

石榴石型固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的研究进展

彭峰峰 李世友* 李春雷 王 鹏 耿彤彤

(兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

摘 要 固态电解质主要包括聚合物固态电解质、无机固体电解质、薄膜固态电解质。简单介绍了无机固体电解质的分类,着重阐述了无机固体电解质锂镧锆氧($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)的合成方法、掺杂和表面修饰研究进展,并展望了研究前景。

关键词 石榴石型,固体电解质, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,掺杂,改性

Research progress of inorganic solid electrolyte for $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Peng Fengfeng Li Shiyu Li Chunlei Wang Peng Geng Dandan

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Solid electrolyte mainly included polymer solid electrolyte, inorganic solid electrolyte and thin film solid electrolyte, and the classification of inorganic solid electrolyte was briefly introduced. The synthesis of inorganic solid electrolyte was reviewed, and the research results of synthesis, doping and surface modification were reviewed, and the research prospect was also discussed.

Key words garnet, solid electrolyte, zirconium oxide lanthanum ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), doping, modification

能源是社会发展的原动力,更是人类生存的物质基础。随着经济的迅猛发展,煤炭、石油和天然气等不可再生能源面临枯竭,因此研发绿色、安全和高效率的新型替代能源成了重点。此时,电化学能显得越来越重要,可充电电池成为研究关键^[1]。传统的二次电池包括铅酸电池、镍氢电池和锂离子电池。相比其他二次电池,锂离子电池具有离子电导率高、电极表面润湿性好、容量高、记忆效应小和环境污染小等优点,但是绝大部分锂离子电池使用液态电解质系统,存在电化学性能、热稳定性和安全性差等问题。无机固体电解质能够解决锂离子电池的安全性问题,同时具有较好的化学稳定性和热稳定性、宽的电化学窗口以及机械强度高优点,替代液态电解质为开发新的

储能设备提供了保障,近年来有了较大发展^[2]。根据材料不同,无机固体电解质可分为氧化物无机固体电解质和硫化物无机固体电解质两大类^[3]。

硫化物固体电解质是由氧化物固体电解质衍生出来的,即氧离子(O^{2-})被硫离子(S^{2-})替代得到的。硫化物固体电解质研究对象主要有二元体系硫

化物固体电解质、三元体系硫化物固体电解质等^[4]。硫化物固体电解质具有较高的室温电导率,但材料的化学稳定性差、活化能高,使用过程中会与空气中的水反应产生有毒气体硫化氢(H_2S),同时制备成本偏高,难以实现工业化生产和应用。

氧化物固体电解质,包括钙钛矿型固体电解质、钠超离子(NASICON)型固体电解质和石榴石型固体电解质。其中,石榴石型固体电解质锂镧锆氧($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)表现出优异的电化学性能和化学性能,在新能源设备开发应用中具有较大的发展前景。但是应用于全固态电池时,存在界面阻抗、晶界阻抗大、室温离子电导率较低等缺点。如何缓解界面和晶界阻抗、提高 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 电解质的室温离子电导率成为研究热点。

1 石榴石型固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 通常具有四方相和立方相 2 种相态,其中立方相结构的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 可以表现出高的离子电导率、优良的化学性能和电化学性能^[5-6]。2007 年, Murugan 等^[7] 采用固相法首次

基金项目:国家自然科学基金(21566021)

作者简介:彭峰峰(1993-),男,硕士,主要从事电化学储能技术研究。

联系人:李世友(1980-),男,教授,主要从事电化学储能技术研究。

合成石榴石型固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 呈立方相。呈立方相的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 通常需要高温合成, 且不易稳定。纯 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 组装全固态电池会有较大的界面电阻, 会影响电池的电化学性能。针对上述问题, 主要采取掺杂和固体电解质表面修饰等方法, 拓宽其在未来的全固态电池领域的应用。

1.1 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 制备方法

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的制备方法主要有固相法^[7-8]、溶胶-凝胶法^[9-11]。其中, 固相法是将原料进行球磨混合(固相混合), 然后进行压片高温烧结, 具有操作简单等优点, 是较常用的制备方法, 但能耗高, 产物的颗粒生长不均匀; 溶胶-凝胶法是将原料进行液相混合, 蒸发溶剂直至凝胶化, 具有原料混合充分, 烧结温度低等优点。基于上述优点, 该 2 种方法得到广泛应用。

Murugan 等^[7], 将原料氢氧化锂(LiOH)、氧化镧(La_2O_3)、氧化锆(ZrO_2), 通过球磨混合均匀, 采用固相法高温烧结制得的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 具有良好的电化学性能和化学性能, 并具有较好的室温离子电导率($3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)。Cao 等^[12]采用固相法制备了铈-钡(Sb-Ba)共掺杂的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。在 Sb-Ba 掺杂量分别为 0.075mol、0.02mol 条件下制得的材料具有稳定的立方相结构和较高的锂离子电导率($1.53 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)。

