

Solid-State Reaction Synthesis and Zr-Doped Optimization of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ Solid Electrolyte

Zhiwei Hu, Yue Jiang, Xiaohong Zhu*

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan
Email: Michael_hu2014@outlook.com, xhzhu@scu.edu.cn

Received: Jan. 17th, 2018; accepted: Feb. 2nd, 2018; published: Feb. 9th, 2018

Abstract

In terms of inorganic solid electrolytes, oxide-based materials are promising candidates for the next-generation lithium-ion battery because of their high stability in mechanical, chemical and electrochemical aspects. Furthermore, lithium solid electrolytes can potentially address several key limitations of organic or liquid electrolytes used in today's lithium batteries, namely, their fire exposure, leakage and limited electrochemical stability. As a typical solid state electrolyte material, $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ ceramic displays excellent ionic conductivities at room temperature, especially a high bulk lithium-ion, but not grain boundary, conductivity of about 10^{-3} S/cm as reported in literature. Here, electrolyte ceramics of lithium lanthanum titanate [$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ (LLTO)] and corresponding Zr⁴⁺-doped samples were prepared by conventional solid state reaction. Ceramics of LLTO sintered at different temperatures were comparatively investigated. It was observed that LLTO sintered at 1300°C exhibited a higher total Li-ion conductivity of about 2.29×10^{-5} S/cm compared with those sintered at other temperatures. In order to enhance the Li-ion conductivity further, a synergistic optimization of zirconium doping and sintering time elongation has been performed. And the results show that the sample prepared under the optimal condition possesses a highest total ionic conductivity of 1.29×10^{-4} S/cm through the AC impedance measurement. This is probably because the grain boundary in LLTO was effectively modified and the porosity between grains was reduced extremely.

Keywords

Solid Electrolyte, Solid-State Reaction, $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$, Zr-Doped

$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 固体电解质固相合成及其掺杂改性

胡志伟, 江跃, 朱小红*

*通讯作者。

四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都
Email: Michael_hu2014@outlook.com, xhzhu@scu.edu.cn

收稿日期: 2018年1月17日; 录用日期: 2018年2月2日; 发布日期: 2018年2月9日

摘要

在无机固体电解质中, 氧化物基固体电解质因其具有稳定的机械性能和电化学性能, 而很有希望应用于下一代锂电池当中, 并且可以为锂电池中电解质泄露及产生火花等不安全问题提供一个有效的解决方案。 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 作为电解质材料, 拥有很高的晶粒电导率, 但晶界电导率偏低。本文采用传统固相法成功制备出立方相 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$, 实验中通过调节烧结温度, 发现在相同烧结时长下, 1300°C 得到的LLTO电解质的结晶度和纯度要比在 1200°C 、 1250°C 、 1350°C 下的高, 且在此温度下取得电解质电导率的最大值 $2.29 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 晶粒电导率则接近于 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。为了进一步提升材料的导电性, 采用 Zr^{4+} 掺杂, 通过XRD和SEM分析, 发现 Zr^{4+} 掺杂量为6% mol时, 经过12小时和24小时的保温烧结后, 材料的晶界特性得到明显优化, 致密性明显提升。通过交流阻抗测试, 发现材料的总电导率分别达到 $4.99 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 和 $1.29 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

关键词

固体电解质, 固相反应, LLTO, 锆掺杂

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

这些年来, 锂电池已经越来越广泛地应用于我们的日常生活中, 比如在手机、笔记本电脑以及其它的便携式电子设备中的应用。锂电池成为一种充满前景的新能源储能装置。作为锂电池的重要组成部分, 电解质在其中发挥着重要作用。最近, 在锂电池的实际应用过程中, 以液态和有机物为材料的电解质在受到挤压变形而发生泄漏以及遇见火花而易燃易爆等不安全问题时有发生, 人们迫切需要一种可以替代的新型电解质。而固态电解质的出现, 恰好解决了这些问题。同时, 以固体无机物为电解质的锂离子电池由于其具有高能量密度以及良好的安全性等优势而备受科研工作者的青睐。

目前已经开发出了很多种新型无机固态电解质材料体系[1][2], 包括硫磷基材料、氮氧化物基和氧化物及其含氧酸锂盐等, 大部分都表现出很高的离子导电性。在这些材料中, 氧化物基固体电解质由于其稳定的机械性能和电化学性能而备受瞩目。钙钛矿型锂镧钛基(LLTO)氧化物固体电解质[3]-[13], 据报道具有非常高的晶体电导率, 在室温条件下为 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 然而晶界电导率和总电导率却通常只在 10^{-5} S/cm 量级, 无法满足实际需要。过去十几年里, 大部分研究都集中在对LLTO材料晶体结构分析、合成制备以及在固态电池中应用等方面, 而很少有人对其成分配比改进进行研究。本文采用了传统固相法, 成功制备出了新配比下锂镧钛基氧化物固体电解质 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$, 并对获得的电解质材料进一步地采用掺杂改性和延长烧结时间等实验手段, 使电解质材料的性能得到大幅度的提升, 室温总电导率达到了 $1.29 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

