

Preparation and Characterization of LLTO-Based Solid Electrolytes by Liquid-Phase-Assisted Sintering

Yuxi Zhou, Yue Jiang, Yi Huang, Zhiwei Hu, Qingyuan Wang, Xiaohong Zhu*

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan
Email: ZhouYuxi95@163.com, *xhzhu@scu.edu.cn

Received: Mar. 2nd, 2020; accepted: Mar. 16th, 2020; published: Mar. 23rd, 2020

Abstract

Compared with liquid electrolyte lithium-ion batteries, all-solid-state batteries have great potential in improving safety and obtaining high performance. However, there are still many bottlenecks in the development of all-solid-state batteries. The insufficient room-temperature ionic conductivity ($10^{-5}\sim 10^{-3}$ S/cm) when compared to those of conventional organic liquid electrolytes (10^{-2} S/cm), the difficulty in informing an effective electrode-electrolyte interface and insufficient fundamental understanding of the interfacial process after charge/discharge all hinder the practical application of such devices. Lithium strontium titanate ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, represented as LLTO) is a good kind of ionic conductor for all-solid-state batteries. Its bulk conductivity at room temperature can reach 10^{-3} S/cm when $x = 0.10$, which is close to the conductivity of organic liquid lithium-ion conductor. In this work, LLTO solid electrolyte materials were synthesized at different temperatures and Li_2CO_3 was used as a liquid-phase sintering aid to improve the sintering behavior of LLTO and to enhance the ionic conductivity. The experimental results show that the optimum sintering temperature of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ is 1300°C and the total conductivity at this temperature is 2.29×10^{-5} S/cm. The addition of Li_2CO_3 has a positive effect on the electrical properties of LLTO. When 1.0 wt% Li_2CO_3 is added, the total conductivity of LLTO reaches 4.92×10^{-5} S/cm and 2.89×10^{-5} S/cm at the sintering temperature of 1300 and 1200°C , respectively, both of which are significantly higher than that of LLTO samples sintered at the same temperatures without the sintering aid.

Keywords

All-Solid-State Lithium-Ion Battery, Solid Electrolyte, LLTO, Sintering Aid

液相辅助烧结LLTO基固体电解质的制备与表征

周玉玺, 江跃, 黄毅, 胡志伟, 王青元, 朱小红*

*通讯作者。

四川大学材料科学与工程, 四川 成都
Email: ZhouYuxi95@163.com, *xhzhu@scu.edu.cn

收稿日期: 2020年3月2日; 录用日期: 2020年3月16日; 发布日期: 2020年3月23日

摘要

在传统的电池系统中, 有机液态电解液存在诸多安全问题, 于是更安全高效的固态电解质成为了当前研究的热点。但全固态电池的发展与应用仍存在许多瓶颈, 还存在着比如固体电解质的室温离子导电率比传统液体有机电解质的低两个数量级、研究者对充放电过程中的电极 - 电解质界面了解不够充足等问题。钛酸镧锂($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$)是目前被国内外广泛关注的全固态电池离子导体之一, $x = 0.10$ 时其晶粒电导率与有机液锂电电解质的性能相近, 可达到 10^{-3} S/cm ; 然而只有 10^{-5} S/cm 数量级的晶界电导, 成为了影响其总离子导电率的主要因素。本文探究了不同煅烧温度所制备的LLTO性能, 并探究了加入不同比例的 Li_2CO_3 作为液相烧结助剂时, LLTO的烧结及离子电导率改善行为。实验结果表明, 在 1300°C 烧结的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 总电导率取得最高的 $2.29 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。添入 1.0 wt\% 的 Li_2CO_3 对LLTO电学性能的影响最好, 在烧结温度为 1300°C 时, 总电导率达到 $4.92 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 在 1200°C 烧结的样品总电导率为 $2.89 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 均高于不加助烧剂时LLTO样品的总电导率。

关键词

全固态锂离子电池, 固体电解质, LLTO, 助烧剂

Copyright © 2020 by author(s) 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

近三十年来, 二次锂离子电池(LIB)在便携式电子设备、混合动力汽车和电动汽车等领域得到了广泛的发展和应用。它具有能量密度高、功率密度高、循环寿命长、自放电小等优点, 被认为是最具优势和发展前景的储能装置。液体电解质作为目前商业锂电池的离子传输介质, 仍然存在一些缺点, 比如其热稳定性和泄漏的安全隐患[1]-[6]。此外, 窄的电压窗口也限制了高电位阴极材料的应用[7] [8]。固体电解质是一种安全有效的替代品, 固态电解质与液态电解质相比具有更强的安全性。例如, 具有一定离子导电性和优异循环性的固态锂磷氧氮化物(LIPON)电解质已经在 17~20 年前被开发出来, 并成功商业化地用于为心脏起搏器提供动力的薄膜电池。然而, 在 298 K 下, 10^{-6} S/cm 的离子电导率比液态电解质低几个数量级, 限制了 LIPON 基薄膜电池在其他领域的应用。尽管固体聚合物电解质(SPE)在室温下的离子电导率高于 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 但是添加易燃的辅助有机溶剂会增加泄漏、污染甚至燃烧的风险, 这与目前液体电解质基 LIBs 有类似的隐患[9] [10]。因此, 新型高离子导电性的固体电解质材料被提出并成为了目前研究的重点。

