

硼化铌掺杂石榴石固态电解质的制备工艺优化与电化学性能研究

张真硕, 杨 晨, 刘圣奇, 王积辉, 孙浩宁, 阮立利, 刘 争*

五邑大学应用物理与材料学院, 湖北 天门

收稿日期: 2025年3月14日; 录用日期: 2025年4月12日; 发布日期: 2025年4月27日

摘 要

本研究旨在通过引入不同浓度的NbB₂掺杂, 探索其对LLZTO(Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂)固态电解质性能的影响。研究表明, 适量的NbB₂掺杂能够显著改善LLZTO的微观结构和电化学性能。通过球磨法将NbB₂引入LLZTO中, 结果表明, 1%掺杂浓度的NbB₂在1150°C下烧结2小时的样品表现出最佳的电化学性能, 室温下的离子电导率为 $8.16 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 阻抗最低, 仅为210 Ω 。进一步的研究表明, 掺杂NbB₂有助于优化LLZTO的离子迁移路径, 增强界面稳定性, 并改善晶界的融合, 降低烧结过程中的失败率。X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析显示, 掺杂的NbB₂均匀分布于LLZTO的晶格和晶界中, 未引起主晶相的显著变化, 且材料的晶相结构保持稳定。XPS分析主要揭示了掺杂5% NbB₂后, LLZTO样品中Nb和B元素的化学状态及其与材料性能之间的潜在关系, 混合价态有助于提升离子导电性增强和改善界面稳定性。电化学测试表明, 掺杂NbB₂的LLZTO陶瓷样品在长循环过程中展现出优异的稳定性, 特别是1%掺杂浓度的样品, 其极化电压较低, 库仑效率接近100%, 显著提高了电池的循环寿命。

关键词

LLZTO, NbB₂掺杂, 固态电解质, 离子电导率

Optimization of Preparation Process for Boron Niobium Doped Garnet Solid Electrolyte Research on Electrochemical Performance

Zhenshuo Zhang, Chen Yang, Shengqi Liu, Jihui Wang, Haoning Sun, Lili Ruan, Zheng Liu*

School of Applied Physics and Materials Science, Wuyi University, Tianmen Hubei

*通讯作者。

文章引用: 张真硕, 杨晨, 刘圣奇, 王积辉, 孙浩宁, 阮立利, 刘争. 硼化铌掺杂石榴石固态电解质的制备工艺优化与电化学性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(4): 784-795. DOI: 10.12677/ms.2025.154083

Received: Mar. 14th, 2025; accepted: Apr. 12th, 2025; published: Apr. 27th, 2025

Abstract

This study aims to explore the effects of NbB₂ doping at varying concentrations on the performance of LLZTO (Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂) solid-state electrolytes. The results demonstrate that appropriate NbB₂ doping significantly improves the microstructure and electrochemical properties of LLZTO. Through the ball milling method, NbB₂ was incorporated into LLZTO, and the sample with 1% NbB₂ doping sintered at 1150 °C for 2 hours exhibited optimal electrochemical performance, achieving a room-temperature ionic conductivity of $8.16 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and the lowest impedance of 210 Ω . Further analysis revealed that NbB₂ doping optimizes lithium-ion migration pathways, enhances interfacial stability, improves grain boundary fusion, and reduces failure rates during sintering. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses confirmed the uniform distribution of NbB₂ within the LLZTO lattice and grain boundaries, with no significant alteration to the main crystalline phase and maintained structural stability. XPS analysis mainly reveals the chemical states of Nb and B elements in LLZTO samples doped with 5% NbB₂ and their potential relationship with material properties. The mixed valence state helps to enhance ion conductivity and improve interface stability. Electrochemical tests indicated that NbB₂-doped LLZTO ceramic samples exhibit excellent cycling stability, particularly the 1% doped sample, which demonstrated low polarization voltage, near-100% Coulombic efficiency, and significantly improved battery cycle life.

Keywords

LLZTO, NbB₂ Doping, Solid-State Electrolyte, Ionic Conductivity

Copyright © 2025 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

相较于液态电解液，固态电解质则具有更高的热稳定性和化学稳定性，而且不易泄漏，是解决锂电池安全性问题的理想之选[1]。其中，LLZTO (Li₇La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂)以其优异的锂离子导电性和化学稳定性，在固态电池领域展现出巨大的应用潜力[2]。然而，LLZTO 的实际应用仍面临着不少问题，包括界面不稳定、相变和电导率不足等关键问题。因此，研究人员通过掺杂改性来优化其性能，为解决这些技术瓶颈提供了可能的解决办法。

提高锂离子导电性：LLZTO 的锂离子导电性目前已显著高于纯 LLZO，但仍需进一步优化以满足固态电池对更高电导率的需求[3]。研究表明，掺杂高价态元素是一种非常有效的提升手段。例如，Zheng F 等[4]研究指出，掺杂 Ga、Y 等元素可以通过调整氧空位分布来促进锂离子迁移，从而将电导率提升至 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。除此之外，Zhang J 等[5]发现钽(Ta)掺杂不仅能显著提高锂离子导电性，还能稳定 LLZTO 的立方相，但如果掺杂浓度过高可能产生负面影响，因此在导电性与稳定性之间寻找平衡是至关重要的。

改善相稳定性：立方相 LLZTO 具有优异的导电性，但在高温或长时间条件下很容易转变为导电性较低的四方相。研究表明，掺杂钽元素(Ta)能够显著提升立方相的热力学稳定性，从而防止相变的发生[6]。例如，Huang X 等[7]研究发现，掺杂 0.5 摩尔的钽能够有效抑制相变过程，确保材料不仅是在高温还是

在低温条件下均能保持较高导电性。此外，少量掺杂钇(Y)或铝(Al)也是能够增强立方相的稳定性的，进而扩大其适用条件范围[8]。

提高界面稳定性：固态电解质与锂金属电极之间的界面稳定性是制约 LLZTO 实际应用的主要问题之一。因为界面处产生的化学反应会导致阻抗增加，降低电池性能。研究表明，通过掺杂铝(Al)、铌(Nb)等元素，可在电解质与金属锂界面之间形成稳定的保护层，有效降低界面阻抗。例如，Lu F 等[8]发现，铌掺杂能生成稳定的界面层来抑制副反应，显著改善了锂金属与 LLZTO 之间的界面稳定性。

降低晶界阻抗与减少杂质生成：LLZTO 在制备过程中，晶界处是容易生成杂质相的(如 Li_2CO_3)，而这些杂质相会显著增加晶界阻抗并且降低整体的导电率。因此，如何优化晶界结构、减少杂质生成是提升 LLZTO 性能的重要研究方向之一。研究表明，掺杂高价态元素不仅能有效的减少副相生成，还能通过烧结助剂的作用来促进晶界的融合。例如，Wu 等[9]通过掺杂铝元素并优化烧结工艺，实现在晶界均匀分布铝元素，有效地降低了杂质的生成，从而显著提升了材料的离子导电率。

提升机械强度与化学稳定性：固态电解质在电池的应用中需要具备良好的机械强度和化学稳定性，以应对循环过程中的机械压力和化学侵蚀。研究发现，钽掺杂能够有效的提高 LLZTO 的抗断裂韧性和机械强度，继而减少因循环应力引起的裂纹[10]。此外，钽掺杂还增强了材料的化学耐久性，延长了电池的使用寿命[11]。

本研究在上述基础上，首次将不同含量的 NbB_2 掺杂到 LLZTO 中，以优化其微观结构和性能。通过调控烧结的温度和时间，来制备性能优异的 LLZTO 固态电解质材料，并且系统地研究不同 NbB_2 掺杂含量对 LLZTO 性能的影响，以揭示其在提升导电性、相稳定性和界面稳定性方面的关键作用。

2. 实验部分

2.1. NbB_2 -LLZTO 陶瓷片的制备

首先，称取 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 ，严格按照 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 的化学计量比称量，再加入过量 15% 的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 以补偿在马弗炉烧结过程中升到高温时 Li 的挥发。称取一定质量比(1%~5%)的 NbB_2 并将其加入到粉体中。往混合后的粉末中加入适量无水乙醇再放入球磨机中以 300 r/min 的转速转 12 h，球磨后将浆料转移至真空干燥箱，在 80°C 充分干燥 8 h，干燥后的粉末研磨后用模具压成大块的厚片，把片转移至氧化镁坩埚中，放入低温炉中以 850°C 煅烧 10 小时。待程序结束炉子冷却至室温后，取出煅烧后的粉体，用研钵研磨成粉末，再加入适量的无水乙醇并放入球磨机中继续球磨 12 小时。球磨后同样把浆料转移至真空干燥箱，在 80°C 下进行二次干燥，干燥后把粉末筛分后得到 NbB_2 -LLZTO 母粉。取 0.50 g 的 NbB_2 -LLZTO 母粉通过模具将其压制成 8 mm 直径的 NbB_2 -LLZTO 陶瓷片，并放入氧化镁坩埚中，同时覆盖一层母粉，再放入马弗炉中将其升温至 1150°C ，保温 2 小时。自然冷却后就可以得到不同浓度的 NbB_2 -LLZTO 电解质。

2.2. 锂金属负极的制备

整个过程在手套箱里实现。首先，使用一个加热台来维持适当的温度，这有助于处理锂片和固态电解质的过程中确保反应顺利进行。由于锂和 LLZTO 材料的敏感性，需要佩戴塑胶手套进行操作，避免杂质污染样品。从瓶中取出锂片，将其放入电池壳中。加热锂片，以帮助溶解和软化锂。同时将 LLZTO 固态电解质放入另一个电池壳中预热，在这个过程中，锂片的表面可能会氧化或受到杂质污染，所以需要用镊子清理锂片表面的氧化层或其他杂质，确保锂片表面光滑、纯净，以便后续的电镀过程顺利进行。一旦锂片处理完成，将预热好的 LLZTO 固态电解质放入电池壳中，确保与锂片紧密接触。此时要小心操作，避免固态电解质受到任何外力损坏。当 LLZTO 与锂片接触时，通过加热台和适当的电化学手段，锂

会从锂片上镀到 LLZTO 固态电解质表面。这个过程涉及电化学反应，锂逐步渗透到固态电解质的界面上，形成良好的电化学结合。经过一段时间后，锂成功镀到 LLZTO 上，确保界面均匀无缺陷后，整个镀锂过程结束。

2.3. 锂对称电池及全电池的组装

组装锂对称电池：将烧结后的 $\text{NbB}_2\text{-LLZTO}$ 陶瓷片用砂纸抛光，除去表面的含有 Li_2CO_3 的钝化层，在手套箱里使用加热台加热锂片和 LLZTO 固态电解质 30 min，确保反应顺利进行。将锂片取出放入电池壳中，加热使其软化，同时预热 LLZTO 固态电解质。由于锂片表面可能氧化，用镊子清理锂片表面的氧化层，确保其光滑纯净。接着，将预热的 LLZTO 与锂片紧密接触，通过加热和电化学手段使锂逐步镀到 LLZTO 表面。两侧同样步骤，冷却后组装为 2032 型纽扣电池，标记为 $\text{Li}|\text{NbB}_2\text{-LLZTO}|\text{Li}$ 。作为对照组，将 LLZTO 用同样的步骤组装成纽扣电池，并记为 $\text{Li}|\text{LLZTO}|\text{Li}$ 。

组装全电池：首先要对 $\text{NbB}_2\text{-LLZTO}$ 固态电解质片的一侧进行表面镀锂。将 LiFePO_4 、PVDF、导电炭黑和 LiTFSI 按照 7.5:1:1:0.5 的质量比放入 NMP 溶液中，在 600 rpm 下搅拌 12 小时，确保混合均匀后制备正极浆料。将混合均匀后的浆料均匀刮涂在准备好的铝箔集流体上，再放入真空干燥箱中 100℃ 干燥 12 h，即可得到 LiFePO_4 正极。接下来使用裁片设备把正极切割成直径为 8 mm 的正极片，每片正极的负载量约为 0.9 mg。在组装全电池时为了使 $\text{NbB}_2\text{-LLZTO}$ 电解质片与 LiFePO_4 正极的接触的更加紧密，在二者中间滴加 3 μL ~5 μL 的电解液(1 M LiClO_4 in PC)。将没有镀锂的一面贴上正极片，并将其置入 CR2032 电池壳中，使用 1.5 mm 弹簧片作为缓冲垫以维持电池的內部连通性，该弹簧片作用是防止电解质片破裂。最后使用 500 PSI 的液压压力对纽扣电池进行组装。

3. 结果和讨论

3.1. 不同掺杂浓度 $\text{NbB}_2\text{-LLZTO}$ 的性能筛选

本研究通过测量 30℃ 至 80℃ 温度范围内的 Arrhenius 曲线和交流阻抗，分析了掺杂浓度对材料导电性和界面稳定性的作用。

从图 1(a)中可以明显看出，随着 NbB_2 掺杂浓度的增加，LLZTO 材料的导电性发生了显著变化。不同掺杂浓度下，Arrhenius 曲线的斜率各不相同，这表明掺杂浓度对材料的离子导电性有明显的影响。具体来说，在较低掺杂浓度下，掺入 NbB_2 的 LLZTO 材料表现出了显著的导电性提升，尤其是在 30℃ 至 80℃ 的温度范围内，掺杂样品的导电性明显高于未掺杂的 LLZTO 材料。这一现象可以归因于适量的 NbB_2 掺杂能够有效优化 LLZTO 的晶体结构，减少晶界的阻力，并通过增加离子迁移路径，显著提高材料的离子导电性。

在低掺杂浓度下(如 1% NbB_2)，LLZTO 材料的导电性显著提高，表现为更低的阻抗值和更好的离子导电性。在这一浓度下，LLZTO 不仅具备更高的离子迁移率，还在低温条件下展现出更为优越的导电性能。这表明， NbB_2 的掺入优化了 LLZTO 的晶体结构，减小了晶界对离子导电性的负面影响，从而提升了整体导电性。

此外，从交流阻抗图的分析可以看出，随着 NbB_2 掺杂浓度的增加，材料在高频区和低频区的阻抗值逐步降低，特别是在 1% 掺杂浓度下，材料的交流阻抗达到最低值，表明该掺杂浓度下的离子迁移性能最为优越。低阻抗值的提升说明，适量的 NbB_2 掺杂显著改善了材料的离子导电性，并提高了晶界电荷转移的效率。

然而，随着掺杂浓度进一步增加(如 3% 及以上)，尽管材料的导电性有所提升，但从交流阻抗图中可以观察到，高频区和低频区的阻抗值差异逐渐缩小，这表明离子导电过程的不同区域之间的电阻差异变得不再显著。这可能表明过高的掺杂浓度导致晶粒生长不均，从而影响离子迁移效率。过量的 NbB_2 掺杂

可能引入材料内部的缺陷或过多的晶界, 这些因素不仅阻碍了离子的顺利迁移, 还可能影响离子在材料中的传导路径, 导致导电性能的下降。因此, 合理的掺杂浓度对优化材料的离子导电性至关重要。

综上所述, NbB_2 掺杂浓度对 LLZTO 材料的离子导电性有显著影响。适当的掺杂浓度能够有效提升材料的导电性能和界面稳定性, 而过高的掺杂浓度则可能导致晶粒结构的不均匀, 进而影响导电性能。因此, 优化 NbB_2 的掺杂浓度是提升 LLZTO 材料性能的关键。

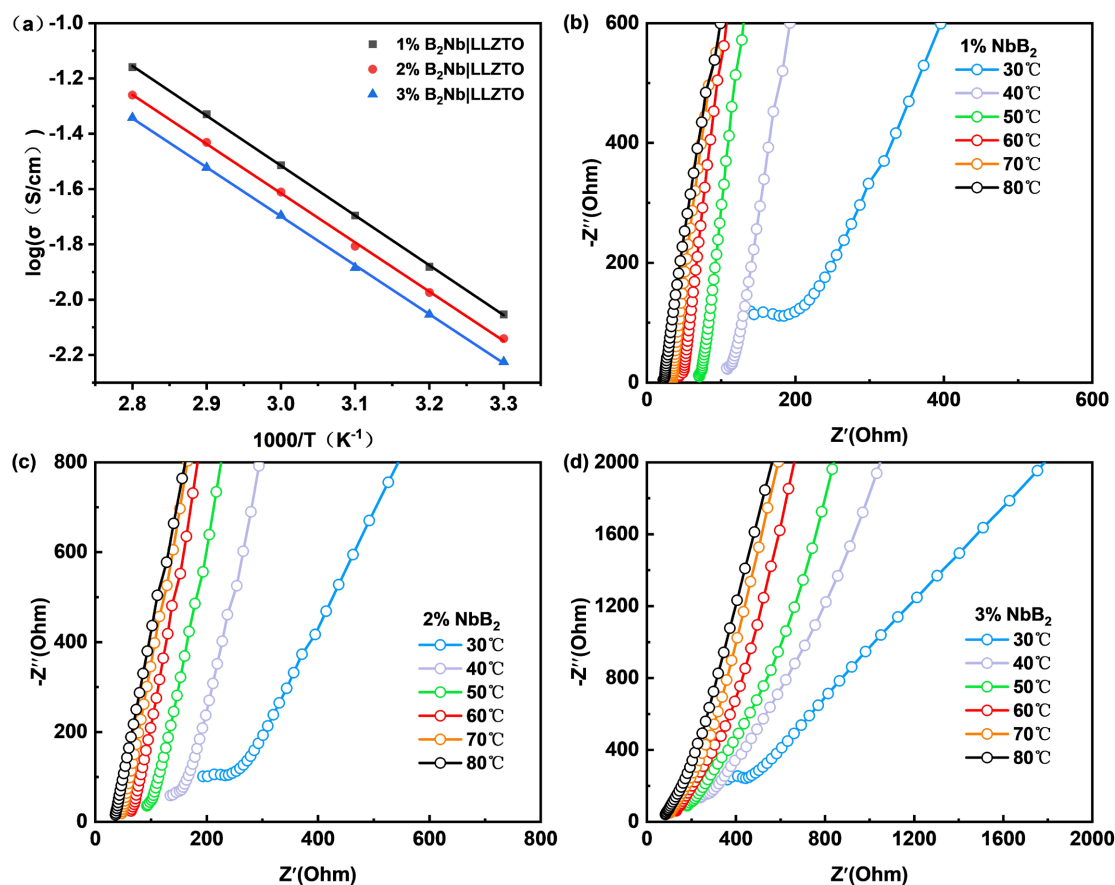


Figure 1. (a) Arrhenius diagrams of LLZTO materials with different doping levels (1%~3% NbB_2) in the temperature range of 30°C to 80°C (b) Variable temperature AC impedance test spectra of 1% NbB_2 LLZTO solid electrolyte (c) Variable temperature AC impedance test spectra of 2% NbB_2 LLZTO solid electrolyte (d) Variable temperature AC impedance test spectra of 3% NbB_2 LLZTO solid electrolyte

图 1. (a) 不同掺杂量(1%~3% NbB_2)的 LLZTO 材料在 30°C 至 80°C 温度范围内的 Arrhenius 图 (b) 1% NbB_2 -LLZTO 固态电解质的变温交流阻抗测试图谱 (c) 2% NbB_2 -LLZTO 固态电解质的变温交流阻抗测试图谱 (d) 3% NbB_2 -LLZTO 固态电解质的变温交流阻抗测试图谱

3.2. 不同烧结温度对 NbB_2 -LLZTO 性能的影响

首先我们通过制备 1%~5% 掺杂浓度的 NbB_2 -LLZTO 固态电解质, 筛选不同掺杂浓度下性能优异的 NbB_2 -LLZTO 固态电解质陶瓷片, 发现在 1150°C 下烧结 2 小时的 1% 掺杂浓度的 NbB_2 -LLZTO, 室温下阻抗为 210 Ω 图 2(a), 电导率可达到 $8.16 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。掺杂浓度 5% 的 NbB_2 -LLZTO 室温下阻抗为 620 Ω 图 2(e)。掺杂 1% 时, NbB_2 -LLZTO 的阻抗值最低, 随着掺杂浓度增高到 5%, 阻抗显著增加, 说明导电性逐渐下降。这种趋势表明, NbB_2 的掺杂在高浓度时可能抑制了离子在材料中的传导路径, 这可能与晶格结构的变化或离子缺陷的增加有关。在较低掺杂浓度(1%~2%)下, Nyquist 图中的低频区和高频区之

间的转折点较为明显,表明存在较好的离子迁移和电极反应。然而,随着掺杂浓度提高到3%及以上,转折点不再明显,这可能意味着在高掺杂浓度下,离子传导通道受到阻碍,导致材料中的电化学反应被抑制。

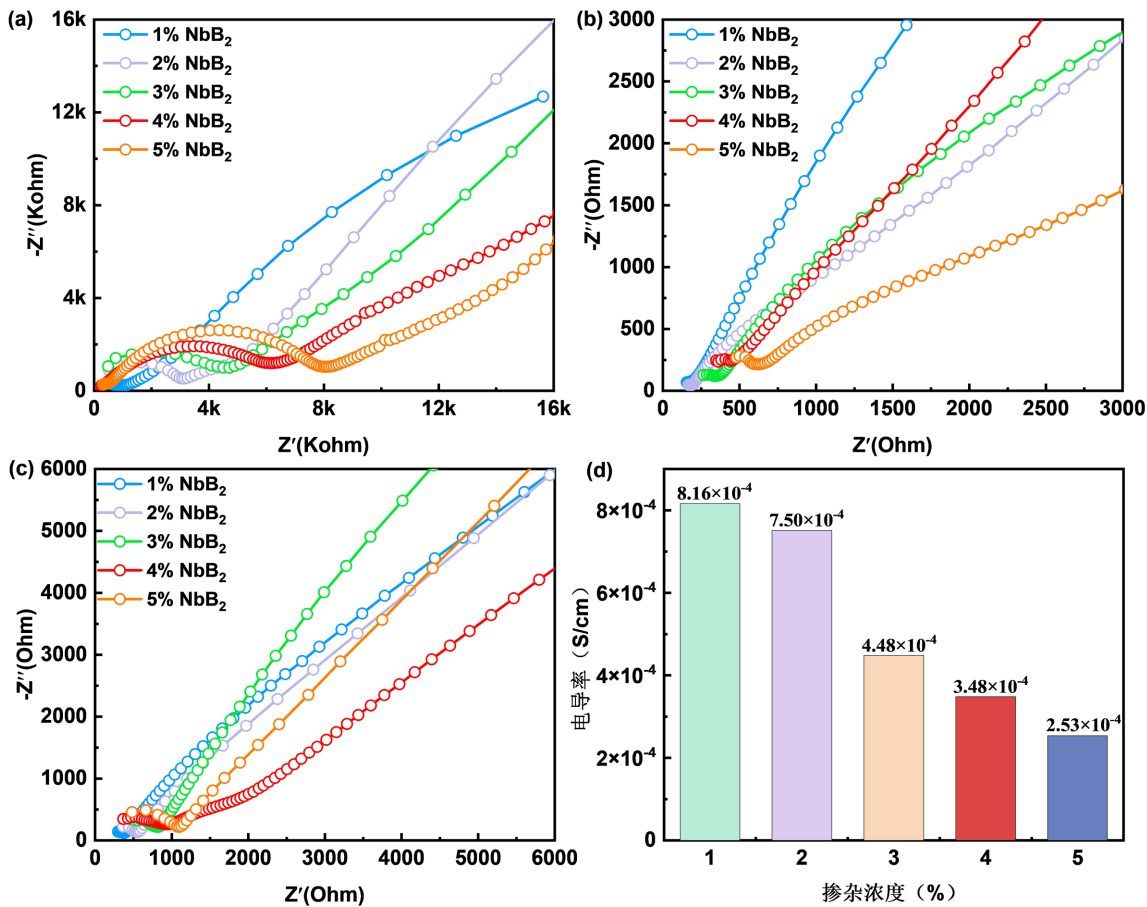


Figure 2. (a) Nyquist plot of NbB₂-LLZTO solid electrolyte at sintering temperature of 1100°C (b) Nyquist plot of NbB₂-LLZTO solid electrolyte at sintering temperature of 1150°C (c) Nyquist plot of NbB₂-LLZTO solid electrolyte at sintering temperature of 1200°C (d) Conductivity plot of NbB₂-LLZTO solid electrolyte at different doping concentrations
图 2. (a) 在烧结温度 1100°C 下 NbB₂-LLZTO 固态电解质的 Nyquist 图 (b) 在烧结温度 1150°C 下 NbB₂-LLZTO 固态电解质的 Nyquist 图 (c) 在烧结温度 1200°C 下 NbB₂-LLZTO 固态电解质的 Nyquist 图 (d) 不同掺杂浓度下 NbB₂-LLZTO 固态电解质的电导率图

3.3. 不同烧结时间对 NbB₂-LLZTO 性能的影响

如图 3 所示,短时间烧结(2 小时和 4 小时)条件下, NbB₂-LLZTO 样品的 Nyquist 图中低频区和高频区明显分离,表明该阶段材料具有较低的电荷转移阻抗和较高的离子导电性。然而,随着烧结时间延长至 6 小时及以上,阻抗急剧增大, Nyquist 图的低频区和高频区逐渐融合,导电性显著下降。

当烧结时间进一步延长至 8 小时和 10 小时时,阻抗值的变化趋于平稳, Nyquist 图的形状基本保持不变,这可能表明烧结过程的热效应已趋于饱和,长时间处理对阻抗的影响不再显著。短时间烧结(如 2 小时)可能由于晶粒较小和晶界较多,为锂离子提供了更多的传导路径,从而降低了材料的阻抗。然而,过长时间的烧结可能导致晶粒过度生长和晶界结构改变,阻碍了离子传导路径。

综上所述,烧结时间对 NbB₂-LLZTO 的结构和导电性能有显著影响。适当的烧结时间(如 2 小时)可在材料导电性与结构稳定性之间实现平衡,避免因过长烧结时间而导致导电性能的显著下降。

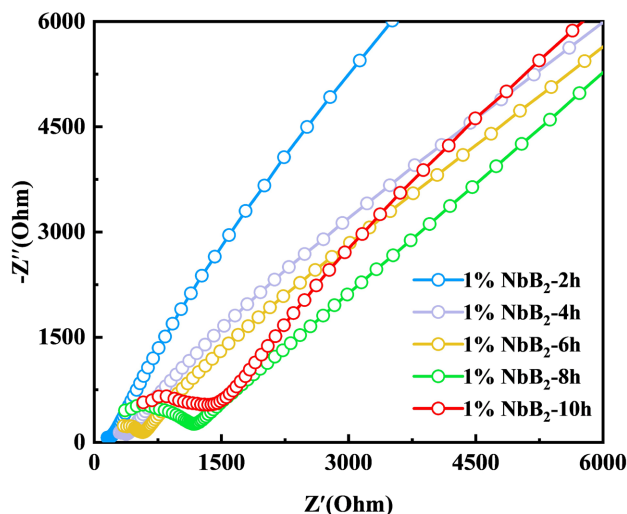


Figure 3. Impedance comparison of NbB₂-LLZTO solid electrolytes with different sintering times
图 3. 不同烧结时间的 NbB₂-LLZTO 固态电解质的阻抗对比

3.4. NbB₂ 对 LLZTO 固态电解质的影响及分布

为了进一步研究 NbB₂ 掺杂对 LLZTO 晶体结构的影响,进行了 XRD 测试(图 4)。结果显示,掺杂浓度在 1%~5%范围内,所有样品的 XRD 衍射峰均与 LLZTO 的主晶相的结构保持一致,表明 NbB₂ 的掺杂并未引起主相的明显相变。然而,在高浓度掺杂(如 5%)时,则出现了与 LLZTO 主峰不匹配的衍射峰,这可能与次相或杂质相的生成有关。

低掺杂浓度(1%~2%)的样品在晶格常数上变化较小,表明 NbB₂ 的引入对晶体结构的扰动较小。而高浓度掺杂可能会导致电解质内部的晶格畸变或晶界结构变化,进一步影响了材料的离子导电性能。不过随着烧结时间延长(2 小时至 10 小时),衍射峰强度逐渐增强,表明材料的结晶度是得到提高的,晶粒生长也更加充分。然而,过长的烧结时间并不意味着更好的性能,而是可能导致次相的生成,这点在高温烧结中需要特别关注。

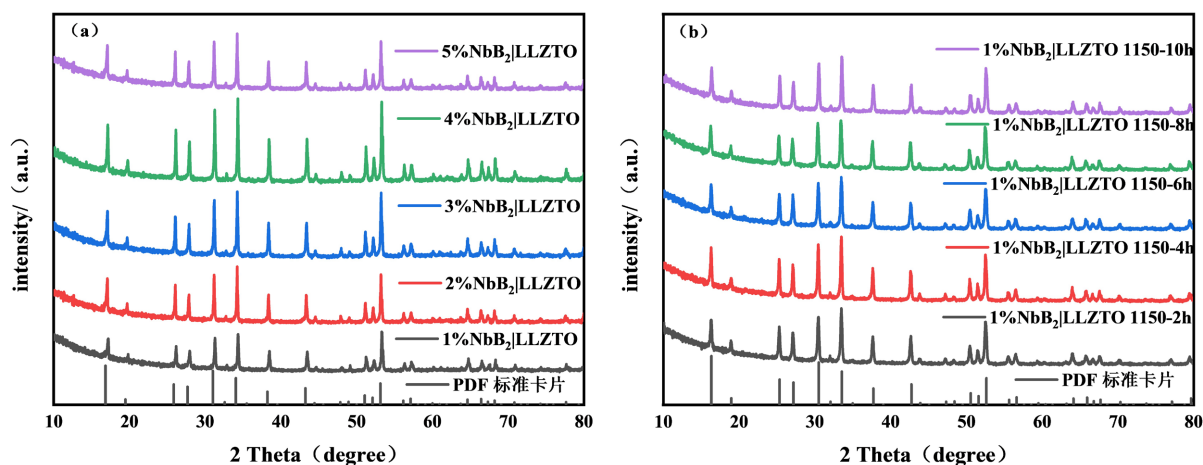


Figure 4. (a) XRD patterns of LLZTO solid electrolytes doped with NbB₂ at different doping concentrations (b) XRD patterns of LLZTO solid electrolytes doped with NbB₂ at different temperatures under the same doping concentration

图 4. (a) 不同掺杂浓度下掺杂 NbB₂ 的 LLZTO 固态电解质的 XRD 图 (b) 相同掺杂浓度下不同温度下掺杂 NbB₂ 的 LLZTO 固态电解质的 XRD 图

如图 5 所示, 通过扫描电子显微镜(SEM)对 1%~5%硼化铌掺杂 LLZTO 固态电解质的表面形貌进行观察, 可以明显看到不同掺杂浓度下材料的微观结构变化。在 1%硼化铌掺杂的样品中, 晶粒分布较为均匀, 表面光滑, 颗粒间界面清晰, 晶粒的大小适中, 整体结构较为致密, 未见明显的颗粒聚集现象, 表明在此掺杂浓度下, 材料的结构较为稳定, 能够维持良好的电解质性能。

随着掺杂浓度增加至 2%, 样品的晶粒开始略有增大, 但整体表面形态依然较为均匀, 颗粒间的空隙相对较少, 材料的致密性有所提高, 未见明显的颗粒聚集现象。这表明, 2%掺杂浓度在一定程度上促进了材料的晶粒生长, 有助于提高其致密性, 但未对晶粒均匀性产生显著影响。

然而, 当掺杂浓度提高至 3%和 4%时, 晶粒的增大变得更加显著, 并且出现了轻微的颗粒聚集现象。晶粒间的界面逐渐模糊, 晶界的增大可能导致材料内部的离子传输路径受限, 这可能影响电解质的离子导电性和材料的热稳定性。此外, 较大的颗粒和晶界的变化可能导致电池的长期稳定性下降。

在 5%掺杂的样品中, 晶粒的大小增大得更加明显, 且颗粒聚集现象尤为突出, 表面不再均匀, 晶粒之间存在明显的聚集和粗糙化现象。这种不均匀的晶粒生长可能会导致材料的电化学性能下降, 尤其是离子导电性受限, 并且颗粒聚集可能引发材料的内应力, 影响其机械强度和稳定性。

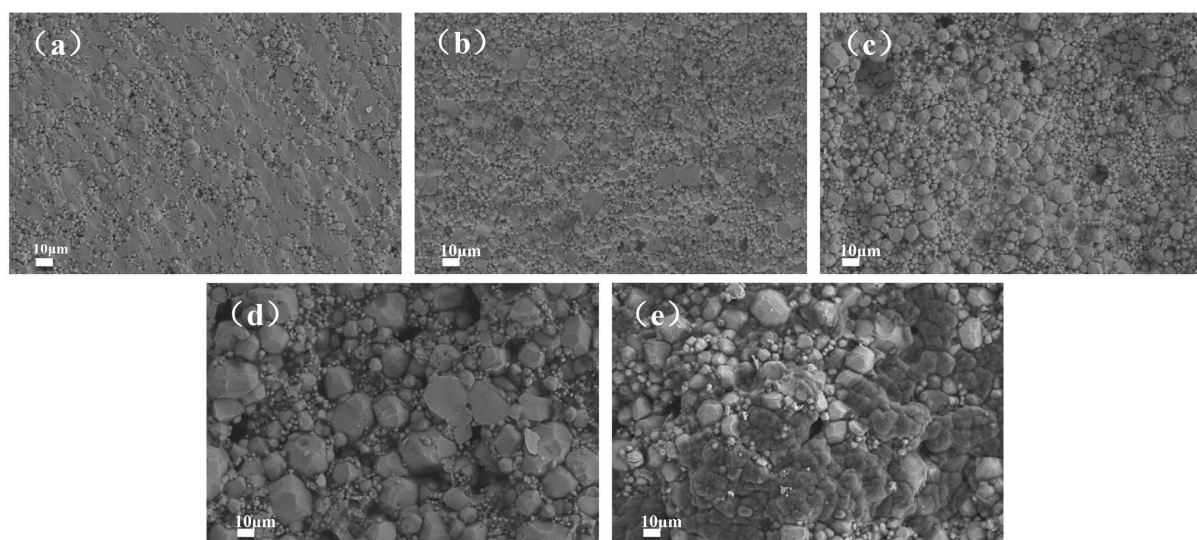


Figure 5. (a) SEM image of LLZTO solid electrolyte doped with 1% NbB₂ (b) 2% NbB₂ (c) 3% NbB₂ (d) 4% NbB₂ (e) and 5% NbB₂

图 5. (a) 1% NbB₂ (b) 2% NbB₂ (c) 3% NbB₂ (d) 4% NbB₂ (e) 5% NbB₂ 掺杂的 LLZTO 固态电解质的 SEM 图

如图 6 所示通过能谱分析(EDS), 我们对 1% NbB₂ 掺杂 LLZTO 固态电解质中的各元素分布进行了详细的分析。EDS 图谱提供了 B、Nb、O、Zr、La 和 Ta 等元素在材料中的分布信息, 帮助我们深入理解 NbB₂ 对 LLZTO 的掺杂效果及其对微观结构的影响。

首先, B 元素在样品中的分布呈现出均匀状态, 表明 1% NbB₂ 能够有效地与 LLZTO 基体材料结合, 且未出现明显的偏析现象。B 元素的均匀分布意味着掺杂过程稳定, NbB₂ 的掺入没有造成局部富集, 从而保持了材料的整体结构稳定性。O 元素的分布与 LLZTO 基体材料一致, O 元素在样品中的均匀分布进一步证明了烧结过程中未出现氧化缺陷或 O 元素的不均匀分布, 维持了 LLZTO 的氧化物结构。

Zr 元素作为 LLZTO 的主要组成部分, 表现出均匀的分布, 且其分布图与 O 元素的分布高度重合。这表明 Zr 元素稳定地分布在材料中, 确保了 LLZTO 基体的结构完整性和稳定性。Nb 元素的分布也表现出均匀性, 进一步证实了掺 NbB₂ 的效果, 且 Nb 元素的分布与 B 元素相吻合, 表明 1% NbB₂ 在材

料中得到了良好的掺杂，未发生聚集或偏析现象。

此外，La 和 Ta 元素在样品中的分布同样均匀，表明这些元素在 LLZTO 的掺杂过程中得到了良好的分散，没有造成不均匀的分布或化学不稳定性。La 元素的均匀分布与 Zr 元素一致，进一步证明了掺杂过程中材料的稳定性。而 Ta 元素的均匀分布则表明 Ta 作为掺杂元素之一在材料中的分布没有受到其他成分的影响，保持了良好的材料一致性。

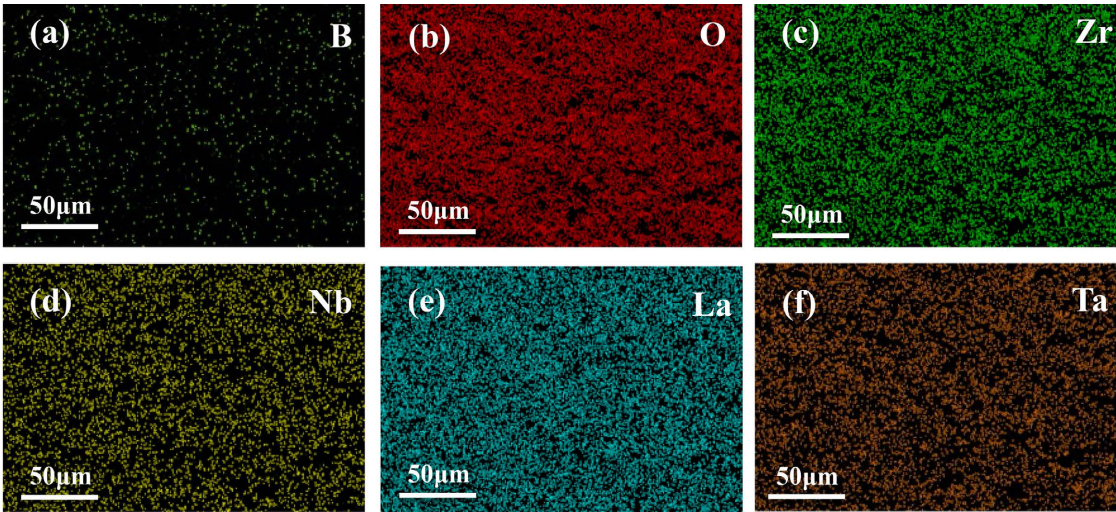


Figure 6. EDS image of LLZTO solid electrolyte doped with 1% NbB₂
图 6. 掺杂 1% NbB₂ 的 LLZTO 固态电解质的 EDS 图

通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析了 5%硼化铌(NbB₂)掺杂 LLZTO 样品中的 Nb 3d 和 B 1s 谱线，以探讨 Nb 和 B 的化学态及其相互作用。

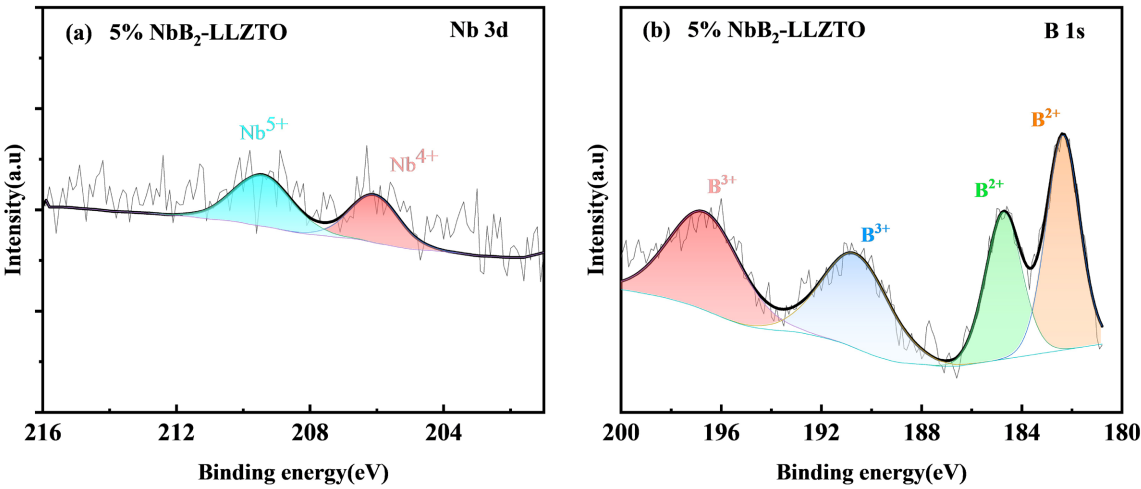


Figure 7. XPS spectra of 5% NbB₂ doped LLZTO solid electrolyte
图 7. 5% NbB₂ 掺杂 LLZTO 固态电解质的 XPS 图谱

如图 7 所示。Nb 3d 谱线显示出两个明显的峰，分别位于 206.07 eV 和 209.42 eV。其中，206.07 eV 的峰对应于 Nb 3d_{5/2} 的结合能，表明 Nb 主要以 Nb⁴⁺ 的氧化态存在，这在 NbB₂ 中是典型的化学态。此外，209.42 eV 的峰位对应于 Nb 3d_{3/2}，其较高的结合能表明样品中也存在少量的 Nb⁵⁺。这种混合氧化态的出

现,可能是由于 Nb 与氧或其他元素的相互作用所致。

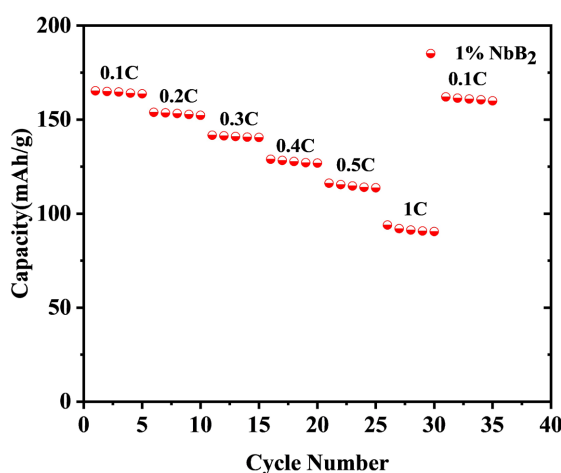
结合这些峰位的分析,表明掺入 NbB_2 后,样品中的 Nb 存在于 Nb^{4+} 和 Nb^{5+} 的混合氧化态中,这有助于材料的电化学性能,特别是在提高离子导电性和界面稳定性方面。

B 1s 谱线显示出多个峰,分别位于 196.49 eV、190.64 eV、184.73 eV 和 182.36 eV。其中,196.49 eV 和 190.64 eV 的峰通常与 B^{3+} 的氧化态相关,表明大部分 B 以 B^{3+} 的形式存在,主要来源于氧化硼(B_2O_3)。这表明掺入的硼可能以氧化硼的形式与氧结合,形成稳定的化合物。

184.73 eV 和 182.36 eV 的峰则可能来源于 B^{2+} 或与金属(如 Nb)形成的化合物,表明掺杂过程中 B 与 Nb 之间可能存在相互作用,形成 B-Nb 或 B-Nb-O 结构。结果表明,B 元素在样品中以多种化学态存在,包括氧化硼形式的 B^{3+} 以及与 Nb 相互作用的 B^{2+} ,这可能会对材料的稳定性和导电性产生重要影响。

3.5. NbB_2 掺杂对全电池性能的影响

我们选择磷酸铁锂作为正极,金属锂作为负极,组装了 LFP/ NbB_2 -LLZTO/Li 电池,并在不同电流密度下进行了倍率性能测试。图 8 展示了 LFP/ NbB_2 -LLZTO/Li 电池的倍率性能曲线。



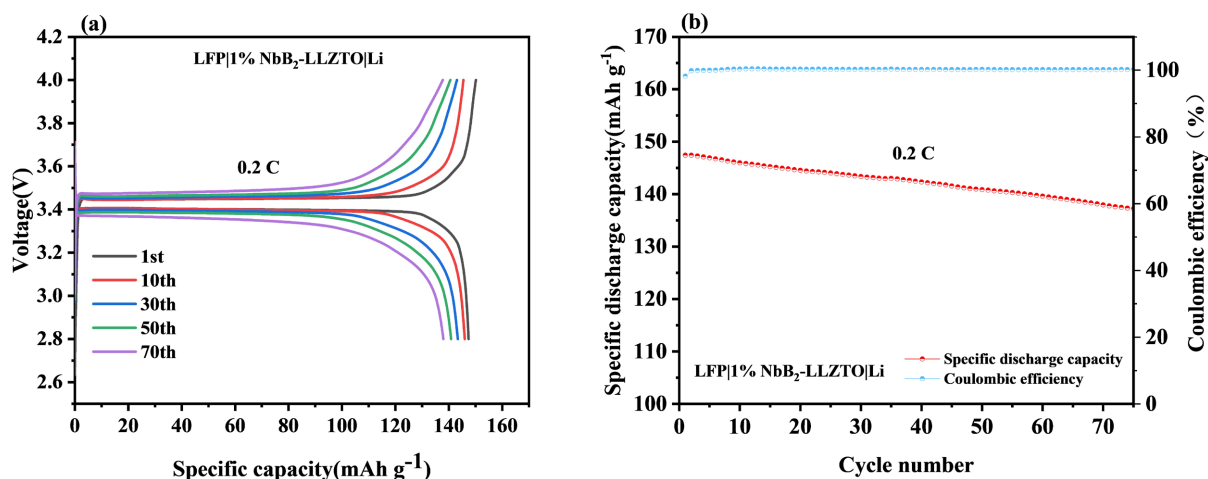


Figure 9. (a) 70 th charge discharge curve of LLZTO full cell doped with 1% NbB₂ at 0.2 C rate (b) Long cycle discharge specific capacity and Coulomb efficiency curve of LLZTO full cell doped with 1% NbB₂ at 0.2 C rate

图 9. (a) 掺杂 1% NbB₂ 的 LLZTO 全电池在 0.2 C 倍率下 70 th 充放电曲线 (b) 掺杂 1% NbB₂ 的 LLZTO 全电池在 0.2 C 倍率下长循环放电比容量和库仑效率曲线

4. 结论

本研究通过引入不同浓度的 NbB₂ 掺杂, 系统研究了其对 LLZTO 固态电解质微观结构、电化学性能及晶体稳定性的影响, 并探索了其在固态电池中的应用潜力。研究发现, 1% 浓度的 NbB₂ 掺杂样品在 1150℃ 下烧结 2 小时后, 表现出最佳电化学性能, 室温离子电导率为 $8.16 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 阻抗最低 (210 Ω)。适量掺杂优化了离子迁移路径, 提高了界面传导性能, 而过高浓度则会降低导电性。短时间烧结有助于保持较低阻抗和高离子导电性, 而过长烧结时间可能导致导电性下降。掺杂能够改善微观结构, 均匀分布的 NbB₂ 抑制晶粒过度生长, 形成有利于离子传导的晶界结构。掺杂 NbB₂ 的样品在锂对称电池和全电池测试中表现出优异的循环稳定性。研究结果为今后优化 LLZTO 固态电解质的离子导电性能和界面稳定性提供了有价值的参考。

参考文献

- [1] 李静, 吕晓娟, 张冯, 等. 固态锂离子电解质的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(5): 717-731.
- [2] Lee, K., Han, S., Lee, J., Lee, S., Kim, J., Ko, Y., et al. (2021) Multifunctional Interface for High-Rate and Long-Durable Garnet-Type Solid Electrolyte in Lithium Metal Batteries. *ACS Energy Letters*, 7, 381-389. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02332>
- [3] Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M.O. and Lu, L. (2018) Review on Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 389, 198-213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>
- [4] Liu, X., Huang, Z., Yan, J., Yu, M. and Fu, R. (2024) Enhancement of Microstructure and Electrochemical Properties of LLZTO Solid State Electrolyte by Co-Doping with Ga and Y. *Solid State Ionics*, 409, Article ID: 116515. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2024.116515>
- [5] Li, J., Zhang, J., Zhai, H., Tang, X. and Tan, G. (2022) Rapid Synthesis of Garnet-Type Li₇La₃Zr₂O₁₁ Solid Electrolyte with Superior Electrochemical Performance. *Journal of the European Ceramic Society*, 42, 1568-1575. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.028>
- [6] Takada, K. (2018) Progress in Solid Electrolytes toward Realizing Solid-State Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, 394, 74-85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.003>
- [7] Huang, X., Lu, Y., Song, Z., Xiu, T., Badding, M.E. and Wen, Z. (2019) Preparation of Dense Ta-LLZO/MgO Composite Li-Ion Solid Electrolyte: Sintering, Microstructure, Performance and the Role of MgO. *Journal of Energy Chemistry*, 39, 8-16. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.013>
- [8] Hou, J., Gao, J. and Kong, L. (2024) