

石榴石型固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的掺杂改性及应用研究进展

卢彦 李胜 蓝利芳 卢璐 李军*

(广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

摘要 使用固体电解质的固态锂电池在安全性和循环性等方面具有明显优势, 已成为锂电池的重要研究方向。固体电解质类型众多, 其中石榴石型固体电解质锆酸镧锂($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)具有与金属锂接触稳定、电化学性能稳定等特点, 在固态锂电池领域具有潜在的研究价值。综述了固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的掺杂改性, 如 Li 位、La 位、Zr 位以及双位的掺杂改性, 介绍了 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 在锂硫电池中的应用, 指出了该材料面临的挑战并对其发展前景进行了展望。

关键词 固态锂电池, 石榴石型结构, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 掺杂改性

Progress in doping modification and application of garnet-type solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Lu Yan Li Sheng Lan Lifang Lu Lu Li Jun

(School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract Solid-state lithium batteries with solid electrolytes have obvious advantages in terms of safety and recyclability, and have become an important research direction for lithium batteries. There are many types of solid electrolyte, among which garnet-type solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ has potential research value in the field of solid lithium batteries due to its excellent stability with Li metal and excellent electrochemical performance. The doping modification of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ including Li, La, Zr, and double site were reviewed, and the application of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in lithium-sulfur battery was introduced. Finally, the challenges and the development prospects of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ was discussed.

Key words solid-state lithium battery, garnet-type structure, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, doping modification

使用液体电解质的锂离子电池存在漏液、电池短路等一系列安全隐患, 而固态锂电池则可以解决这些问题。另外, 固态锂电池具有自放电低和避免锂枝晶生长等优点^[1]。目前, 在众多的固体电解质体系中, 石榴石型固体电解质锆酸镧锂($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 简称 LLZO)与金属锂接触稳定, 没有发生相变, 有足够强的断裂韧性, 并且循环性能好。与其他固体电解质相比, LLZO 具有较高的锂离子电导率, 是一种理想的固体电解质。

经过 20 多年的发展, 锂离子电池的生产工艺已经非常成熟, 锂离子电池在电动汽车、便携式电子设备及航空航天等领域得到广泛应用^[2]。目前, 研究者正在开发新一代电化学储能装置以满足日益增长

的比能量需求。与锂离子电池相比, 锂空气电池和锂硫电池具有更高的能量密度和低成本等优点, 因此引起研究者的关注^[3-4]。但在锂空气电池中, 固体电解质膜会把锂阳极和空气阴极分离^[5], 而锂硫电池内部会发生穿梭效应, 从而导致锂硫电池的库伦效率降低、循环寿命缩短^[6], 而固体电解质则可以避免多硫化物穿梭效应的问题。

1 LLZO 的晶体结构

LLZO 是研究最多的石榴石型固体电解质之一, 其中 La^{3+} 离子和 Zr^{4+} 离子分别占据十二面体位置(24c)和八面体位置(16a)。因为锂离子过量, 所以其占据由四面体(24d)、八面体(48g)和扭曲八面

基金项目: 广东省科技计划项目(2017B010119002); 广州市科技计划项目(201704030031, 201803030015)

作者简介: 卢彦(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为固态电池。

联系人: 李军(1975-), 男, 博士, 教授, 从事锂离子电池电极材料研究工作。

体(96h)控制的间隙位点。LLZO 具有立方相和四方相 2 种晶体结构。立方相 LLZO 的空间群为 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, 有 Li1 和 Li2 两种位点, 分别占据四面体位置和扭曲的八面体位置, 锂离子之间的迁移距离非常短, 并且 Li^+ 在立方晶格中呈无序分布, 所以立方相 LLZO 有良好的传导性。四方相 LLZO 的空间群为 $\text{I4}_1/\text{acd}$, 有 3 种位点, 分别是 Li1、Li2 和 Li3, 3 种位点占据了四面体位置和 2 个扭曲的八面体位置。由于四方相占据的位置比立方相多, 锂离子之间的距离也长且锂离子在低温四方相中呈有序排列, 因此四方相 LLZO 在室温下表示出低离子电导率^[7-8]。