钛酸镧锂($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$)是一种钙钛矿型氧化物电解质, 自被发现以来, 就因其稳定的机械性能和优异的电化学性能而受到广泛关注和研究。由于 A 位空位为锂离子的运输提供了空间和有效的迁移路径, 使得室温下块体晶体 LLTO 的离子电导率可达到 10^{-3} S/cm [11]。此外, LLTO 还具有极低的电子电导率,

以及在宽电压窗口下优异的热稳定性。然而只有 10^{-5} S/cm 数量级的晶界电导率和总电导率[9]，难以满足实际的需要。在过去的研究中，主要都集中在 LLTO 材料的晶体结构分析、电极 - 电解质界面分析以及在固态电池中应用等方面，对合成制备特别是液相辅助烧结的研究较少。本文采用传统固相法，以 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 为原料配比，探究了 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 的最佳烧结温度。在此基础上加入烧结助剂 Li_2CO_3 ，在一定程度上降低 LLTO 的烧结温度，提升 LLTO 的致密性，改善其晶界特性。最终发现在烧结温度为 1300°C ，添入 1.0 wt% 的 Li_2CO_3 烧结助剂时，LLTO 样品的总电导率达到最好的 4.92×10^{-5} S/cm。

2. 实验

2.1. 试剂来源与规格

实验中所用试剂来源及规格如表 1 所示。

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

表 1. 实验中所用试剂来源及规格

药品名称	化学式	规格	生产商
一水合氢氧化锂	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	99.0%	阿拉丁(Aladdin)试剂
氧化镧	La_2O_3	99.99%	国药集团化学试剂有限公司
二氧化钛	TiO_2	99.0%	成都市科龙化工试剂厂
碳酸锂	Li_2CO_3	98.0%	国药集团化学试剂有限公司

2.2. 实验仪器

实验制备及表征中主要使用的仪器如表 2 所示。

Table 2. The main instruments used in experiments

表 2. 实验制备及表征中主要使用的仪器

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
精密阻抗分析仪	4294A	美国 Agilent 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

2.3. 实验制备过程

采用传统固相法制备 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ，本实验中以 $x = 0.11$ 为配比，并加入 Li_2CO_3 为助烧剂，具体步骤如下：

1) 配料

根据比例计算药品用量, 用电子天平准确称量 La_2O_3 (99.99%, 国药集团化学试剂有限公司), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, 阿拉丁(Aladdin)试剂), TiO_2 (99.0%, 成都市科龙化工试剂厂), 为了补偿 Li 在高温烧结时的消损, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 过量称取 10%。

2) 球磨后出料

将配好的原料装入填有氧化锆磨球的聚乙烯球磨罐中, 并加入无水乙醇至球磨罐内壁 70% 高处。将密封好的球磨罐置于行星球磨机内, 均匀球磨 12 个小时。球磨完成后将浆料倒入研钵中, 放置于烤灯下烤干至龟裂状。

3) 预烧处理

将烘干后的原料磨成粉末状, 放入坩埚中并压实, 然后放入马弗炉中进行预烧。预烧方式为在常温下以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1100°C , 并在 1100°C 保温 12 小时, 从而将杂质水分析出, 得到具有一定晶体结构的前驱体。

4) 二次球磨

待烧结完成后坩埚冷却至室温, 将粉体放入球磨罐中, 同时加入不同比例(质量分数分别为 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, 2 wt%, 2.5 wt%, 3 wt%)的 Li_2CO_3 (98.0%, 国药集团化学试剂有限公司)。加入无水乙醇之后进行二次球磨, 球磨时长为 12 小时。球磨完成后将浆料倒入研钵中, 放置于烤灯下烤干至龟裂状。

5) 造粒成型

烤干后加入粘接剂(6 wt% 聚乙烯醇溶液), 用研棒研磨, 使得粉体和粘接剂均匀混合。重复加胶 - 研磨步骤, 直至粉体变为均匀且满足压片需求的微小颗粒。用天平称取 0.35 g 造粒完成后的母粉颗粒, 置于压片磨具中, 使用压片机在 10 MPa 的压力下压成直径为 10 mm、厚度约为 1.0 mm 的圆片坯体。

6) 排胶

将圆片排列在刚玉板上放入马弗炉中, 从室温以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 120°C , 保温 2 小时后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 550°C , 保温 4 小时后结束, 目的是将引入的粘接剂排出。

7) 烧结

排胶完成后, 将圆片堆叠并铺上母粉, 继续在马弗炉中烧结, 升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 1100°C 、 1200°C 、 1300°C , 并保温烧结 12 个小时。烧结完成后, 将样品进行 XRD 和 SEM 等结构表征测试, 并在样品圆片双面镀金后进行电化学阻抗测试。

3. 实验结果分析与讨论

3.1. 煨烧温度对 LLTO 晶体结构及性能的影响

通过 X 射线衍射仪(XRD)对烧结完成的陶瓷片进行物相分析, 利用获得的 XRD 图谱即可分析出样品结构对称性、杂质相结构、晶格常数等信息。本文采用的 X 射线衍射仪是丹东方圆仪器集团公司的 DX-2700 型, 测试条件为: 铜靶 $K\alpha$ 射线, 波长 1.54180 \AA , 管电压 35 kV, 管电流 25 mA, 扫描速率 $0.03^\circ/\text{s}$, 扫描范围为 $20^\circ\sim 70^\circ$, 采样时间 1 s。图 1 为不同烧结温度下 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 陶瓷样品的 XRD 图谱。

通过分析 XRD 图谱并与标准图谱对比可知: 当烧结温度为较低的 800°C 时, XRD 图谱出现了较多的杂相, 这是因为烧结温度较低, 钛和镧的氧化物未能充分参与合成反应。当烧结温度升高至 900°C 时, 杂相依旧较多, 但是相对于 800°C 烧结时已有一定的改善。当烧结温度达到 1000°C 时, 样品结构和纯度已有明显改善。当烧结温度为 1200°C 至 1350°C 时, 主峰位置一致, 杂相几乎消失, 所制备出的 LLTO 样品均为四方相的钙钛矿结构。

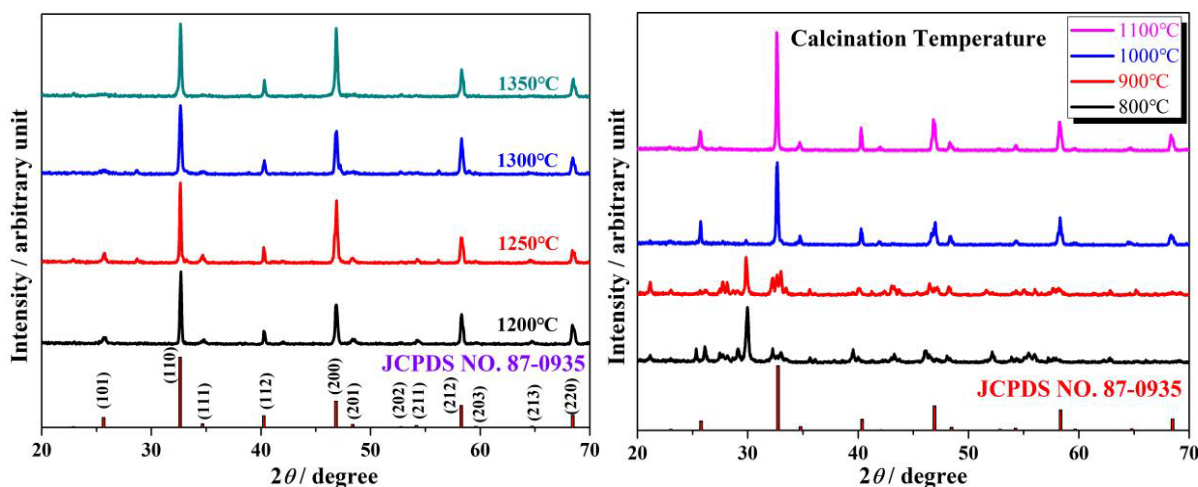
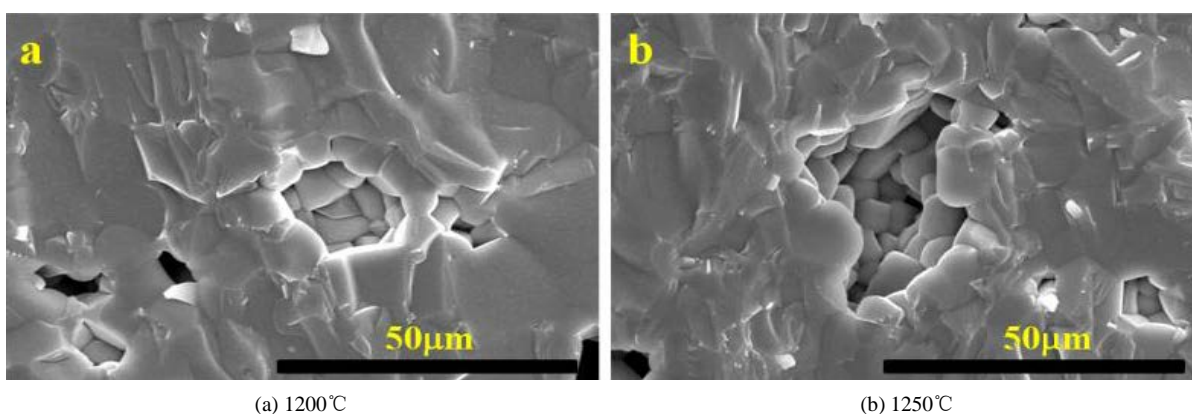


Figure 1. XRD patterns of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid-state electrolytes

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

图 2 是不同温度烧结制备的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 的 SEM 图像, 由图可知, 各温度下烧结的样品都以四方相晶粒为主, 晶粒较为致密, 晶粒尺寸均匀。在各个 SEM 图像中, 皆有一定比例的孔隙, 其中在 1300°C 烧结的样品的孔隙率更低, 晶界相对其他组更模糊, 致密度更好, 从而避免了电解质内部微孔聚集, 为锂离子的传递提供了更多的有效路径。

