

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>辅助烧结LLZO基固体电解质的制备与表征

刘鑫, 江跃, 朱小红\*

四川大学, 材料科学与工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2022年2月18日; 录用日期: 2022年3月17日; 发布日期: 2022年3月24日

## 摘要

锂离子电池市场的快速增长, 使得人们对于锂离子电池性能和稳定性的要求变得更高。传统的液态有机电池容易短路引发爆炸和火灾, 存在严重的安全隐患。与使用液态电解质的传统锂离子电池相比, 全固态锂离子电池具有很好的稳定性和安全性, 因而受到了广泛的关注。石榴石型固体电解质Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(LLZO)具有较高的离子电导率, 被认为是一种很有前景的固体电解质。然而, LLZO的合成往往需要较高的温度, 但高温又会导致锂大量挥发, 从而使得样品的离子电导率下降。因此, 如何降低LLZO的合成温度和提高其电导率是一个重要的课题。本文中, 我们通过引入Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为烧结助剂, 利用传统的固相法合成了具有石榴石型结构的固体电解质Li<sub>6.1</sub>Ga<sub>0.3</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>。与未引入Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的样品相比, 在引入Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后, 不仅降低了烧结温度, 而且显著提高了离子电导率。我们发现添加少量的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为助烧剂可以将烧结温度从1100℃降低到1050℃左右。最后, 当Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为2 wt%时, 室温离子电导率最高, 为1.28 mS/cm。

## 关键词

全固态锂离子电池, 固体电解质, LLZO, 助烧剂

## Preparation and Characterization of LLZO-Based Solid Electrolytes by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Assisted Sintering

Xin Liu, Yue Jiang, Xiaohong Zhu\*

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan

Received: Feb. 18<sup>th</sup>, 2022; accepted: Mar. 17<sup>th</sup>, 2022; published: Mar. 24<sup>th</sup>, 2022

\*通讯作者。

## Abstract

The rapid growth of the lithium-ion battery market has led to higher requirements for the performance and stability of lithium-ion batteries. Traditional liquid organic batteries are prone to short-circuits and cause explosions and fires, posing serious safety hazards. Compared with traditional Li-ion batteries using liquid electrolytes, all-solid-state Li-ion batteries have received extensive attention due to their good stability and safety. Garnet-type solid electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) has high ionic conductivity and is considered to be a promising solid electrolyte. However, the synthesis of LLZO often requires high temperature, but the high temperature could lead to a large amount of lithium evaporation, thus reducing the ionic conductivity of the LLZO-based samples. Therefore, how to reduce the synthesis temperature of LLZO and improve its ionic conductivity is an important topic. Here, we synthesized solid electrolytic  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with garnet-type structure by traditional solid-phase method and introducing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a sintering aid. Compared with the samples without sintering aid, the introduction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  not only reduces the sintering temperature, but also significantly increases the ionic conductivity. It is found that adding a small amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as an additive can reduce the sintering temperature from  $1100^\circ\text{C}$  to around  $1050^\circ\text{C}$ . Finally, we found, when the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content is 2 wt%, the room-temperature ionic conductivity is the highest at 1.28 mS/cm.

## Keywords

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

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

随着化石燃料的不断消耗和环境问题的出现,人们越来越重视新能源材料的开发利用。锂离子电池具有能量密度高、输出功率大、自放电低、工作温度范围宽、无记忆效应、环境友好等优点,得到了广泛的应用。几十年来,使用有机液体电解质的传统锂离子电池已广泛应用于手机、电脑、电动汽车等各种电气设备中[1]。但是,电解液在短路情况下容易燃烧并引起爆炸,存在很大的安全隐患。固体电解质具有良好的热稳定性和电化学稳定性,受到了广泛的关注[2]。迄今为止,研究人员已经研究并报道了多种固体电解质,如氧化物、硫化物、氢化物、薄膜和聚合物[3]。其中,氧化物  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)具有较高的离子电导率、较宽的电化学窗口和对锂金属的良好化学稳定性,因此 LLZO 被认为是一种很有前途的固体电解质候选材料[4]。