室温下纯 LLZO 以更稳定的四方相存在, 其从立方相转变为四方相称为四方畸变。其中, 立方相的扭曲八面体位点(96h)转变为 16f 和 32g 位点, 四面体位点(24d)则分别转变为占据 8a 的位点和空置的 16e 位点。这种转变极大地影响了锂离子分布, 降低了离子电导率。为了在室温下得到离子电导率高的 LLZO, 通过掺杂一些元素, 使其相变温度低于室温, 这样就可以得到稳定的立方相^[9-10]。

2 LLZO 的掺杂改性研究进展

LLZO 具有立方相和四方相 2 种晶体结构, 前者的离子电导率比后者的高 1~2 个数量级^[11-12]。由于四方相的制备温度低于立方相, 因此加热时容易发生相变^[13]。为了提高 LLZO 的离子电导率, 研究者通过多种途径稳定 LLZO 的晶体结构。目前, 主要通过元素掺杂来提高固态电解质 LLZO 的电导率。

2.1 Li 位掺杂改性

Yang 等^[14]使用 Couette-Taylor 反应器和间歇反应器分别合成了固体电解质 Ga-LLZO 和 Al-LLZO, 并对比了 2 种样品的性能。结果表明, 用 Couette-Taylor 反应器合成的立方相 Ga-LLZO 纳米晶粒, 其横截面积较其他晶粒更密集, 相对密度为 98%, 室温下电导率为 $(1.2 \sim 1.75) \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 比用间歇反应器合成的 Al-LLZO 样品的总离子电导率 $3.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 几乎高 1 个数量级。

Corr 等^[15]采用简单的混合溶胶-凝胶法合成了低 Al^+ 掺杂量的 LLZO。制备过程如下: 首先使用研钵混合 LLZO 前驱体(通过溶胶-凝胶法制备)和 Al_2O_3 纳米片, 然后于 1100°C 反应 3h 得到致密的立方相。该方法合成的 Al-LLZO 中 Al 的掺杂量为 0.12mol, 与之前报道相比, Al 含量最低且表现出总电导率高以及离子传导活化能低的特性。

Wagner 等^[16]发现, 掺杂 Fe 的 LLZO 显示出立方相的 $\text{SG I}\bar{4}3$ 空间群, 该空间群不同于石榴石型其他氧化物的空间群 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, 具有这种空间群的石榴石型 LLZO 锂离子电导率较高。在室温条件下, Fe-LLZO 的锂离子电导率高达 $1.38 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

2.2 La 位掺杂改性

目前, 有关 LLZO 的掺杂改性研究主要集中在 Li 位和 La 位。虽然 La 位掺杂较少, 但 La 位对 LLZO 的整体结构具有重要影响, 能决定锂离子在 LLZO 传输的瓶颈尺寸^[17]。研究发现, 用碱土金属元素(Ca, Sr, Ba)取代 LLZO 的 La 位后, Li2 位置上的锂含量会增多, 而 Li1 位置上的锂含量会减少, 这样更有利于锂离子的迁移, 使锂离子的电导率得到提高。

Dumon 等^[18]通过传统固相合成法用 Sr 取代 LLZO 的 La 位, 制备了 Sr 掺杂量为 0.9%~8.4% (质量分数)的立方相 Sr-LLZO。结果表明, 室温条件下 Sr-LLZO 的离子电导率高达 $4.95 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 比未掺杂 Sr 的 LLZO 电导率 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 高 1 倍多。这是因为 Sr 取代 La 位能够稳定 LLZO 立方相, 降低晶界电阻, 同时用碳酸锶(SrCO_3)作为助烧剂, 能够增加晶粒尺寸。

Deviannapoorani 等^[19]采用固相合成法研究了 Y 掺杂量($x = 0.125, 0.25, 0.5, x$ 表示掺杂量)对电解质 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 微观结构、锂离子传导率以及结构稳定性的影响。场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析结果表明, $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 晶界之间表面缝合度高且没有空隙, 经过 1200°C 烧结处理, 在室温条件下其锂离子电导率最大, 为 $3.21 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

2.3 Zr 位掺杂改性

为进一步提高 LLZO 的电导率和稳定性, 研究者研究了 $\text{Te}^{[20]}$ 、 $\text{Ta}^{[21]}$ 、 $\text{W}^{[22]}$ 、 $\text{Nb}^{[23]}$ 、 $\text{Mo}^{[24]}$ 、 $\text{Ti}^{[25]}$ 等元素对 Zr 位的掺杂。

Ramakumar 等^[20]在较低烧结温度下成功制备立方相 Te-LLZO。结果表明, 在所研究的化合物中, 室温下 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_{12}$ 的离子电导率最高, 为 $1.02 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。通过在 LLZO 中适当掺杂 Te, 减少了 Li 的含量, 在较低的烧结温度下能稳定石榴石相, 同时提高锂离子电导率。

Du 等^[21]制备出电导率为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的 Ta-LLZO。制备过程如下: 首先于 900°C 加热 12h 得到立方相 LLZTO 粉末; 然后在温度 1150°C 、压力 20MPa 条件下, 将 LLZTO 粉末在碳模具中热压

烧结 1h, 得到陶瓷电解质 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$, 其致密度为 99.6%, 活化能为 0.26eV。

Dhivya 等^[22]通过传统固相法合成电解质 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{12}$, 室温条件下电解质 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ 的总离子电导率最高达 $7.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。与 $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{12}$ 相比, 电解质 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ 的颗粒相对致密, 并且也表现出颗粒被玻璃状相覆盖, 这可能导致其颗粒电阻较小。

2.4 双位掺杂改性研究

提高 LLZO 锂离子电导率的主要途径是对其进行掺杂改性。目前, 研究较多的是单元素取代 LLZO, 而双位掺杂 LLZO 研究的较少。双位掺杂是指 2 种元素对 Li、La、Zr 位的其中 2 位掺杂或者 2 种元素同时对其中一位掺杂, 双位掺杂可以使电导率得到较大幅度提高。

Buannic 等^[26]研究了 $n\text{Li} > 6.55$ 的立方相 $\text{Li}_{6.55+y}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Sc}_y\text{O}_{12}$ 的离子电导率。结果表明: Ga^{3+} 掺杂 Li 位可以稳定立方相; Sc^{3+} 部分填充 Zr 位, 通过电荷补偿提高了锂离子的浓度; 石榴石结构中含有 Ga^{3+} 和 Sc^{3+} 这 2 种阳离子, 证明双位掺杂成功。固体电解质 $\text{Li}_{6.65}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.90}\text{Sc}_{0.10}\text{O}_{12}$ 在 300K 条件下电导率高达 $1.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

Guo 等^[27]尝试用不同浓度的 Rb 掺杂立方相 $\text{Li}_{6.10}\text{Ga}_{0.30}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的 La 位, 成功合成电解质 $\text{Li}_{6.20}\text{Ga}_{0.30}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 室温条件下其锂离子电导率达到 1.62 mS/cm , 致密度大于 90%, 并且该电解质与金属锂接触稳定, 组装的全固体锂离子电池化学稳定性良好。然而, 当立方相 $\text{Li}_{6.10+2y}\text{Ga}_{0.30}\text{La}_{3-y}\text{Rb}_y\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中的 y 大于 0.15 时, 就会产生低导电的杂质锆酸锂 (Li_2ZrO_3), 导致电解质锂离子电导率下降。

Jin 等^[28]通过固相法用 Nb 和 Y 同时取代 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的 Zr 位, 研究了 Nb 和 Y 掺杂量以及停留时间对电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-2x}\text{Nb}_x\text{Y}_x\text{O}_{12}$ 锂离子电导率的影响。结果表明, 温度 30°C 、 $x=0.5$ 时, 该电解质的电导率可以达到 $8.29 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 比掺杂 Nb 或 Y 的 LLZO 的电导率还要高。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{ZrNb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{12}$ 在空气中暴露 1.5 个月后, 电导率仍达到 $6.91 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 表明其具有良好的稳定性。

3 LLZO 在锂硫电池中的应用

Hu 等^[29]设计了双层石榴石固体电解质框架,

该框架由薄的致密底层和厚的多空层构成。薄的致密底层具有高弹性的刚性屏障, 能够阻止多硫化物的扩散, 并防止锂枝晶的渗透, 而厚的多空层能够增强机械强度, 用来支撑薄的致密层, 并用于运输高负载活性材料。在石榴石型固体电解质 LLZO 上涂覆聚合物组装成锂硫电池。测试结果表明, 电流密度为 0.2 mA/cm^2 时, 锂硫电池在第一个周期的放电容量为 645 mAh/g , 库伦效率为 99.8%, 在随后的循环实验中, 锂硫电池容量保持率在 99% 以上。

郑鸿鹏等^[30]为探索 LLZO 对穿梭效应的抑制效果, 制备出含 LLZO 的固体电解质。以 LLZO 固体电解质作为隔膜, 金属 Li 为负极, 石墨烯气凝胶复合硫为正极, 组装成锂硫电池。结果表明: 添加 LLZO 隔膜的锂硫电池, 其充电时间缩短, 循环 20 次后其容量保持率为 99.5%, 而无 LLZO 隔膜的锂硫电池难以充电; LLZO 与金属 Li 负极相对的面没有发现单质硫, 与石墨烯气凝胶复合硫正极相对的面则发现单质硫。研究结果证实了 LLZO 能够避免多硫化物的迁移, 抑制穿梭效应。

Cui 等^[31]通过简单的一步 Pechini 溶胶-凝胶法, 制备了 $\text{Al}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ 共掺杂的立方相 LLZO 纳米颗粒, 并以此制备 LLZO@C 纳米复合材料。采用 LLZO-聚氧化乙烯 (PEO)-高氯酸锂 (LiClO_4) 为电解质、S@LLZO@C 为阴极材料、锂为阳极材料组装成锂硫电池。测试结果表明, 在电流密度为 0.05 mA/cm^2 、温度 37°C 条件下, 固体锂硫电池的比容量超过 900 mAh/g , 循环 90 次后其容量保持率高达 98.7%。此外, 随着时间的延长, LLZO 与金属锂的界面面积增加, 从而降低了界面电阻。

4 结语

随着固体电解质材料的快速发展, 基于固体电解质材料的电池已经进入商业化应用阶段。作为固体电解质的一种, 石榴石型固体电解质 LLZO 具有锂离子电导率高、烧结体有良好的机械稳定性及对金属锂稳定等优点, 并且可以抑制多硫化物穿梭的问题, 是极具潜力的锂硫电池材料。然而, LLZO 仍存在问题有待解决: (1) 与液体电解质相比, LLZO 的离子电导率较低, 尚不能满足实际需求。(2) 需要进一步采取多种技术手段改善电解质材料与电极界面电阻高和离子传导性差的问题。(3) LLZO 在烧结温度和能耗方面还有欠缺。随着科技的进步, 这些问题将迎刃而解。

参考文献

- [1] Lu Z H, Ciucci F. Metal borohydrides as electrolytes for solid-state Li, Na, Mg, and Ca batteries: a first-principles study[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(21): 9308-9319.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [3] Liu Y J, He P, Zhou H S. Rechargeable solid-state Li-Air and Li-S batteries: materials, construction, and challenges[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 8(4): 1701602.
- [4] Janek J, Zeier W G. A solid future for battery development[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(9): 16141.
- [5] Yoo E, Zhou H S. Influence of CO_2 on the stability of discharge performance for Li-air batteries with a hybrid electrolyte based on graphene nanosheets[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(23): 11798-11801.
- [6] Zhang S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 153-162.
- [7] Buschmann H, Berendts S, Kuhn A, et al. Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ "[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(43): 19378-19392.
- [8] Geiger C A, Alekseev E V, Lazic B, et al. Crystal chemistry and stability of " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " garnet: a fast lithium-ion conductor[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(3): 1089-1097.
- [9] Bernstein N, Johannes M D, Hoang K. Origin of the structural phase transition in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(20): 205702.
- [10] Chen F, Li J Y, Huang Z F, et al. Origin of the phase transition in lithium garnets[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(4): 1963-1972.
- [11] Kim K W, Yang S H, Kim M Y, et al. Cubic phase behavior and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by coprecipitation synthesis for all-solid batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 36: 279-283.
- [12] Cao G P, Zhao P C, Wen Y H, 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.
- [13] Awaka J, Takashima A, Kataoka K, et al. Crystal structure of fast lithium-ion-conducting cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Chemistry Letters*, 2011, 40(1): 60-62.
- [14] Yang S H, Kim M Y, Kim D H, et al. Ionic conductivity of Ga-doped LLZO prepared using couette-taylor reactor for all-solid lithium batteries [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 56: 422-427.
- [15] Corr S A, Cussen E J, Paterson G W, 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*, 2017, 5(1): 319-329.
- [16] Wagner R, Redhammer G J, Rettenwander D, et al. Fast Li-ion-conducting garnet-related $\text{Li}_{7-x}\text{Fe}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(16): 5943-5951.
- [17] Narayanan S, Ramezanipour F, Thangadurai V. Enhancing Li ion conductivity of garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ by Y- and Li-codoping; synthesis, structure, chemical stability, and transport properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(38): 20154-20162.
- [18] Dumon A, Huang M, Shen Y, et al. High Li ion conductivity in strontium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet [J]. *Solid State Ionics*, 2013, 243: 36-41.
- [19] Deviannapoorani C, Shankar L S, Ramakumar S, et al. Investigation on lithium ion conductivity and structural stability of yttrium-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Ionics*, 2016, 22(8): 1281-1289.
- [20] Ramakumar S, Deviannapoorani C, Dhivya L, 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: 18-25.
- [21] Du F M, Zhao N, Li Y Q, et al. All solid state lithium batteries based on lamellar garnet-type ceramic electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 300: 24-28.
- [22] Dhivya L, Janani N, Palanivel B, et al. Li^+ transport properties of W substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnets [J]. *Aip Advances*, 2013, 3(8): 082115.
- [23] Roseronavarro N C, Yamashita T, Miura A, et al. Effect of sintering additives on relative density and Li-ion conductivity of Nb-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(1): 276-285.
- [24] Cao Z Z, Liu X T, Li Y, et al. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-2x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$ ($x=0-0.3$) ceramics by sol-gel method [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(4): 1527-1533.
- [25] Liu H, Shao C, Yu Z, et al. Enhanced ionic conductivity of titanium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 225: 345-349.
- [26] Buannic L, Orayech B, Carrasco J, et al. Dual substitution strategy to enhance Li^+ ionic conductivity in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(4): 1769-1778.
- [27] Guo X, Wu J F, Pang W K, et al. Garnet-type fast Li-ion conductors with high ionic conductivities for all-solid-state batteries [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(14): 12461-12468.
- [28] Jin Y C, Wu Q L, Gai J L, et al. Improving the Li-ion conductivity and air stability of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by the co-doping of Nb, Y on the Zr site [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(4): 1673-1678.
- [29] Hu L B, Wachsman E D, Gong Y H, et al. Three-dimensional bilayer garnet solid electrolyte based high energy density lithium metal-sulfur batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(7): 1568-1575.
- [30] 郑鸿鹏, 陈挺, 徐比翼, 等. 基于 LLZO 的复合电解质对 Li-S 电池穿梭效应的抑制 [J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(5): 719-724.
- [31] Cui Y, Tao X Y, Liu Wei, et al. Solid-state lithium-sulfur batteries operated at 37°C with composites of nanostructured $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ /carbon foam and polymer [J]. *Nano Letter*, 2017, 17(5): 2967-2972.

收稿日期: 2018-05-10

修稿日期: 2019-05-23