为了获取样品的离子导电性能, 我们将圆陶瓷片的两面电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, 拟合后得到图 3 所示的 LLTO 基固态电解质在各温度下烧结的晶粒阻抗和晶界阻抗的图谱。为了更直观地展示陶瓷片性能, 通过计算公式: $\sigma = L/(S \times R)$ (σ : 电导率; L : 样品厚度; S : 样品表面积; R : 总电阻)得到表 3 中各个温度烧结的样品的电导率。可以看出, LLTO 的总电导率与晶界电阻呈正相关关系, 大约在 10^{-5} S/cm 数量级, 符合文献中的描述[11]。LLTO 的总电导率在 $1200^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ 范围内随着烧结温度的增高呈现先上升后下降的趋势, 并在 1300°C 的烧结温度时取得最大值 2.29×10^{-5} S/cm, 这也与前文基于 XRD 和 SEM 图像的分析结果吻合。在 1300°C 烧结取得性能最佳的原因可能是由于烧结温度对电解质致密化的影响: 从低温开始随着烧结温度的增加, 电解质材料结晶质量提高, 致密度不断提升, 空隙减少, 有利于锂离子的传输; 当达到临界温度后(即致密化温度[12]: 在该温度烧结的材料取得最佳致密度), 随着温度的增高, 晶粒过大相互挤压, 冷却时由于热应力可能超过晶体所能承受的临界应力, 继而在内部产生裂纹, 阻碍了离子的传输, 导致总电导率下降。



(a) 1200°C

(b) 1250°C

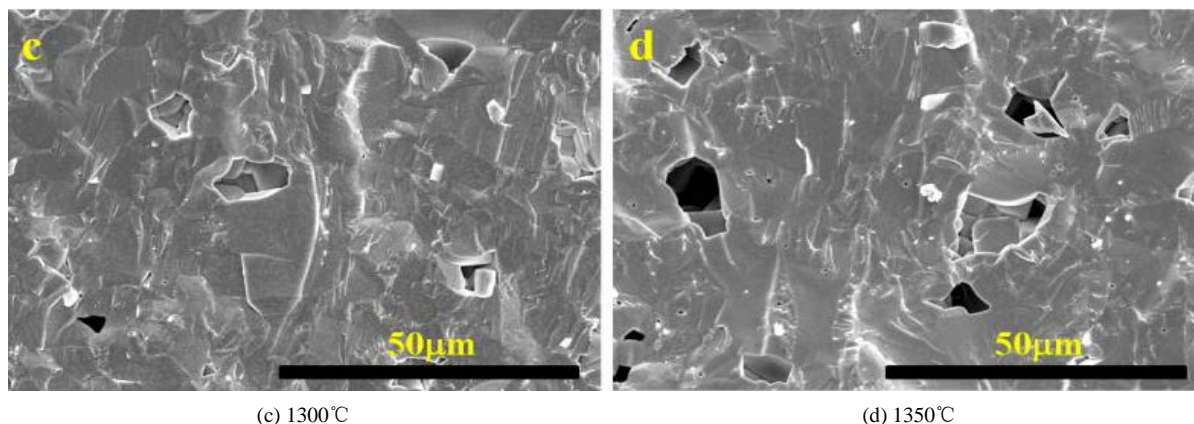


Figure 2. Surface SEM patterns of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ sintered at (a) 1200°C; (b) 1250°C; (c) 1300°C; (d) 1350°C
图 2. 不同温度烧结制备的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 样品的 SEM 图像。(a) 1200°C; (b) 1250°C; (c) 1300°C; (d) 1350°C

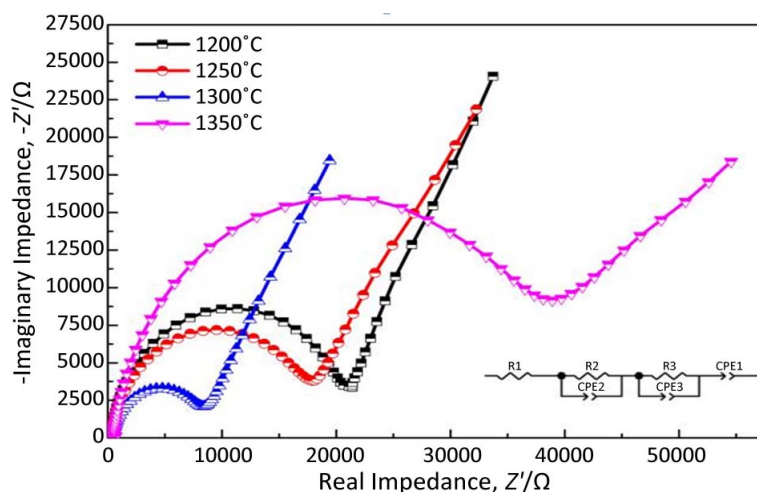


Figure 3. An equivalent circuit of bulk impedance and grain boundary impedance for LLTO-based solid-state electrolytes
图 3. LLTO 基固态电解质在各温度下烧结的晶粒阻抗和晶界阻抗的等效图