2. 实验

2.1. 试剂来源与规格

在此实验中，所采用的试剂如表 1 所示，包括一水合氢氧化锂、氧化镧、二氧化锆、二氧化钛。

2.2. 实验仪器

在此实验过程中，所使用的仪器及其规格如表 2 所示，主要包括电子天平、行星式球磨机、箱式马弗炉、粉末压片机和电化学工作站等。

2.3. 实验制备过程

实验中，采用传统固相法制备 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 及相应掺 Zr^{4+} 改性的固体电解质样品，具体步骤如下：

1) 配料

按照化学计量比，用电子天平准确称量 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (95%，国药集团化学试剂有限公司)， TiO_2 (99%，国药集团化学试剂有限公司)， ZrO_2 (99%，成都市科龙化学试剂厂)， La_2O_3 (99.95%，国药集团化学试剂有限公司)，以制备纯相 LLTO 及掺 Zr^{4+} 的 LLTO。其中 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 过量称取 10%，以补偿高温烧结过程中 Li 元素的耗损。

2) 球磨后出料

将配好的原料一次装入球磨罐中，再加入一定量的无水乙醇，密封好球磨罐后放入行星球磨机中球磨 12 小时。球磨结束，将混合均匀的浆料倒入洁净的研钵中，之后将研钵置于烤灯下烘干。

3) 预烧处理

Table 1. Reagent sources and specifications for synthesizing $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$

表 1. 试剂来源及规格

药品名称	化学式	规格	生产商
一水合氢氧化锂	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	95%	国药集团化学试剂有限公司
氧化镧	La_2O_3	99.95%	国药集团化学试剂有限公司
二氧化锆	ZrO_2	99%	成都市科龙化学试剂厂
二氧化钛	TiO_2	99%	国药集团化学试剂有限公司

Table 2. Main instruments used in experiments

表 2. 实验主要使用仪器

仪器名称	型号	生产厂商
电子天平	FA1104N	上海精密科学仪器有限公司
行星式球磨机	QM-3SP2	南京大学仪器厂
厢式马弗炉	KBF1400	南京大学仪器厂
粉末压片机	T69YP-24B	天津科器高新技术公司
鼓风干燥箱	DHG-9075A	上海雷韵实验仪器制造有限公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
小型离子溅射仪	KYKY SBC-12	北京中科科仪股份有限公司
X 射线衍射仪	DX-2700X	丹东方圆仪器厂
扫描电子显微镜	JSM-5900LV	日本电子有限公司

将烘干的粉料装入刚玉坩埚中，并将其放入马弗炉中，让粉料在 1100°C 下烧结 12 小时，以获得具有一定晶体结构的前驱体。

4) 造粒成型

预烧完成后，将所得的粉体进行第二次球磨，时长为 12 小时。球磨后的粉体烘干结束放入洁净的研钵中，加入 6% 聚乙烯醇，充分研磨直至形成细小粘合的颗粒，将造好的颗粒以每次称取 0.35 g 的量置于压片机上压片。

5) 排胶

把已压好的陶瓷片放在刚玉板上，并将其放入已经设定好控温程序的马弗炉中，缓慢升温至 850°C，保温 2 小时后自然冷却至室温。

6) 烧结

将排胶后的陶瓷片分为四组，设置好马弗炉的升温速率和相关参数后，分别在 1200°C、1250°C、1300°C、1350°C 下保温烧结 12 小时，烧结完成后缓慢降温后自然冷却至室温。将得到的陶瓷片表面预处理后分别进行 SEM、XRD 和电化学阻抗测试。

7) 掺杂改性

对制备出的 LLTO 进行不同温度热处理后，得到最佳烧结温度 1300°C。在保持实验制备过程中各参数不变的前提下，仅改变掺杂量，对制备的 LLTO 成分进行 Zr⁴⁺掺杂以得到 Li_{0.33}La_{0.57}(Ti_(1-x), Zr_x)O₃ 其中 x = 0, 2 mol%, 4 mol%, 6 mol%, 8 mol%, 10 mol%。重复上述实验过程，将得到的陶瓷片表面预处理后分别进行 SEM、XRD 和电化学阻抗测试。

8) 提升烧结时长

将得到的掺杂性能最优的配比成分，保持 1300°C 烧结温度，提高保温烧结时长，由 12 小时延长为 24 小时，将得到的陶瓷片表面预处理后分别进行 SEM、XRD 和电化学阻抗测试。

3. 实验结果分析与讨论

3.1. 锂镧钛固体电解质的结构及性能分析

利用 X 射线衍射分析对通过烧结获得的陶瓷片的成分信息、晶体结构和物相纯度进行测定。测试仪器为丹东方圆仪器厂制造的 DX-2700 型 X 射线衍射仪。测试条件为：Cu-K α 射线，波长 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ，管电压 40 kV，管电流 30 mA，扫描范围为 20°C~70°C。Li_{0.33}La_{0.57}TiO₃ 陶瓷片的 XRD 图谱如图 1 所示。

与标准图谱对比得出所测样品为 Li_{0.33}La_{0.57}TiO₃，属于四方相(P4/3m 空间群)。见图 1 可以看到不同烧结温度下陶瓷片的 XRD 图，它们的主峰位置一致。通过对比可以发现，在 1300°C 下烧结的陶瓷片在(200) 晶面衍射峰的强度比其他温度下高出很多，XRD 谱峰很尖，半峰宽很窄，具有很高的结晶性，表现出择优取向生长特性。

将各温度下烧结的样品镀上金电极后，采用电化学工作站 CHI660E 对样品进行电化学阻抗测试，测试结果见图 2 所示的阻抗谱图，其中半圆代表：离子在电解质内传输的过程中，晶内电阻和晶界电阻共同作用随频率由高到低的变化情况。图中的直线表示的是在低频下，电解质和金电极界面出现阻塞电极的电极极化现象。由于导电离子无法穿过电极或者电解质界面，只能在电场力的作用下富集在界面上。阻抗谱图中的转折点表示锂离子在传输到电解质和电极界面时开始出现电极极化现象。通过 ZView 拟合计算得到电解质材料的各阻抗值，从中可以发现阻抗越大，半圆的直径也越大，转折点的位置也跟着变化。由于不同温度下，材料的阻抗存在差异，所以会发生曲线的偏移。从图中可以看出所获得的 LLTO 电解质材料的晶界阻抗很高。电导率相关计算公式：

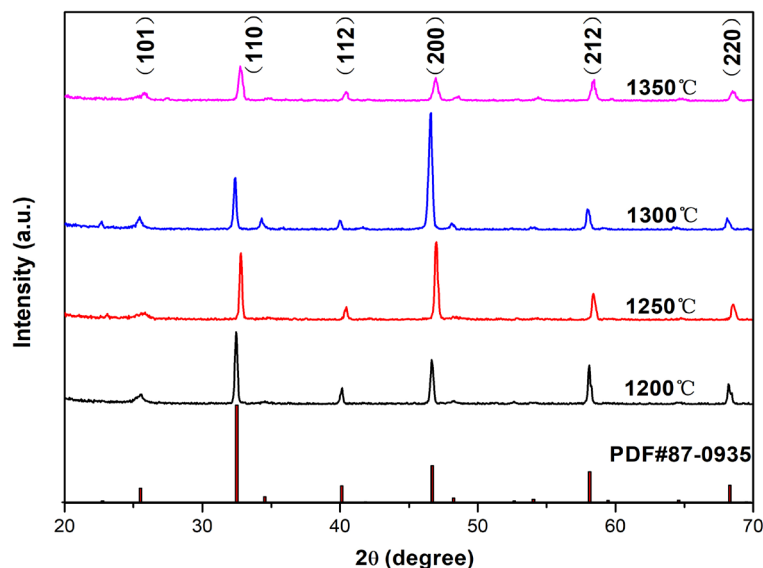


Figure 1. XRD patterns of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid-state electrolytes

图 1. $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 固态电解质 XRD 衍射图谱

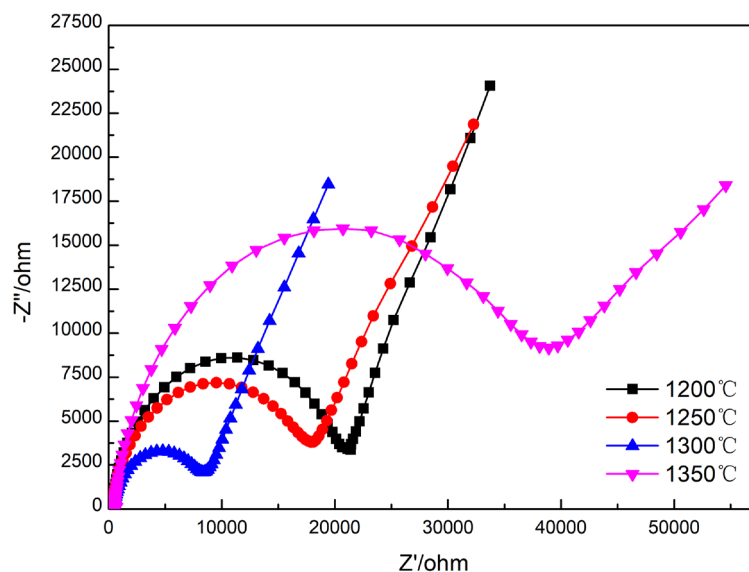


Figure 2. Impedance spectra for LLTO-based solid-state electrolytes sintered at different temperatures

图 2. 在不同温度下烧结获得的 LLTO 基固态电解质的阻抗谱图

$$\sigma = \frac{L}{R \times S}$$

其中 σ 、 R 、 S 、 L 分别代表所测陶瓷片的电导率、阻抗、电极截面积和厚度，又 $R_t = R_g + R_{gb}$ (R_t 、 R_g 和 R_{gb} 分别代表总电阻、晶粒电阻和晶界电阻)，通过计算可得到相应的 σ_t 、 σ_g 和 σ_{gb} ，分别表示总电导率、晶粒电导率和晶界电导率。

通过计算，得到见图 3 所示各样品的电导率。从图 3 中可以看到，材料的晶体电导率接近于 10^{-3} S/cm，与文献中的描述相符[10]，而晶界电导率和总电导率则比热压烧结的 LLTO 更低近一个数量级。因此，

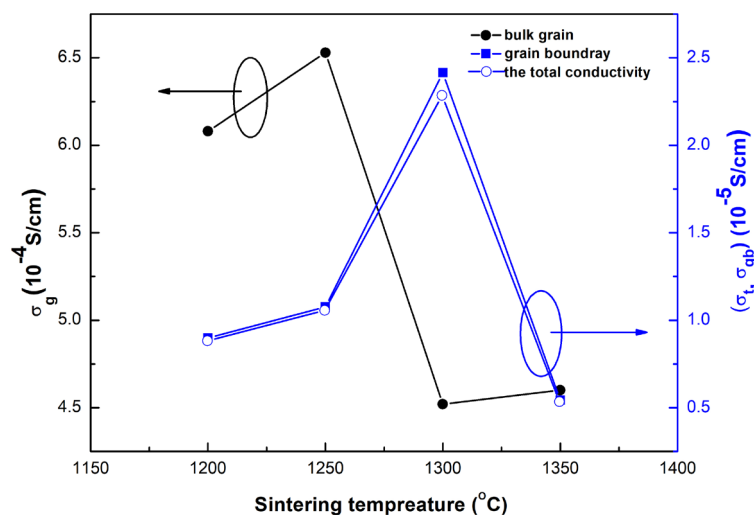


Figure 3. Bulk, grain boundary, and total conductivities of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid-state electrolytes

图 3. $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 固态电解质的晶粒、晶界和总电导率

我们采用了 Zr^{4+} 掺杂和延长烧结时间等方式对 LLTO 基固体电解质进行了改性研究，相关数据和讨论如下文所示。见图 3 清楚地反映出， $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 电解质材料电导率随着烧结温度变化呈现先升高后下降的趋势。在 1300°C ，其晶界电导率和总电导率同时取得最大值，分别为 2.41×10^{-5} S/cm 和 2.29×10^{-5} S/cm，出现这种现象的原因可能是：

第一、锂离子在材料内的迁移数不均一。在烧结过程中，随着烧结温度的升高，电解质材料的锂离子烧损越来越强。电解质总的电导率由晶界电导率控制，由于晶界处缺陷密度和表面能量高，所以在相同温度下烧结，晶界处的锂离子热烧损比晶体内部要强，这导致锂离子的分布不均匀，离子在材料内的迁移数均一性下降，进而表现出材料的总电导下降。

第二、电解质内部致密性变化。在 1300°C 附近可能存在一个临界温度，即致密化温度，当从低温状态下不断升温时，材料的致密化程度不断提高，孔隙减少，电解质的电导率呈现不断提高的趋势。当达到临界温度后继续提高烧结温度，材料内晶体急剧长大，直到晶粒之间相互接触挤压才停止生长。这种大晶体颗粒在过热后冷却，在晶体内部很容易产生热应力，当内应力超过晶体所能承受的临界应力时，材料容易产生裂纹，并在材料内部扩展。这些大的缺陷若处在锂离子传输通道上，将极大的阻碍离子的传输，从而增大电荷传递阻抗，宏观上表现为材料总的电导率下降[6] [10] [11]。