LLZO 是 Murugan 等人于 2007 年通过传统的固相法在  $1230^\circ\text{C}$  的高温下首次合成的,最终得到的样品在 298 K 时获得了  $2.4 \times 10^{-4}$  S/cm 的离子电导率[5]。随后,越来越多的研究人员开始关注这种材料。实验发现 LLZO 两种结构的离子电导具有较大的差异,在室温下,立方相(c-LLZO)的电导率比四方相的电导率大约高 1~2 个数量级。但立方 LLZO 在室温下不稳定,需要在高温的条件下合成。研究者们为了获得具有更高离子电导率的立方相 LLZO,尝试了各种方法。一方面,通过新的制备工艺及方法在较低温度下制备立方相结构的 LLZO,例如溶胶-凝胶法、场辅助烧结和热等静压(HIP)烧结[6][7];另一方面,通过引入超价态的阳离子( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 等)[8]-[13]稳定其

立方相结构，从而保证具有高的离子电导率。

在各种掺杂剂中，氧化镓可以很好地稳定 LLZO 的立方相并有效提高其离子电导率，引起了人们的研究兴趣[9] [14]。理论上，镓掺杂的 LLZO 的离子电导率可以达到 1 mS/cm。然而，在实验过程中，由于需要高温的实验条件，导致锂元素大量损失，实际离子电导率要低得多。于是，如何在较低温度下制备 LLZO 是一个我们需要思考的问题。传统的固相法与陶瓷的制备工艺类似，因此我们可以通过添加一些烧结助剂，如氧化铝和二氧化硅等来降低 c-LLZO 的烧结温度并抑制杂相的生成。在这里，我们通过传统的固相法研究了烧结助剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO-Ga)的影响。我们发现添加适量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有效地提高了 LLZO-Ga 的离子电导率并降低了烧结温度。最终在 1050℃ 烧结温度时获得了较高的离子电导率。

## 2. 实验

### 2.1. 试剂来源与规格

试剂来源与规格如表 1 所示。

**Table 1.** Reagent sources and specifications for synthesizing  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

**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%	成都市科龙化工试剂厂
氧化镧	$\text{La}_2\text{O}_3$	99.95%	成都市科龙化工试剂厂
氧化锆	$\text{ZrO}_2$	99.0%	成都市科龙化工试剂厂
氧化镓	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	99.99%	成都市科龙化工试剂厂
氧化铝	$\text{Al}_2\text{O}_3$	99.99%	阿拉丁(Aladdin)试剂

### 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
鼓风干燥箱	DHG-9075A	上海雷韵实验仪器制造有限公司
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
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
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
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司

### 2.3. 实验制备过程

采用传统固相法制备  $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ，本实验中以优化过的  $x = 0.3$  为配比，并加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为助烧剂，具体步骤如下：

#### 1) 配料

根据化学计量比计算药品用量，依次用电子天平准确称量  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (99.0%，成都市科龙化工试剂厂)， $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.95%，成都市科龙化工试剂厂)， $\text{ZrO}_2$  (99.0%，成都市科龙化工试剂厂)， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99.99%，成都市科龙化工试剂厂)， $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.99%，阿拉丁(Aladdin)试剂)，为了补偿 Li 在高温烧结时的损耗， $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  过量称取 15%。

#### 2) 球磨

将配好的原料装入填有氧化锆球的聚乙烯球磨罐中，并加入异丙醇至球磨罐内壁高约 2/3 处。将封好的球磨罐置于行星球磨机内，设置好转速，均匀球磨 12 小时，使原料得到充分的研磨和混合。球磨完成后将浆料倒入玻璃器皿中，放置于烘箱，在  $70^\circ\text{C}$  干燥 8 h 左右。

#### 3) 预烧

样品烘干后，将其置于研钵磨成粉末状，然后转移至氧化铝坩埚中，放入马弗炉中进行预烧。预烧方式为在常温下以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至  $900^\circ\text{C}$ ，并在  $900^\circ\text{C}$  保温 8 小时，然后再以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的降温速率降温至  $500^\circ\text{C}$ ，最后是样品随炉冷却至室温，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，将粉体转移到球磨罐中，加入异丙醇之后进行二次球磨，球磨时长为 10 小时。球磨完成后将浆料倒入玻璃器皿中，放置于  $70^\circ\text{C}$  的烘箱直至烘干。

#### 5) 成型

由于 LLZO 的粉末比较蓬松，不需要造粒，因此，只需将烘干的样品放置于研钵磨成均匀的细粉用于压片成型。用天平称取 0.3 g 左右的母粉颗粒，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) 烧结

在样品圆片的上下都铺好母粉，然后放在马弗炉中烧结，升温速率为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升温至  $1050^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$  等不同温度，并保温烧结 12 小时。烧结完成后，将样品进行 XRD 和 SEM 等结构表征测试，并将样品的两个表面镀金后进行电化学性能测试。

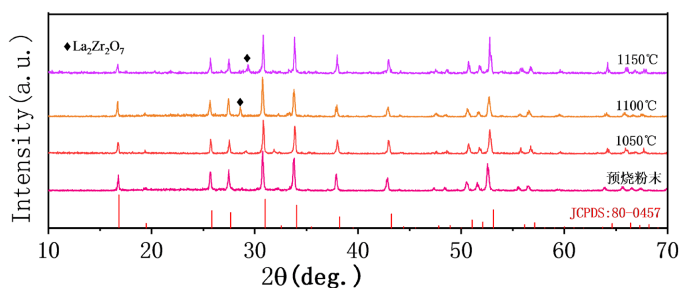
## 3. 实验结果分析与讨论

### 3.1. 烧结温度对 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固态电解质的影响

首先，我们利用 X 射线衍射仪对预烧粉末以及不同温度下烧结的样品进行了物相分析，图 1 为  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  在  $900^\circ\text{C}$  预烧以及在  $1050^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$  烧结后的 XRD 图。从图中可以看到， $900^\circ\text{C}$  下的预烧粉末形成了很好的前驱体，各个主峰与标注图谱(JCPDS:80-0457)能够很好的对应。对于三个不同温度下烧结后的样品，从图 1 可以看到，也很好地生成了立方相的 LLZO。在  $1050^\circ\text{C}$  时，合成的 LLZO-Ga 较为纯净，几乎没有杂相。但是，随着温度的升高，在  $1100^\circ\text{C}$  和  $1150^\circ\text{C}$  时都有较为明显的  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  杂相出现，这主要是由于温度的升高加剧了 Li 的损耗。

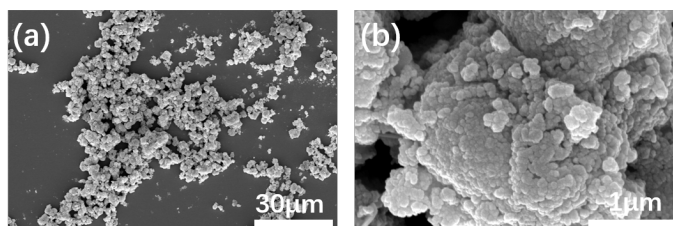
图 2 是在  $900^\circ\text{C}$  下预烧后的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  粉末的 SEM 图像。从图中我们可以看到预烧后的粉末颗粒具有极小的微观尺寸，图 2(a)中的颗粒大小基本上都在几个微米左右。进一步放大后，如图 2(b)，我们发现预烧的 LLZO-Ga 存在许多纳米级的小晶粒，在高温下小晶粒开始生长聚集，形成了  $3\ \mu\text{m}$  左右

的大颗粒。为了进一步探究烧结温度对于 LLZO-Ga 形貌的影响,我们对不同温度下制备的 LLZO-Ga 样品进行了 SEM 表征,见图 3。从图 3(a)和图 3(d)可以看出,在 1050°C 下烧结得到的样品结晶性较差,表面存在较多的孔洞,致密性较差。随着温度的升高,1100°C 烧结得到的电解质片形成了微米级的晶粒,从图 3(b)中可以看到明显的晶界,致密度得到了较大的提升。当温度进一步升高到 1150°C 时,如图 3(c)和图 3(f)所示,可以看出陶瓷片的密度进一步增加,但表面结构已经被破坏,不能观察到明显的晶界存在,有过烧的迹象。因此,可以初步推断 1100°C 是烧结  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  的较优温度。



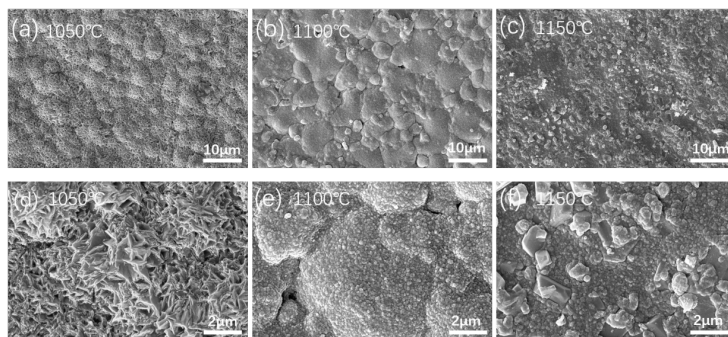
**Figure 1.** XRD patterns of solid-state  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  electrolytes