Toda 等^[9], 采用溶胶-凝胶法, 在 450°C 条件下烧结得到呈立方相的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 其室温离子电导率为 $1.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。Beak 等^[13], 采用乙醇为球磨助剂将原料进行球磨混合均匀, 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 前驱体, 最后采用放电等离子烧结方法(SPS)得到目标产物, 具有较高的室温离子电导率 $1.35 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。Han 等^[11]在 1050°C 条件下, 在钙掺杂的基础上合成铌(Nb)掺杂的石榴石型固体电解质锂镧钙锆铌氧复合材料($\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$), 并具有稳定的立方相结构, 表现出良好的离子电导率($2.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 室温)。

除了上述 2 种常用的合成方法, 还有自动固结法^[14]、改性聚合物复合合成法^[15]等。

1.2 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 掺杂

通过上述方法制备的未掺杂的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 具有电化学性能稳定、电化学窗口宽等优点, 但相结构稳定性差, 振实密度低, 具有较大的晶界电阻和室温离子电导率低, 在全固态电池的应用中会存在较大的界面电阻。主要通过掺杂不同金属元素等对 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 进行改性, 目的是稳定立方相结构、优

化制备路线、减小其界面电阻和晶界电阻、提高其室温锂离子电导率。

1.2.1 铝(Al)掺杂

Al 是 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中最常见的掺杂元素, 并且掺杂工艺简单。 Al 的掺入能够稳定其立方相结构, 提高离子电导率, 改善其电化学性能, 得到了广泛的研究。Dermenci 等^[16], 以碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化镧(La_2O_3)、氧化锆(ZrO_2)、氧化铝(Al_2O_3)为原料采用固相法制备了 Al 掺杂的石榴石无机固体电解质 $\text{Al-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。通过掺杂 Al 稳定 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 立方相结构从而达到提高室温离子电导率的目的, 并且研究了不同烧结温度、不同烧结时间和不同 Al 含量对 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 室温离子电导率的影响。实验结果表明, 在 Al 掺杂量为 0.3mol, 烧结时间为 24h, 烧结温度为 1150°C 条件下, 制得的 Al-LLZO 呈现出稳定的立方相结构, 扫描电子显微镜测试结果显示 Al 分布在 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 晶粒内和晶粒间, 晶粒间空隙明显减少, 从而达到提高离子电导率的目的。Chen 等^[17], 以 Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 为原料, 通过固相法制备了 Al 掺杂的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 实验结果表明, 在 Al 掺杂量为 0.3mol, 烧结温度为 900°C , 烧结时间为 10h 条件下, 能够得到稳定的立方相结构, 并且达到较高的离子电导率 $2.48 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Hu 等^[18]以一水合氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氢氧化镧 $[\text{La}(\text{OH})_3]$ 、 ZrO_2 和 Al_2O_3 为原料, 通过传统的固相法高温($800 \sim 950^\circ\text{C}$)烧结制得呈立方相结构的 Al-LLZO , 研究结果表明, 在 Al 掺杂量为 0.3mol, 烧结温度为 900°C 条件下, 得到的目标产物具有较高的离子电导率($2.11 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 室温)。Xia 等^[19]以 Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 为原料, 采用高温固相法, 制备了 Al 掺杂的 Al-LLZO , 研究结果表明, 在 Al 掺杂量为 0.25mol, 烧结温度为 1200°C , 烧结时间为 24h 条件下, 采用铂(Pt)坩埚烧结制备出的目标产物具有较高的离子电导率($4.48 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 室温), 表现出较好的化学稳定性。Djenadic 等^[20]采用喷雾热解法制备出了 Al 掺杂的 $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ ($x=0 \sim 0.25$), 并研究了 Al 掺杂量对 $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ 结构相态的影响, 在 $x=0.07$ 、 $x=0.10$ 条件下, 目标产物呈现出四方相结构; 在 $x=(0.15 \sim 0.25)$ 条件下, 四方相结构的 $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.07$ 、 $x=0.10$) 会转变为立方相结构。Elshinawi 等^[21]分三步合成了 Al 掺杂的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。研究结果表明, 在 Al 掺杂量为 0.12mol 条件下, 得到呈立方相结构的 Al-LLZO ,

表现出较高的离子电导率($3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)。

Al 掺杂的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 具有稳定的立方相结构,能够提高其室温离子电导率,并且掺杂含量容易控制,是一种常见的掺杂元素。