3.2. 锆掺杂锂镧钛固体电解质的结构与性能

晶界阻抗的大小对电解质的离子导电性有着重要的影响，而通过 Zr^{4+} 掺杂可以有效改善材料的电导率[5] [7] [9] [12] [13]。如上所述， 1300°C 下烧结的材料性能相对较好，本文选择了将不同 Zr^{4+} 含量分别加入到 LLTO 基固体电解质体系中，通过固相法，在 1300°C 制备 Zr^{4+} 杂的 LLTO，即 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}(\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$)，旨在改善晶界降低晶界阻抗，提升材料的导电性能。烧结完成后对各成分下的陶瓷片做了 XRD、SEM 和交流阻抗测试。

通过对各掺杂样品的 XRD 测试，得到见图 4 所示的 X 射线衍射图。从图中可以发现，随着掺杂 Zr^{4+} 含量的增加，(200)和(220)晶面的衍射峰劈裂越加明显，材料晶格的四方化程度增大，这是由于 Zr^{4+} 离子半径大于 Ti^{4+} ， Zr^{4+} 掺杂进入 LLTO 晶格后，引起晶格畸变，且随着 Zr^{4+} 含量增加，晶格畸变度(即四方化程度)逐渐增大。

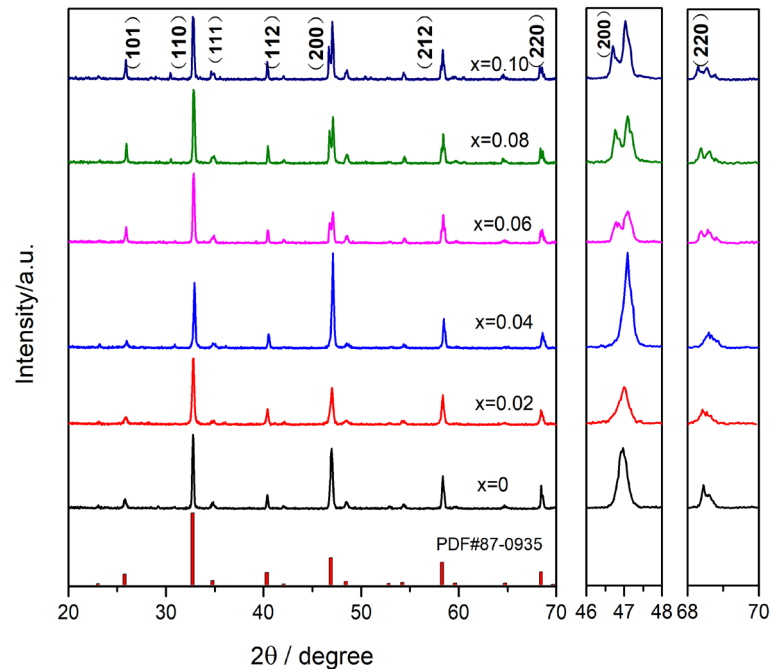


Figure 4. XRD patterns of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}(\text{Ti}_{(1-x)}, \text{Zr}_x)\text{O}_3$ sintered at 1300°C with $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$, respectively

图 4. 1300°C 烧结得到 Zr^{4+} 掺杂 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}(\text{Ti}_{(1-x)}, \text{Zr}_x)\text{O}_3$ 的 XRD 图谱 ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$)

通过交流阻抗测试,可以得到,随着掺杂量的变化,材料的界内电阻和晶界电阻变化情况见图 5 所示。通过计算得到陶瓷片的离子电导变化见图 6。由图知, $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}(\text{Ti}_{1-x}, \text{Zr}_x)\text{O}_3$ 的室温晶粒电导率随着 Zr^{4+} 含量的增加而降低,晶粒电导率减少源于离子掺杂造成衍射峰的劈裂和晶格畸变[5]。然而,在图 6 中,随着掺杂离子含量增加晶界电导率在 $x = 0.02$ 至 0.06 区间增加,而在 0.06 至 0.10 区间减小。晶界阻抗在 $x = 0.06$ 取得最小值,相应的晶界电导率在此处取得最大值 $\sigma_{\text{gb}} = 6.05 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,该值是掺杂之前的 2 倍多。见图 7 为纯相和 Zr^{4+} 掺杂的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 陶瓷片的表面形貌 SEM 图像,从图中可以发现,在相同的热处理工艺下, Zr^{4+} 掺杂的陶瓷片相对于未掺杂的陶瓷片孔隙率更低、致密性更高。从图 7(c) 和图 7(f) 中可以发现,掺杂相对于未掺杂的陶瓷片晶界变得相对要模糊,局部呈现融化状态。总体分析,可以发现 Zr^{4+} 可以在一定范围内提升材料的致密性,增加锂离子有效传递路径,避免电解质内部微孔聚集阻碍离子传递;同时,掺杂在一定程度上降低材料的比表面积,降低材料的晶界阻抗,从而提升材料的总的电导率。

要提升材料的电导率,很大程度上就是要改善晶界特性,降低其对离子传输的阻碍作用。通过 Zr^{4+} 掺杂来改善 LLTO 快离子导体电导率的方式,在很大程度上就是发挥 Zr^{4+} 对多晶电解质材料的晶界进行修饰改性作用。从图 7 的(e)、(f)可以发现:材料的致密程度虽有很大的提升,但母相的均匀性并不好,大小不一,有可能源于母相的烧结并不充分,基体相没能够得到充分的长大。所以,我们采取了延长保温烧结时间,从 12 小时延长到 24 小时的热处理方式对之前得到的性能进一步优化。通过延长保温时间,为母相提供充分的长大时间,使组织均匀化,同时降低材料的比表面积,减小晶界对离子传输的影响。将所得到的样品进行交流阻抗测试,测试结果如图 8 所示。通过 Z-VIEW 软件拟合,得到材料的晶体阻抗为 291Ω ,晶界电阻为 1282Ω ,通过计算得到材料的晶体电导率、晶界电导率和总电导率分别为 $6.95 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $1.58 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和 $1.29 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。从中可以发现相比于仅 12 小时的保温时间,保温 24 小

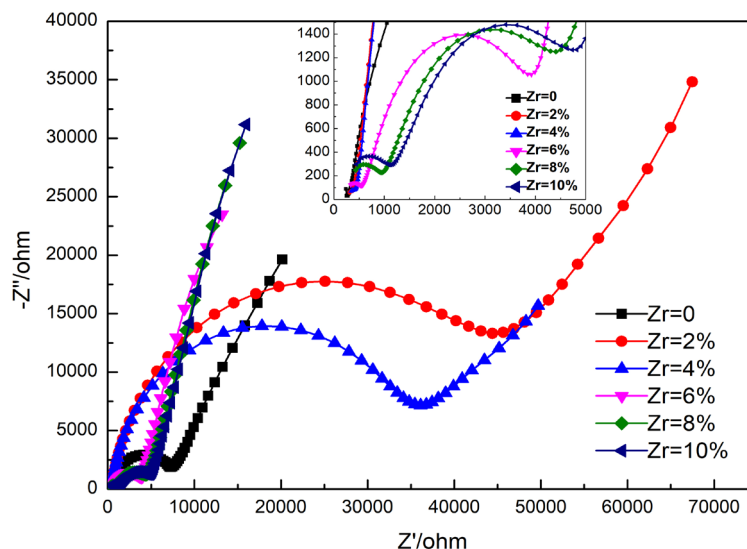


Figure 5. Zr^{4+} -content dependences of bulk- and grain-boundary-controlled impedances in $Li_{0.33}La_{0.57}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ sintered at $1300^\circ C$

图 5. $1300^\circ C$ 烧结的不同 Zr^{4+} 掺杂量的 LLTO 晶界及晶粒阻抗谱图

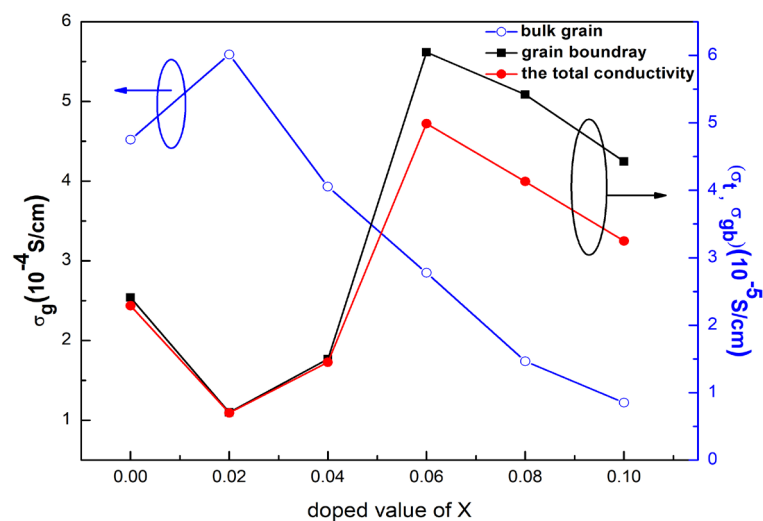


Figure 6. Zr^{4+} -content dependences of conductivities in $Li_{0.33}La_{0.57}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ sintered at $1300^\circ C$

图 6. $1300^\circ C$ 烧结的不同 Zr^{4+} 掺杂量的 LLTO 电导率变化图

时得到的电解质性能有很大的提升，尤其是晶界阻抗下降明显，从而整体上大幅度提升了电解质材料的电导率。

4. 结论

实验采用固相法很好地制备出了钙钛矿型 $Li_{0.33}La_{0.57}TiO_3$ 固体电解质。实验中按照最终烧结温度的不同分成四组做对比实验，分别是 $1200^\circ C$ 、 $1250^\circ C$ 、 $1300^\circ C$ 和 $1350^\circ C$ 。通过实验得出：在 $1300^\circ C$ 下热处理烧结得到的 LLTO 固体电解质材料具有更好的结晶性，具有更高的离子总电导率，为 $2.29 \times 10^{-5} S/cm$ 。为了进一步改善 LLTO 基固体电解质的离子电导性，我们采用了 Zr^{4+} 掺杂，即形成 $Li_{0.33}La_{0.57}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$)，通过实验发现当 $x = 0.06$ 时，具有最高的离子电导率。在此基础

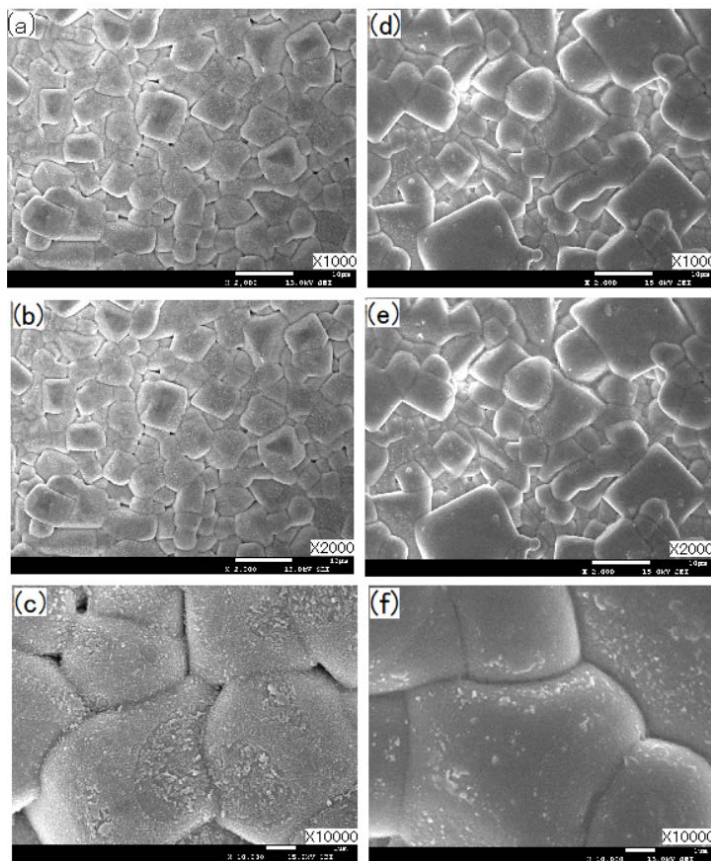


Figure 7. Surface SEM patterns of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ and $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0.06$) sintered at 1300°C : (a); (b) and (c) pure $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$; (d); (e) and (f) Zr^{4+} -doped $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0.06$)

图 7. 在 1300°C 烧结 12 小时后退火的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 陶瓷片和 Zr^{4+} 掺杂的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0.06$) 陶瓷片的表面 SEM 形貌图: (a); (b) 和 (c) $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 陶瓷片; (d); (e) 和 (f) Zr^{4+} 掺杂的陶瓷片

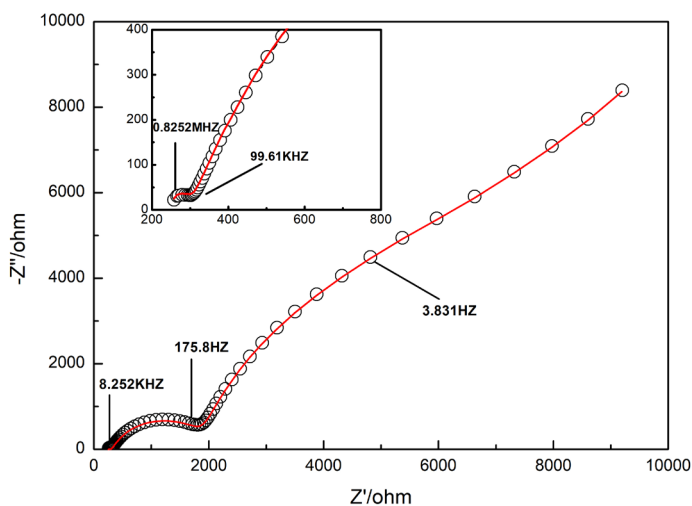


Figure 8. Impedance spectroscopy of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ with $x = 0.06$, sintered at 1300°C for 24 hours

图 8. 1300°C 烧结保温 24 小时的 Zr^{4+} 掺杂 LLTO (掺杂量为 6% mol) 的阻抗谱图

上, 通过进一步地延长烧结保温时间的实验手段, 发现室温下总电导率达到了 1.29×10^{-4} S/cm, 性能得到了很大提升。这也说明当 Zr^{4+} 离子含量在 6% mol 或者附近的一个小范围内掺杂以及延长烧结的保温时间能够很好地改善基体材料的致密性, 提升离子的迁移性能; 同时, 两种工艺的结合, 很好地提升了基体材料的均匀性, 加速晶界的退化, 晶界面积的减少可以降低晶界阻抗的影响, 提升该配比下电解质的总电导率。

致谢

感谢国家重大科学研究计划青年科学家专题项目(2013CB934700)和四川省重点研发项目(2017GZ0396)资助。

基金项目

国家重大科学研究计划青年科学家专题项目(2013CB934700)、四川省重点研发项目(2017GZ0396)资助。

参考文献 (References)

- [1] Manthiram, A., Yu, X. and Wang, S. (2017) Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes. *Nature Reviews Materials*, **2**, Article No. 16103. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>
- [2] Bachman, J.C., Mui, S., Grimaud, A., Chang, H.H., Pour, N., Lux, S.F., Paschos, O., Maglia, F., Lupart, S., Lamp, P., Giordano, L. and Yang, S.H. (2016) Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chemical Reviews*, **116**, 140-162. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00563>
- [3] Wolfenstine, J. and Allen, J.L. (2008) Reaction of $Li_{0.33}La_{0.57}TiO_3$ with Water. *Journal of Materials Science*, **43**, 7247-7249. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3048-5>
- [4] Stramare, S., Thangadurai, V. and Weppner, W. (2003) Lithium Lanthanum Titanates: A Review. *Chemistry of Materials*, **15**, 3974-3990. <https://doi.org/10.1021/cm0300516>
- [5] Ling, M.E., Zhu, X., Jiang, Y. and Zhu, J. (2016) Comparative Study of Solid-State Reaction and Sol-Gel Process for Synthesis of Zr-Doped $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ Solid Electrolytes. *Ionics*, **22**, 2151-2156. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1744-8>
- [6] Yang, K., Wang, J. and Fung, K. (2008) Roles of Lithium Ions and La/Li-Site Vacancies in Sinterability and Total Ionic Conduction Properties of Polycrystalline $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ Solid Electrolytes ($0.21 \leq x \leq 0.50$). *Journal of Alloys and Compounds*, **458**, 415-424. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.130>
- [7] Chen, K., Huang, M., Shen, Y., Lin, Y. and Nan, C.W. (2013) Improving Ionic Conductivity of $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ Ceramics by Introducing $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Sol into the Precursor Powder. *Solid State Ionics*, **235**, 8-13. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.01.007>
- [8] Thangadurai, V. and Weppner, W. (2006) Recent Progress in Solid Oxide and Lithium Ion Conducting Electrolytes Research. *Ionics*, **12**, 81-92. <https://doi.org/10.1007/s11581-006-0013-7>
- [9] Chen, K., Huang, M., Shen, Y., Lin, Y. and Nan, C.W. (2012) Enhancing Ionic Conductivity of $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ Ceramics by Introducing $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Electrochimica Acta*, **80**, 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.115>
- [10] Wolfenstine, J., Allen, J.L., Read, J., Sakamoto, J. and Gonzalez-Doncel, G. (2010) Hot-Pressed $Li_{0.33}La_{0.57}TiO_3$. *Journal of Power Sources*, **195**, 4124-4128. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.109>
- [11] Cho, Y., Wolfenstine, J., Rangasamy, E., Kim, H., Choe, H. and Sakamoto, J. (2012) Mechanical Properties of the Solid Li-Ion Conducting Electrolyte: $Li_{0.33}La_{0.57}TiO_3$. *Journal of Materials Science*, **47**, 5970-5977. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6500-5>
- [12] Nong, J., Xu, H., Yu, Z., Zhu, G. and Yu, A. (2015) Properties and Preparation of Li-La-Ti-Zr-O Thin Film Electrolyte. *Materials Letters*, **154**, 167-169. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.088>
- [13] Wolfenstine, J., Jo, H., Cho, Y., David, I.N., Askeland, P., Case, E.D., Kim, H., Choe, H. and Sakamoto, J. (2013) A Preliminary Investigation of Fracture Toughness of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ and Its Comparison to Other Solid Li-Ion Conductors. *Materials Letters*, **96**, 117-120. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.021>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2326-3512，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：cmp@hanspub.org