**图 1.**  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质的 XRD 衍射图谱



**Figure 2.** SEM images of  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  powder sintered at 900°C

**图 2.** 900°C 下预烧的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  粉末的 SEM 图



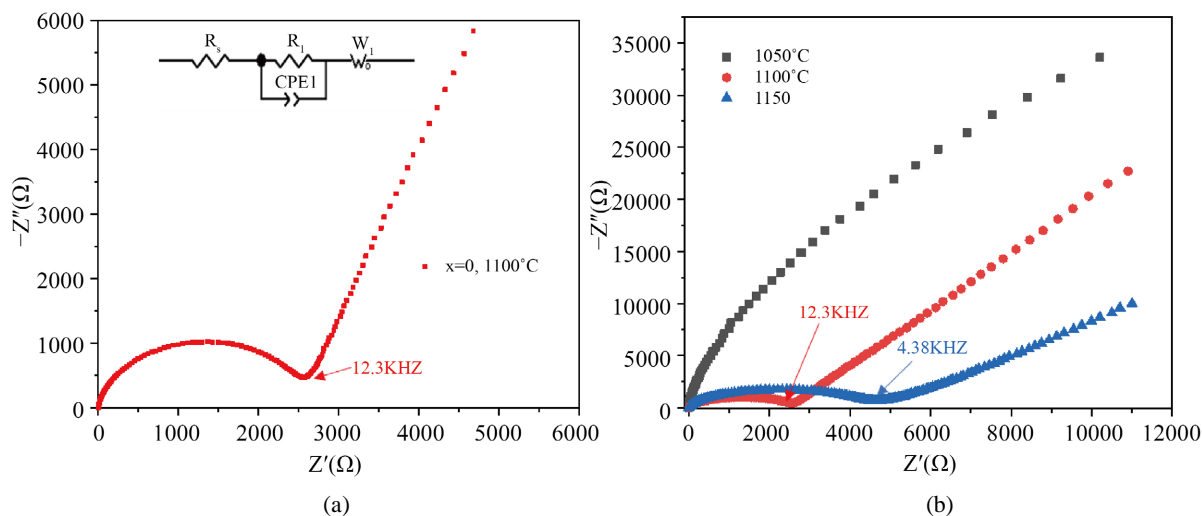
**Figure 3.** SEM images of  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  sintered at different temperatures (1050°C, 1100°C, 1150°C)

**图 3.** 不同温度下(1050°C、1100°C、1150°C)合成的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  的表面 SEM 图

为了探究烧结温度对于  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质电化学性能的影响,我们将样品镀金后进行了电化学测试。图 4 是用 Agilent 4294A 阻抗分析仪测得的阻抗数据。从图 4(b)我们可以清楚地看到,在 1050°C 下烧结时,阻抗谱呈现出一个很大的半圆形锥形,阻抗的数值极大,这很可能是由于其烧结温度



较低没有形成致密的结构。当烧结温度提高到 1100°C 时, 阻抗数据发生了急剧下降, 总的阻抗约为 2300  $\Omega$ 。但当温度进一步升高时, 阻抗数据有一定的上升, 约为 4400  $\Omega$ 。这与之前 SEM 的分析结果相吻合。之后, 我们进一步将 1100°C 下烧结的样品的阻抗数据进行拟合, 结果如图 4(a)。其中, 等效电路中的  $R_s$ 、 $R_1$  (CPE1) 和  $W_1$  分别为晶粒电阻、晶界电阻(电容)和电极 Warburg 阻抗。通过计算公式:  $\sigma = L/(S \times R)$  ( $\sigma$ : 电导率;  $L$ : 样品厚度;  $S$ : 样品表面积;  $R$ : 总电阻)得到 1100°C 下烧结的样品的电导率为 0.047 mS/cm。



**Figure 4.** Impedance spectra for (a)  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  sintered at 1100°C; (b)  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  sintered at different temperatures (1050°C, 1100°C, 1150°C)

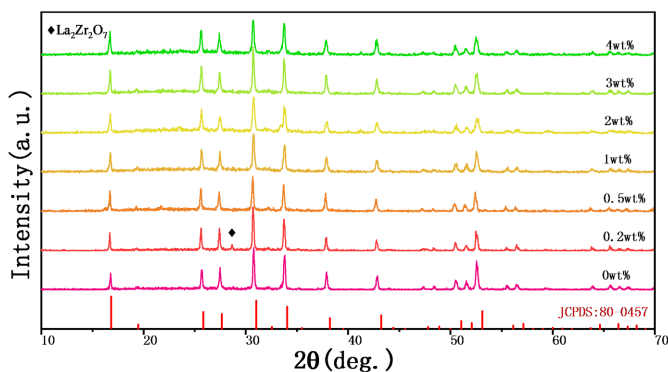
**图 4.** 在不同温度下(1050°C、1100°C、1150°C)烧结的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质的阻抗图谱

### 3.2. 烧结助剂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对于 $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固态电解质的影响

通过上文可知, 未引入烧结助剂的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质最佳烧结温度为 1100°C。引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结助剂后, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在烧结时能够起到辅助烧结的作用, 加速样品的致密化。因此, 我们在实验优化烧结温度结果的基础上, 设定烧结温度为 1050°C, 探究了不同质量分数比的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入对于 LLZO-Ga 固态电解质的影响。我们在配料时额外加入不同质量分数(0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%)的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为助烧剂, 预烧温度和之前一样, 在 900°C 预烧 8 个小时, 将引入不同质量分数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的原料最终在 1050°C 烧结 12 个小时。

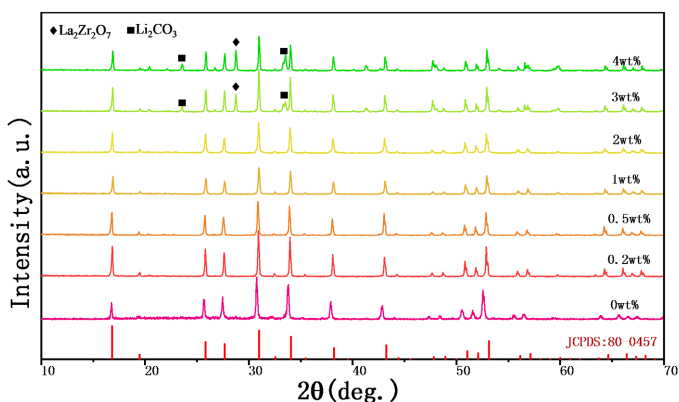
图 5 是引入不同质量分数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在 900°C 预烧得到的前驱体粉末的 XRD 图谱, 从图中可以看到引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对于 LLZO-Ga 固态电解质的物相基本没有影响。对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同引入量的样品, XRD 的各个主峰与标注图谱(JCPDS:80-0457)能够很好地对应。除了质量分数为 0.2 wt% 时, 样品存在少量的  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  杂相, 其他样品都是纯的立方相结构。图 6 是引入不同质量分数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 LLZO-Ga 固态电解质在 1050°C 烧结得到的固体电解质样品的 XRD 图谱, 作为对比, 未引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结助剂的 LLZO-Ga 固态电解质的烧结温度为 1100°C。从图中我们可以看到,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结助剂引入的质量分数为 0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%、2 wt% 时, 电解质样品依然是较为纯净的立方相结构, 当引入助烧剂的量进一步增大时, 样品的 XRD 图谱出现许多的杂峰, 这极有可能是过量的助烧剂带来的影响, 使得原料在反应时出现了众多杂相。

图 7 是引入不同质量分数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt% 和 4 wt%) 的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在 1050°C 烧结得到样品的表面形貌图。从图中可以看到, 少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结助剂的添加可以很



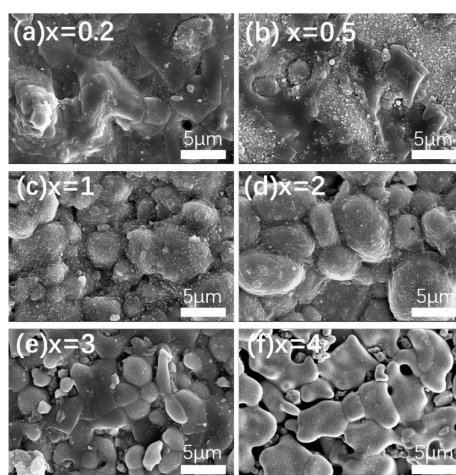
**Figure 5.** XRD patterns of  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  powders with different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  additions calcined at  $900^\circ\text{C}$  for 8 h in the air

**图 5.** 引入不同质量分数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在  $900^\circ\text{C}$  预烧得到的前驱体粉末的 XRD 图谱



**Figure 6.** XRD patterns of  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with  $x$  wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) sintered at  $1050^\circ\text{C}$  and without  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered at  $1100^\circ\text{C}$  for 12 h in the air

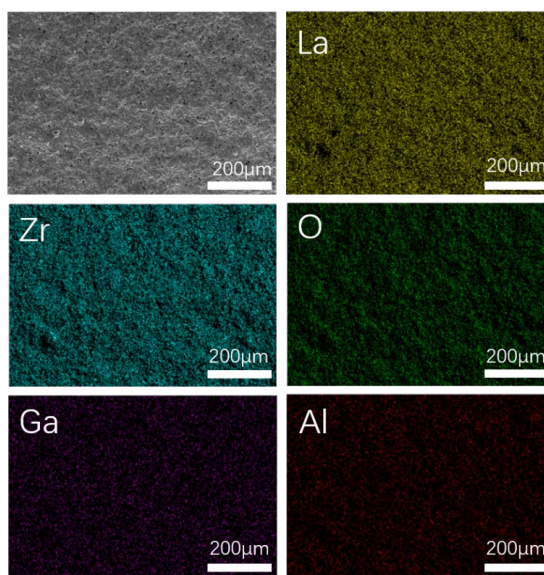
**图 6.** 引入不同质量分数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在  $1050^\circ\text{C}$  烧结以及未引入助烧剂时在  $1100^\circ\text{C}$  烧结得到的样品的 XRD 图谱



**Figure 7.** SEM images of fractured surface of  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with  $x$  wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) ceramics sintered at  $1050^\circ\text{C}$  in the air

**图 7.** 引入不同质量分数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%) 的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在  $1050^\circ\text{C}$  烧结得到样品的表面形貌图

好地促进 LLZO-Ga 固态电解质的烧结过程, 添加 0.2 wt% 和 0.5 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的固态电解质样品在  $1050^\circ\text{C}$  下烧结形成了致密的结构, 表面没有看到明显的晶粒结构。随着添加的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量增加, 电解质致密度增大, 从图 7(c) 和图 7(d) 可以看到电解质表面出现微米级的晶粒紧密相连。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加量进一步增加至 3 wt%、4 wt% 时, 样品的致密度开始降低, 晶粒与晶粒之间存在间隙, 电解质表面出现较多的孔洞。通过阿基米德排水法测量了样品的密度, 结果见表 3。可以看到 LLZO-Ga 固态电解质样品的密度随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量的增加先升高再降低, 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加量为 2 wt% 时, 电解质的相对密度最大, 为 96.63%。图 8 是引入 2 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结助剂的 LLZO-Ga 固态电解质在  $1050^\circ\text{C}$  烧结得到样品的截面形貌图及其元素分布, 由于电解质内部锂的挥发不能得到及时的补充, 可以在截面图中看到电解质内部存在许多微小的孔洞。同时, 从元素分布图可以看到 La, Zr, O, Ga 和 Al 元素都均匀地分布在电解质的内部。



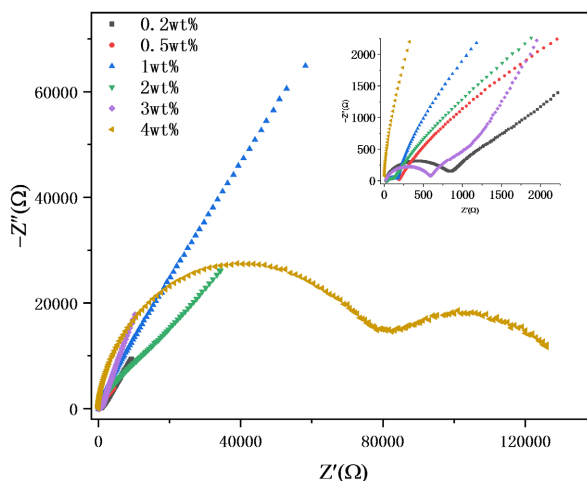
**Figure 8.** Cross-sectional SEM micrographs (gray images) and the EDS mapping results (color images) for  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ceramics with 2 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared at  $1050^\circ\text{C}$

**图 8.** 引入 2 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结助剂的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在  $1050^\circ\text{C}$  烧结得到样品的截面形貌图及其元素分布

图 9 是引入不同质量分数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%) 的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在  $1050^\circ\text{C}$  烧结得到样品的阻抗图谱, 右上角是其高频区放大图。从图中可以直观地看到当引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数为 4 wt% 时, 样品的阻抗数据变得无比巨大。从放大图可以看到除去引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数为 4 wt% 的样品, 其他样品的阻抗值都小于  $1000 \Omega$ , 对比于未引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 LLZO-Ga 固态电解质的  $2260 \Omega$  有了明显的降低。通过拟合计算得到了各个样品的离子电导率, 见表 3。从表 3 中可以看到当引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数为 2 wt% 时, 样品得到最高的离子电导率为  $1.28 \text{ mS/cm}$ 。其他样品的离子电导率也基本高于  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , 相比于未引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 LLZO-Ga 固态电解质 ( $0.047 \text{ mS/cm}$ ), 引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的样品的离子电导率有了很明显的提升。

图 10 是引入 2 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结助剂的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在不同温度下烧结得到的样品的阻抗谱图。从图中可以看到样品的阻抗随着烧结温度的升高先减小再增加, 并当烧结温度为  $1050^\circ\text{C}$  时样品的阻抗值最小。通过控制变量, 我们再一次确定了当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入量为 2 wt% 时, 样品在  $1050^\circ\text{C}$  烧结时获得最高的离子电导率, 为  $1.28 \text{ mS/cm}$ 。





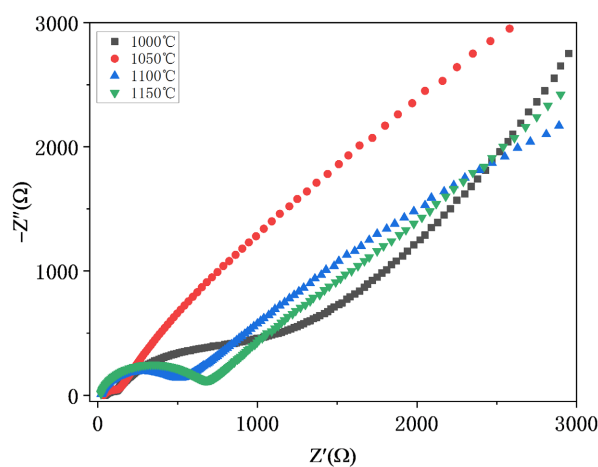
**Figure 9.** Impedance spectra for  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with  $x$  wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) sintered at  $1050^\circ\text{C}$

**图 9.** 引入不同质量分数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%) 的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在  $1050^\circ\text{C}$  烧结得到样品的阻抗图谱

**Table 3.** Total resistance and total conductivity of  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with  $x$  wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) sintered at  $1050^\circ\text{C}$

**表 3.** 引入不同质量分数  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%) 的  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在  $1050^\circ\text{C}$  烧结得到样品的总阻抗与离子电导率

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量(wt%)	总阻抗( $\Omega$ )	离子电导率(mS/cm)	相对密度(%)
0.2	802	0.20	93.56
0.5	170	0.98	94.28
1	152	1.01	95.69
2	121	1.28	96.63
3	556	0.27	95.40
4	--	--	90.25



**Figure 10.** Impedance spectra for  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with 2 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered at different temperatures

**图 10.** 引入 2 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结助剂的质  $\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  固态电解质在不同温度条件下烧结得到的样品的阻抗谱图

## 4. 结论

本文采用传统固相法制备了  $\text{Ga}^{3+}$  掺杂的 LLZO 固体电解质,  $\text{Ga}^{3+}$  的引入可以很好地稳定 LLZO 的立方相结构, 获得具有良好电化学性能的 LLZO-Ga 固体电解质。我们探究了不同温度的烧结条件对于 LLZO-Ga 固体电解质电化学性能的影响, 最终确定烧结的最佳温度在  $1100^\circ\text{C}$ 。但由于固相法的烧结温度较高, 锂大量挥发, 离子电导率不够理想。为了进一步提高 LLZO-Ga 的电化学性能, 我们通过引入不同含量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  助烧剂降低了烧结温度, 并显著提高了 LLZO-Ga 固体电解质的离子电导率。研究发现, 当助烧剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入量为 2 wt% 时, 样品在  $1050^\circ\text{C}$  烧结时获得最高的离子电导率, 达到  $1.28\text{ mS/cm}$ 。