1.2.2 其他元素掺杂

Deviannapoorani 等^[22]采用固相法,在高温 750°C 条件下,烧结合成了碲离子(Te^{6+})掺杂的 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_{12}$ 石榴石型固体电解质。锆离子(Zr^{4+})被 Te^{6+} 部分取代,制得 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_{12}$,并研究了温度对电导率的影响。在烧结温度为 1100°C 条件下,制得的 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_{12}$ 在室温条件下的离子电导率高达 $1.02 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。Howard 等^[23],以 La_2O_3 、 ZrO_2 、氧化镓(Ga_2O_3)、 Li_2CO_3 为原料,采用固相法高温烧结,在 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中掺杂 Ga 得到了呈立方相结构的 $\text{Li}_{5.5}\text{Ga}_{0.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,表现出了良好的离子电导率($1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)。研究表明,Ga 掺杂是一种优化 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 离子电导率的手段。Rettenwander 等^[24],通过高温固相法在 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中掺杂三氧化二铁(Fe_2O_3)制得 $\text{Li}_{6.43}\text{Fe}_{0.19}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,研究表明,掺杂 Fe 元素可以稳定 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的立方结构,有利于提高 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的离子电导率。Sudo 等^[25],以 Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 为原料,采用固相法制备 Al_2O_3 掺杂的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,并研究了 Al_2O_3 的含量对全固态电池 $\text{Li}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{Li}$ 电化学性能的影响。研究表明,在 Al_2O_3 掺杂量为 0.5% (wt,质量分数)条件下, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LLZO}$ 呈现出立方相结构,并能有效降低材料界面电阻和晶界电阻,使全固态电池表现出良好的电化学性能。

1.2.3 其他改性方法

元素掺杂是一种常见的改性方法,为了进一步提高 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 电化学性能,降低界面电阻,在全固态电池领域得到很好的应用,研究者做了以下工作。

Ohta 等^[26]采用固相法合成铌离子(Nb^{5+})掺杂合成 $\text{Nb-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,以硼酸锂(Li_3BO_3)为粘结剂,采用丝网印刷技术涂覆在正极材料(LiCoO_2)上,组装了全固态锂电池,由于低熔点的 Li_3BO_3 存在,在高温烧结条件下, Li_3BO_3 能够熔融然后渗透到 $\text{Nb-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 和 LiCoO_2 颗粒间隙,使材料界面接触充分,能够有效降低界面的电阻,并且 Li_3BO_3 可以提供锂离子,从而有效提高了全固态电池的电化学性能。Shin 等^[27]掺杂 Li_3BO_3 为烧结

助剂和粘结剂,采用固相法合成了 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,研究结果表明, Li_3BO_3 能够有效降低烧结温度(700°C),能够稳定其立方相。并且熔融的 Li_3BO_3 渗进 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 晶粒间隙,能够减小晶粒间的界面电阻,提高离子电导率,改善其电化学性能。

Han 等^[11],通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{Nb-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。 Nb 的掺杂能够有效降低烧结温度,减小 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的晶界电阻,提高离子电导率,通过原子沉积法在表面沉积了一层 Al_2O_3 ,在 Al_2O_3 和 $\text{Nb-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 之间形成一层 Li-Al-O 薄膜,能够使锂离子有效传输;表面沉积 Al_2O_3 使得 $\text{Li/Nb-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 界面接触紧密,能够很好降低界面电阻(从 $1710 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降到 $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。组装的 $\text{Li/Nb-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{Li}$ 全固态电池,表现出良好的电化学性能。Elshinawi 等^[21]采用溶胶-凝胶法制备了钙、铌共掺杂的石榴石型固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$,并在表面涂覆一层凝胶电解质,凝胶电解质具有结构柔软、传输锂离子的特性,能够使电极/电解质接触表面紧密接触,减小界面电阻,组装的全固态电池具有良好的电化学性能。

采用金属元素、金属氧化物、低熔点锂盐掺杂和 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 电解质表面修饰,能够稳定 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 立方相结构,提高离子电导率,降低界面电阻,从而拓宽其应用领域。

2 结论与展望

采用掺杂、表面修饰等改性方法制得的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,具有电化学窗口宽、化学稳定性好、安全和离子电导率较高等优点,应用于全固态电池时,固体电解质/电极之间的界面电阻明显减小,电池的性能得到提升。但 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 用于商业化全固态电池仍然存在一些弊端,在以后发展的过程中,重点要解决电极/电解质之间的界面电阻,从而拓宽其应用领域。

参考文献

- [1] Nagata H, Chikusa Y. An all-solid-state lithium-sulfur battery using two solid electrolytes having different functions[J]. Journal of Power Sources, 2016, 329: 268-272.
- [2] Manthiram A, Yu X, Wang S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 3(2): 1-16.
- [3] 张金华, 潘继民. 无机固态电解质研究现状与应用展望[J]. 科技展望, 2017, 27(25): 159-260.
- [4] 许阳阳, 李全国, 梁成都, 等. 硫化物固体电解质的研究进展

