): 2046–2052.
- [20] Meier K, Laino T, Curioni A. *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2014, 118(13): 6668–6679.
- [21] Zhang Y, Chen F, Rong T, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2014, 268(3): 960–964.
- [22] Botros M, Djenadic R, Clemens O, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2016, 309: 108–115.
- [23] Zhang Y, Cai J, Chen F, *et al.* *Journal of Alloys & Compounds* [J], 2015, 644: 793–798.
- [24] Shao C, Liu H, Yu Z, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2016, 287: 13–16.
- [25] Yang T, Gordon Z D, Li Y, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2015, 119(27): 14947–14953.
- [26] Djenadic R, Botros M, Benel C, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2014, 263(10): 49–56.
- [27] Lei C, Cheng H W, Jarry A, *et al.* *Acs Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(32): 17649.
- [28] Allen J L, Wolfenstine J, Rangasamy E, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2012, 206(1): 315–319.
- [29] Lee J M, Kim T, Baek S W, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2014, 258(5): 13–17.
- [30] Hu Z, Liu H, Ruan H, *et al.* *Ceramics International* [J], 2016, 42(10): 12156–12160.
- [31] Kumar P J, Nishimura K, Senna M, *et al.* *Rsc Advances* [J], 2016, 6(67).
- [32] Kotobuki M, Kanamura K, Sato Y, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2011, 196(18): 7750–7754.
- [33] Buschmann H, Dölle J, Berendts S, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp* [J], 2011, 13(43): 19378–92.
- [34] Rangasamy E, Wolfenstine J, Allen J, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2013, 230(230): 261–266.
- [35] Chen R J, Huang M, Huang W Z, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2014, 265(6): 7–12.
- [36] Cheng L, Park J S, Hou H, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2013, 2(1): 172.
- [37] Yoo A R, Yoon S A, Kim Y S, *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [J], 2016, 16(11): 11662–8.
- [38] Xie H, Li Y, Goodenough J B. *Materials Research Bulletin* [J], 2012, 47(5): 1229–1232.
- [39] Kokal I, Somer M, Notten P H L, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2011, 185(1): 42–46.
- [40] Sakamoto J, Rangasamy E, Kim H, *et al.* *Nanotechnology* [J], 2013, 24(42): 424005.
- [41] Shimonishi Y, Toda A, Tao Z, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2011, 183(1): 48–53.
- [42] Jin Y, McGinn P J. *Journal of Power Sources* [J], 2011, 196(20): 8683–8687.
- [43] Li Y, Han J T, Wang C A, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2012, 209(4): 278–281.
- [44] Raskovalov A A, Il'ina E A, Antonov B D. *Journal of Power Sources* [J], 2013, 238: 48–52.
- [45] Takano R, Tadanaga K, Hayashi A, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2014, 255(2): 104–107.
- [46] Rosenkewitz N, Schuhmacher J, Bockmeyer M, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2015, 278: 104–108.
- [47] Lee C H, Park G J, Choi J H, *et al.* *Materials Research Bulletin* [J], 2016, 83: 309–315.
- [48] Takeuchi T, Kageyama H, Nakanishi K, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2010, 157(11): A1196.
- [49] Groza, She Jianfang(余建芳). *Refractory Metals and Hard Materials Abroad*(国外难熔金属与硬质材料) [J], 2001(1): 18–20.
- [50] Wang X P, Xia Y, Hu J, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 2013, 253(12): 137–142.
- [51] Wolfenstine J, Ratchford J, Rangasamy E, *et al.* *Materials Chemistry & Physics* [J], 2012, 134(2–3): 571–575.
- [52] Miara L J, Ong S P, Mo Y, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2013, 25(15): 3048–3055.
- [53] Rettenwander D, Geiger C A, Amthauer G. *Inorganic Chemistry* [J], 2013, 52(14): 8005–9.
- [54] Rettenwander D, Geiger C A, Tribus M, *et al.* *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2015, 119: 266–271.
- [55] Howard M A, Clemens O, Kendrick E, *et al.* *Dalton Transactions* [J], 2012, 41(39): 12048–12053.
- [56] Wolfenstine J, Ratchford J, Rangasamy E, *et al.* *Materials Chemistry & Physics* [J], 2012, 134(2–3): 571–575.
- [57] Wagner R, Redhammer G, Rettenwander D, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2016, 47(23): 1861–1871.
- [58] Bernuy-Lopez C, Manalastas W J, Miguel L D A J, *et al.* *Chem Mater*

- [J], 2014, 26: 3610–3617.
- [59] Sun J, Zhao N, Li Y, *et al.* *Scientific Reports*[J], 2017, 7: 41217.
- [60] Rettenwander D, Redhammer G, Preishuber-Pflügl F, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(7): 2384–2392.
- [61] Wu J F, Wei K P, Peterson V K, *et al.* *Acs Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(14): 12461.
- [62] Dumon A, Huang M, Shen Y, *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2013, 243(28): 36–41.
- [63] Rangasamy E, Wolfenstine J, Allen J, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2013, 230(230): 261–266.
- [64] Baek S W, Lee J M, Kim T Y, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2014, 249: 197–206.
- [65] Sun J, Zhao N, Li Y, *et al.* *Scientific Reports*[J], 2017, 7: 41217.
- [66] Janani N, Ramakumar S, Kannan S, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(7): 2039–2046.
- [67] Buschmann H, Berendts S, Mogwitz B, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2012, 206: 236–244.
- [68] Hayamizu K, Matsuda Y, Matsui M, *et al.* *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*[J], 2015, 70: 21–27.
- [69] Wei X, Huang M, Yang S, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 115(3): 581–586.
- [70] Rettenwander D, Welzl A, Cheng L, *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2015, 54(21): 10440–9.
- [71] Li Y, Wang Z, Cao Y, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 180: 37–42.
- [72] Ramakumar S, Satyanarayana L, Manorama S V, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*[J], 2013, 15(27): 11327.
- [73] Cao Z Z, Ren W, Liu J R, *et al.* *J Inorg Mater*[J], 2014, 29: 220.
- [74] Ohta S, Kobayashi T, Asaoka T. *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(6): 3342–3345.
- [75] Liu C, Rui K, Shen C, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 282: 286–293.
- [76] Murugan R, Ramakumar S, Janani N. *Electrochemistry Communications*[J], 2011, 13(12): 1373–1375.
- [77] Hitz G T, Wachsman E D, Thangadurai V. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2013, 160(8): A1248–A1255.
- [78] Rangasamy E, Wolfenstine J, Sakamoto J. *Solid State Ionics* [J], 2011, 206(1): 6.
- [79] Wolfenstine J, Sakamoto J, Allen J L. *Journal of Materials Science* [J], 2012, 47(10): 4428–4431.
- [80] Düvel A, Kuhn A, Robben L, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2012, 116(29): 15192.
- [81] Bernstein N, Johannes M D, Hoang K. *Phys Rev Lett*[J], 2012, 109(20): 1–8.
- [82] Geiger C A, Alekseev E, Lazic B, *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2011, 50(3): 1089–1097.
- [83] Narayanan S, Ramezanipour F, Thangadurai V. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(38): 20154–20162.
- [84] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. *Angewandte Chemie*[J], 2007, 34(27): 437–440.
- [85] Logéat A, Köhler T, Eisele U, *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2012, 206(3): 33–38.

(编辑 盖少飞 吴琛)