## 致 谢

感谢国家重大科学研究计划青年科学家专题项目(2013CB934700)和四川省科技项目(2020YFH0047)资助。

## 参考文献

- [1] Nishi, Y. (2001) Lithium ion Secondary Batteries; Past 10 Years and the Future. *Journal of Power Sources*, **100**, 101-106. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00887-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00887-4)
- [2] Wu, J.F., Pang, W.K., Peterson, V.K., Wei, L. and Guo, X. (2017) Garnet-Type Fast Li-Ion Conductors with High Ionic Conductivities for All-Solid-State Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 12461-12468. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00614>
- [3] Nguyen, Q.H., Luu, V.T., Nguyen, H.L., Lee, Y.W., Cho, Y., Kim, S.Y., Jun, Y.S. and Ahn, W. (2020)  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Garnet Solid Polymer Electrolyte for Highly Stable All-Solid-State Batteries. *Frontiers in Chemistry*, **8**, Article ID: 619832. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.619832>
- [4] Xu, S. and Hu, L. (2020) Towards a High-Performance Garnet-Based Solid-State Li Metal Battery: A Perspective on Recent Advances. *Journal of Power Sources*, **472**, Article ID: 228571. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228571>
- [5] Murugan, R., Thangadurai, V. and Weppner, W. (2007) Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Angewandte Chemie-International Edition*, **46**, 7778-7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
- [6] Botros, M., Djenadic, R., Clemens, O., Moller, M. and Hahn, H. (2016) Field Assisted Sintering of Fine-Grained  $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$  Solid Electrolyte and the Influence of the Microstructure on the Electrochemical Performance. *Journal of Power Sources*, **309**, 108-115. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.086>
- [7] Kim, M., Kim, G. and Lee, H. (2021) Tri-Doping of Sol-Gel Synthesized Garnet-Type Oxide Solid-State Electrolyte. *Micromachines*, **12**, 134. <https://doi.org/10.3390/mi12020134>
- [8] Jiang, Y., Zhu, X., Qin, S., Ling, M. and Zhu, J. (2017) Investigation of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  Doping Effects on Densification and Ionic Conductivity of Low-Temperature Sintered  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Garnets. *Solid State Ionics*, **300**, 73-77. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.005>
- [9] Abrha, L.H., Hagos, T.T., Nikodimos, Y., Bezabh, H.K., Berhe, G.B., Hagos, T.M., Huang, C.J., Tegegne, W.A., Jiang, S.K., Weldeyohannes, H.H., Wu, S.H., Su, W.N. and Hwang, B.J. (2020) Dual-Doped Cubic Garnet Solid Electrolytes with Superior Air Stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 25709-25717. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c01289>
- [10] Kobi, S., Amardeep, Vyas, A., Bhargava, P. and Mukhopadhyay, A. (2020) Al and Mg Co-Doping towards Development of Air-Stable and Li-Ion Conducting Li-La-Zirconate Based Solid Electrolyte Exhibiting Low Electrode/Electrolyte Interfacial Resistance. *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, Article ID: 120519. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abad66>
- [11] Mishra, M., Hsu, C.W., Rath, P.C., Patra, J., Lai, H.Z., Chang, T.L., Wang, C.Y., Wu, T.Y., Lee, T.C. and Chang, J.K. (2020) Ga-Doped Lithium Lanthanum Zirconium Oxide Electrolyte for Solid-State Li Batteries. *Electrochimica Acta*, **353**, Article ID: 136536. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136536>
- [12] Ashuri, M., Golmohammad, M., Mehranjani, A.S. and Sani, M.F. (2021) Al-Doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Garnet-Type Solid Electrolytes for Solid-State Li-Ion Batteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 6369-6378. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05353-3>
- [13] Cao, Z., Li, Y., Su, J., Zhao, J., Li, Y., Yan, S., Liu, Q., He, T., Zhang, H. and Li, G.R. (2021) Y and Sb Co-Doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Electrolyte for All Solid-State Lithium Batteries. *Ionics*, **27**, 1861-1870. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-03919-z>

- 
- [14] Qin, S.Y., Zhu, X.H., Jiang, Y., Ling, M.E., Hu, Z.W. and Zhu, J.L. (2017) Growth of Self-Textured Ga<sup>3+</sup>-Substituted Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Ceramics by Solid State Reaction and Their Significant Enhancement in Ionic Conductivity. *Applied Physics Letters*, **112**, Article ID: 113901. <https://doi.org/10.1063/1.5019179>