Table 3. Grain resistance, grain boundary resistance, grain conductivity, grain boundary conductivity and total conductivity of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ samples prepared at different sintering temperatures

表 3. 不同烧结温度下制备的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 样品的晶粒电阻, 晶界电阻, 晶粒电导率, 晶界电导率与总电导率

烧结温度(°C)	晶粒电阻(Ω)	晶界电阻(Ω)	晶粒电导率(10^{-4} S/cm)	晶界电导率(10^{-5} S/cm)	总电导率(10^{-5} S/cm)
1200	292	19752	6.08	0.899	0.886
1250	265	16083	6.53	1.07	1.06
1300	399	7489	4.52	2.41	2.29
1350	390	33017	4.60	0.543	0.537

3.2. 烧结助剂 Li_2CO_3 对锂镧钛氧固体电解质的结构与性能影响

从上文可知, 选择合适的烧结温度对制备的 LLTO 性能有着至关重要的作用, 因此我们选择加入烧结助剂 Li_2CO_3 对 LLTO 的烧结工艺做进一步的探究。选择 Li_2CO_3 是因为其熔点为 618°C, 远低于 LLTO 的烧结温度, 在烧结时可以起到液相辅助烧结的作用, 颗粒间发生粘接并填充气孔, 同时溶解在液相 Li_2CO_3 中的 LLTO 小晶粒也会向 LLTO 大晶粒表面沉积, 从而促进烧结。通过 Li_2CO_3 烧结助剂的引入, 可帮助 LLTO

在更低的温度烧结,从而一定程度上避免 Li 的消耗损失。此外, Li_2CO_3 的引入在提升 LLTO 致密性的同时,对其晶界特性也有改善作用,从而获取更高的晶界电导率。本文选择在二次球磨时加入 LLTO 母粉质量 0.0 wt%~3.0 wt% 的 Li_2CO_3 作为烧结助剂,分别在 1100°C、1200°C、1300°C 制备 LLTO 固体电解质样品。

图 4 是在 1200°C 和 1300°C 时不同 Li_2CO_3 添加量下制备的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 样品的 XRD 图。可以看出添加 Li_2CO_3 烧结助剂不高于 2.0 wt% 时, LLTO 的 XRD 并无较大变化。这是由于 Li_2CO_3 在高温烧结时易分解, CO_3^{2-} 高温时变为 CO_2 气体排出,剩下的 Li 元素又是对 LLTO 烧结时损耗的 Li 的有效补充,所以此过程中并不会引入杂质,对晶体结构影响也极为微小。

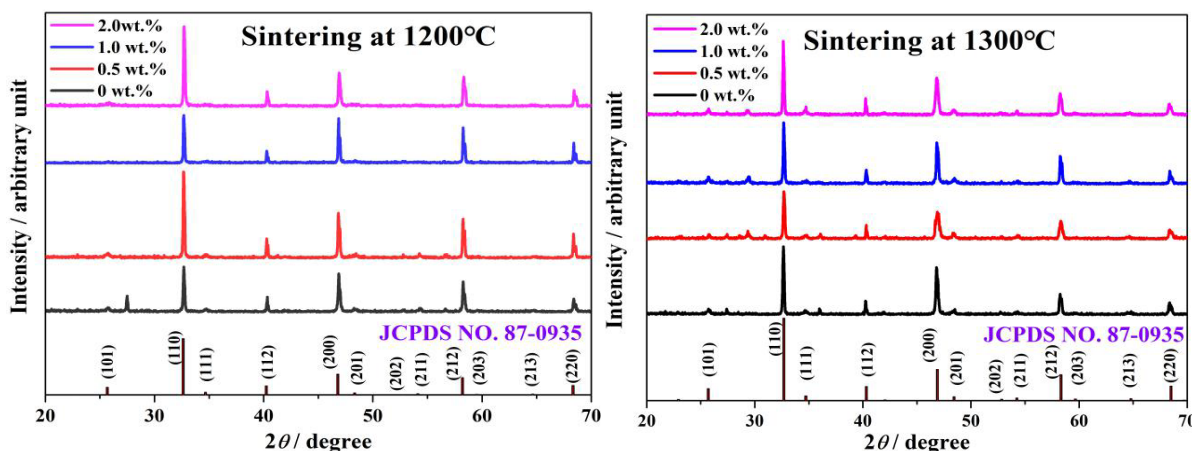


Figure 4. XRD patterns of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ samples prepared at 1200 and 1300°C with different Li_2CO_3 additions

图 4. 在 1200°C 和 1300°C 时不同 Li_2CO_3 添加量下制备的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 样品的 XRD 图

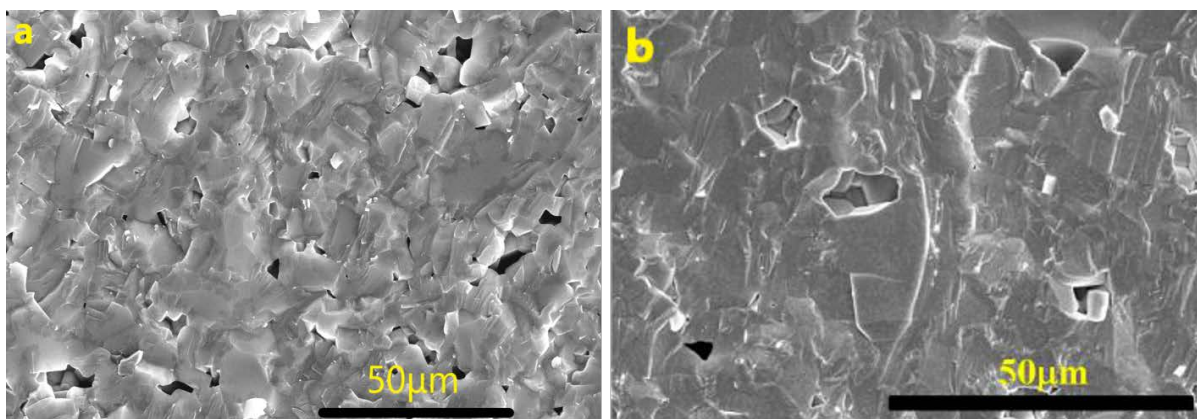


Figure 5. (a) Surface SEM pattern of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ sintered at 1200°C with 1.0 wt% Li_2CO_3 added; (b) Surface SEM pattern of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ sintered at 1300°C without Li_2CO_3 added

图 5. (a) 添加 1.0 wt% Li_2CO_3 在 1200°C 烧结的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 的 SEM 图像; (b) 未添加 Li_2CO_3 在 1300°C 烧结的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 的 SEM 图像

图 5(a) 是添加 1.0 wt% Li_2CO_3 在 1200°C 烧结的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 的 SEM 图像; (b) 是未添加 Li_2CO_3 在 1300°C 烧结的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 的 SEM 图像。由图(a)可知, 添加了助烧结剂 Li_2CO_3 的样品表面形貌主要以 LLTO 相晶粒为主, 晶粒尺寸均匀, 致密度较好, 但是也存在少量的一些孔洞和缝隙。(a)、(b) 两个样品均结合紧密, 致密度相近, 无明显晶界, 有利于离子的穿梭, 表明 Li_2CO_3 助烧结剂能够在一定程度上降低 LLTO 固体电解质的烧结温度。

图 6 是在 1100°C, 1200°C 和 1300°C 时不同 Li_2CO_3 添加量下制备的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 样品的交流阻抗谱。

图 6 表明, 在 1100℃ 烧结时, 添加烧结助剂 Li_2CO_3 对 LLTO 的晶界阻抗起负面作用。这可能是因为在烧结温度较低时, Li_2CO_3 未能充分液化起到液相烧结的作用, 同时可能杂质排出不充分, 导致晶体缺陷的出现从而使晶界电导率下降。

为了更直观地展现出各温度下、各助剂添加比例下的 LLTO 样品电导率, 我们根据样品的交流阻抗谱计算并制作出了烧结温度 1200℃ (表 4) 和 1300℃ (表 5) 时不同 Li_2CO_3 含量的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 样品的晶粒电阻, 晶界电阻, 晶粒电导率, 晶界电导率与总电导率; 并绘制了 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 的总电导率随 Li_2CO_3 添加量的变化关系 (图 7)。

由表 4、表 5、图 7 可知, 在 1200℃ 及 1300℃ 烧结的样品, 烧结助剂 Li_2CO_3 的添加比例在 0 wt%~2.0 wt% 时, 随着烧结助剂的添加, 总电导率呈现先增大再减小的趋势。这是因为助烧结剂 Li_2CO_3 的熔点只有 618℃, 在升温过程中会生成液相, 液相可以填充气孔以提高 LLTO 样品的致密性, 并且溶解在液相中的 LLTO 小晶粒也更容易通过液相的传质作用在 LLTO 大晶粒表面沉积, 进一步促进烧结。但是随着 Li_2CO_3 进一步增加, 晶界阻抗反而会有所提高, 这可能与 1100℃ 烧结时晶界阻抗升高的原因相同。同时还可知, 助烧结剂 Li_2CO_3 的添加比例为 1.0 wt% 时, 在 1300℃ 总电导率取得最大值 $4.92 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 是不添加烧结助剂在 1300℃ 烧结时, 样品取得最大总电导率 $2.29 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 的两倍多, 这也进一步证实了助烧结剂 Li_2CO_3 对 LLTO 烧结的正向作用。此外, 助烧结剂 Li_2CO_3 的添加比例为 1.0 wt% 时, 1200℃ 烧结的样品电导率为 $2.89 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 也略高于不添加烧结助剂时在 1300℃ 烧结样品的电导率, 说明了助烧结剂 Li_2CO_3 可以有效地降低 LLTO 的烧结温度, 这可能是因为 Li_2CO_3 熔点较低, 合成中出现了液相, 部分反应物溶解在其中从而加快了离子扩散, 使得反应得以在较低温度进行。

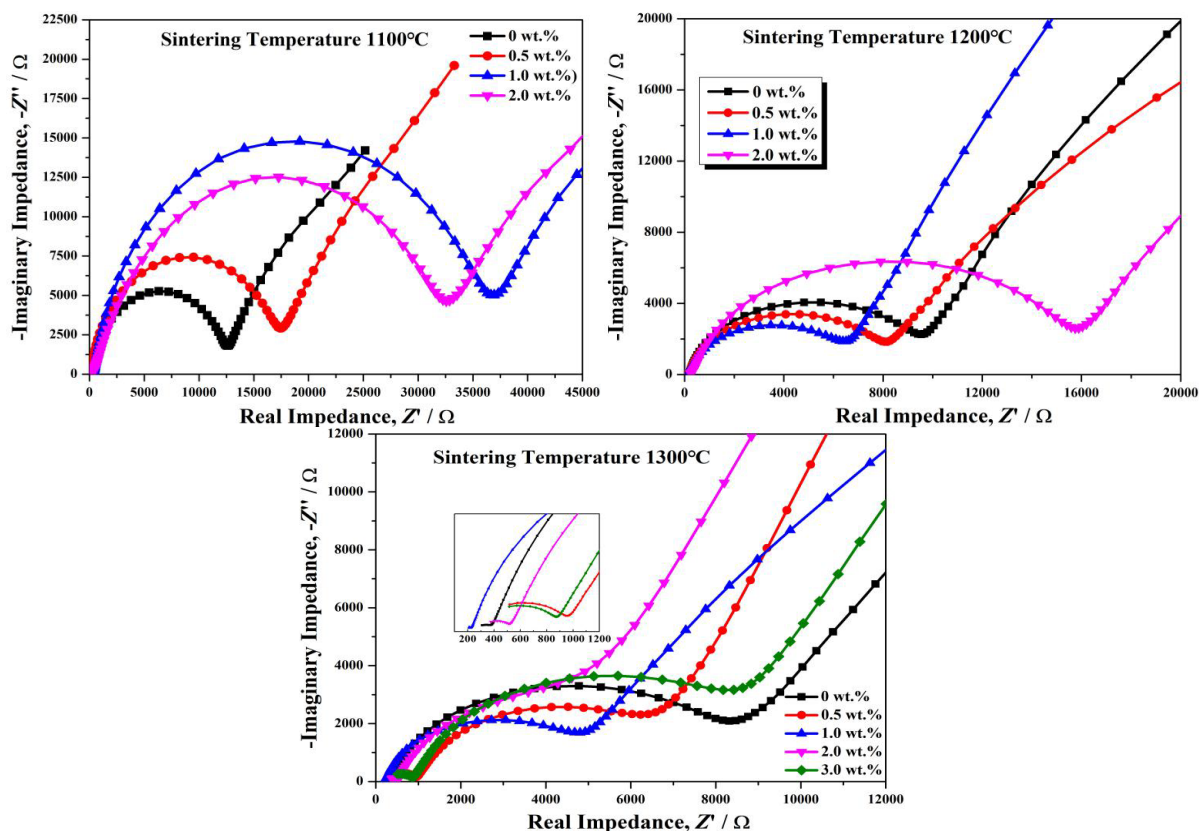


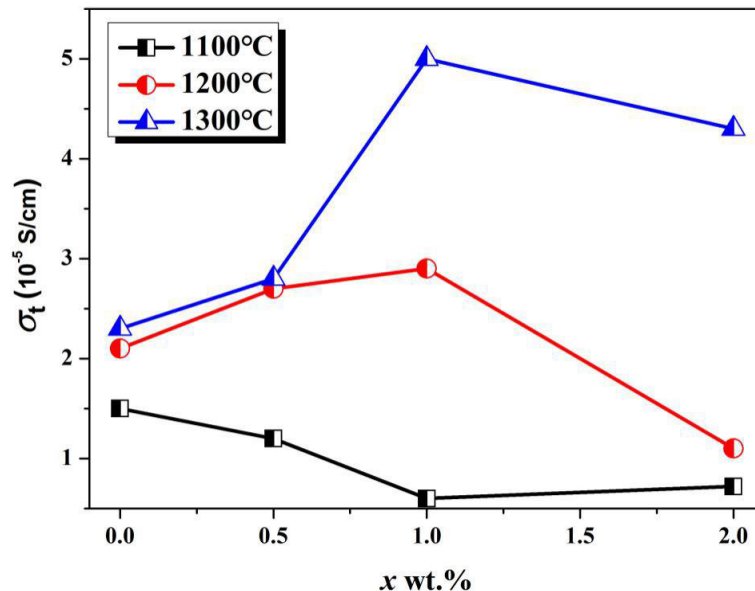
Figure 6. AC impedance spectra of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ samples prepared at 1100, 1200 and 1300℃ with different Li_2CO_3 additions
图 6. 在 1100℃, 1200℃ 和 1300℃ 时不同 Li_2CO_3 添加量下制备的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 样品的交流阻抗谱

Table 4. Grain resistance, grain boundary resistance, grain conductivity, grain boundary conductivity and total conductivity of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ samples with different Li_2CO_3 contents, sintered at 1200°C **表 4.** 烧结温度 1200°C 时不同 Li_2CO_3 含量的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 样品的晶粒电阻, 晶界电阻, 晶粒电导率, 晶界电导率与总电导率

Li_2CO_3 含量(wt%)	晶粒电阻(Ω)	晶界电阻(Ω)	晶粒电导率(10^{-3} S/cm)	晶界电导率(10^{-5} S/cm)	总电导率(10^{-5} S/cm)
0	184	8747	1.00	2.10	2.06
0.5	183	7101	1.06	2.72	2.66
1	177	6064	1.02	2.98	2.89
2	260	15165	0.67	1.15	1.13

Table 5. Grain resistance, grain boundary resistance, grain conductivity, grain boundary conductivity and total conductivity of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ samples with different Li_2CO_3 contents, sintered at 1300°C **表 5.** 烧结温度 1300°C 时不同 Li_2CO_3 含量的 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 样品的晶粒电阻, 晶界电阻, 晶粒电导率, 晶界电导率与总电导率

Li_2CO_3 含量(wt%)	晶粒电阻(Ω)	晶界电阻(Ω)	晶粒电导率(10^{-4} S/cm)	晶界电导率(10^{-5} S/cm)	总电导率(10^{-5} S/cm)
0	400	7489	4.53	2.42	2.29
0.5	845	6118	2.30	3.18	2.79
1	130	3712	14.60	5.09	4.92
2	486	4283	4.27	4.84	4.35
3	638	4835	2.96	3.91	3.45

**Figure 7.** Variation of total conductivity of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ with Li_2CO_3 content
图 7. $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 的总电导率随 Li_2CO_3 含量的变化关系

4. 结论

本文采用传统固相法合成出了 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 固体电解质, 其晶体结构为四方相的钙钛矿结构。探究了 LLTO 在 $800^\circ\text{C}\sim 1350^\circ\text{C}$ 温度范围内的烧结特性, 获得最佳烧结温度为 1300°C , 在 1300°C 下烧结的样

品具有更高的纯度、更好的致密度，总电导率也取得最高的 2.29×10^{-5} S/cm。为了进一步提升 LLTO 基固体电解质的电导率，加入了不同比例(0.0 wt%~3.0 wt%)的助烧结剂 Li_2CO_3 ，分别在 1100℃、1200℃、1300℃制备 LLTO 固体电解质样品。通过分析发现，添加 1.0 wt%助烧结剂 Li_2CO_3 时，在 1200℃和 1300℃烧结的样品电导率分别为 2.89×10^{-5} S/cm 和 4.92×10^{-5} S/cm，均高于未添加烧结助剂的样品。助烧结剂 Li_2CO_3 的加入，可一定程度上降低 LLTO 的烧结温度，从而降低了烧结中 Li 的损耗；同时对 LLTO 的合成起到了液相辅助烧结的作用，填充气孔，提升致密度，促进了离子的迁移性能，使得离子电导率的数值进一步提高。

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。

参考文献

- [1] Wolfenstine, J. and Allen, J.L. (2008) Reaction of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ with Water. *Journal of Materials Science*, **43**, 7247-7249. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3048-5>
- [2] Ling, M.E., Jiang, Y., Huang, Y., Zhou, Y.X. and Zhu, X.H. (2020) Enhancement of Ionic Conductivity in $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ with Ag Nanoparticles. *Journal of Materials Science*, **55**, 3750-3759. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04180-6>
- [3] Fergus, J.W. (2010) Ceramic and Polymeric Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **195**, 4554-4569. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076>
- [4] Abu-Sharkh, S. and Doerffel, D. (2004) Rapid Test and Non-Linear Model Characterisation of Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **130**, 266-274. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.001>
- [5] Meyer, W.H. (1998) Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **10**, 439-448. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199804\)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I)
- [6] Ohta, S., Komagata, S., Seki, J., Saeki, T., Morishita, S. and Asaoka, T. (2013) Short Communication All-Solid-State Lithium Ion Battery Using Garnet-Type Oxide and Li_3BO_3 Solid Electrolytes Fabricated by Screen-Printing. *Journal of Power Sources*, **238**, 53-56. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.073>
- [7] Tarascon, J.M. and Armand, M. (2001) Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, **414**, 359-367. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [8] Zhang, S.S. (2007) A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **164**, 351-364. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>
- [9] Salami, T.J., Imanieh, S.H., Lawrence, J.G. and Martin, I. (2019) Amorphous Glass-Perovskite Composite as Solid Electrolyte for Lithium-Ion Battery. *Materials Letters*, **254**, 294-296. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.084>
- [10] Quartarone, E. and Mustarelli, P. (2011) Electrolytes for Solid-State Lithium Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Chemical Society Reviews*, **40**, 2525-2540. <https://doi.org/10.1039/c0cs00081g>
- [11] Wolfenstine, J., Allen, J.L., Read, J., Sakamoto, J. and Gonzalez-Doncel, G. (2010) Hot-Pressed $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$. *Journal of Power Sources*, **195**, 4124-4128. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.109>
- [12] Cho, Y., Wolfenstine, J., Rangasamy, E., Kim, H., Choe, H. and Sakamoto, J. (2012) Mechanical Properties of the Solid Li-Ion Conducting Electrolyte: $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$. *Journal of Materials Science*, **47**, 5970-5977. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6500-5>