- [J].储能科学与技术,2016(5):649-658.
- [5] 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*, 2007, 34(27):437-440.
- [6] Ohta S, Kobayashi T, Asaoka T. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$, ($x=0-2$) [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(6):3342-3345.
- [7] 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.
- [8] Cao Z, Cao X, Liu X, et al. Effect of Sb-Ba codoping on the ionic conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(5):6232-6236.
- [9] Toda S, Ishiguro K, Shimonishi Y, et al. Low temperature cubic garnet-type CO_2 -doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2013, 233(7):102-106.
- [10] Beak S W, Lee J M, Kim T Y, et al. Garnet related lithium-ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries [J]. *J. Power Sources*, 2014, 249:197-206.
- [11] 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.
- [12] Cao Z, Cao X, Liu X, et al. Effect of Sb-Ba codoping on the ionic conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(5):6232-6236.
- [13] Beak S W, Lee J M, Kim T Y, et al. Garnet related lithium-ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries [J]. *J. Power Sources*, 2014, 249(1):197-206.
- [14] Zhao P, Wen Y, Cheng J, et al. A novel method for preparation of high dense tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 344:56-61.
- [15] Lee C H, Park G J, Choi J H, et al. Low temperature synthesis of garnet type solid electrolyte by modified polymer complex process and its characterization [J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 83:309-315.
- [16] Dermenci K B, Çekiç E, Turan S. Al stabilized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, solid electrolytes for all-solid state Li-ion batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(23):9860-9867.
- [17] Chen R J, Huang M, Huang W Z, et al. Effect of calcining and Al doping on structure and conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 265(6):7-12.
- [18] Hu Z, Liu H, Ruan H, et al. High Li-ion conductivity of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, synthesized by solid-state reaction [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(10):12156-12160.
- [19] Xia W, Xu B, Duan H, et al. Ionic conductivity and air stability of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ sintered in alumina and Pt crucibles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8):5335-5342.
- [20] Djenadic R, Botros M, Benel C, et al. Nebulized spray pyrolysis of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, solid electrolyte for battery applications [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 263(10):49-56.
- [21] Elshinawi H, Paterson G W, Maclaren D A, et al. Low-temperature densification of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: a reliable and controllable synthesis of fast-ion conducting garnets [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 5(1):319-329.
- [22] Deviannapoorani C, Dhivya L, Ramakumar S, et al. Lithium ion transport properties of high conductive tellurium substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, cubic lithium garnets [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240(1):18-25.
- [23] Howard M A, Clemens O, Kendrick E, et al. Effect of Ga incorporation on the structure Li ion conductivity of $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Li}_7\text{O}_{12}$ [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(39):12048-12053.
- [24] Rettenwander D, Geiger C A, Amthauer G. Synthesis and crystal chemistry of the fast Li-ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ doped with Fe [J]. *ChemInform*, 2013, 52(14):8005-8009.
- [25] Sudo R, Nakata Y, Ishiguro K, et al. Interface behavior between garnet-type lithium-conducting solid electrolyte and lithium metal [J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262(1):151-154.
- [26] Ohta S, Komagata S, Seki J, et al. All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li_3BO_3 , solid electrolytes fabricated by screen-printing [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 238(28):53-56.
- [27] Shin R H, Son S I, Han Y S, et al. Sintering behavior of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ - Li_3BO_3 , composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 301:10-14.

收稿日期:2017-10-11

修稿日期:2018-12-14

(上接第 34 页)

- [35] Liu W, Huang X B, Wei H, et al. Facile preparation of hollow crosslinked polyphosphazene submicrospheres with mesoporous shells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(34):12964-12968.
- [36] Fang X, Chen C, Liu Z, et al. A cationic surfactant assisted selective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(4):1632-1639.
- [37] Loy D A, Shea K J. Bridged polysilsesquioxanes, highly porous hybrid organic-inorganic materials [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(5):1431-1442.
- [38] Liu X, Jiao Z, Song T, et al. Surfactant-assisted selective etching strategy for generation of rattle-like mesoporous silica nanoparticles [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 490(2017):497-504.
- [39] Tan L F, Liu T L, Li L L, et al. Uniform double-shelled silica hollow spheres: acid/base selective-etching synthesis and their drug delivery application [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(16):5649-5655.
- [40] Cho Y S. Fabrication of hollow or macroporous silica particles by spray drying of colloidal dispersion [J]. *Journal of Dispersion Science & Technology*, 2015, 37(1):23-33.

收稿日期:2017-10-22

修稿日期:2018-11-16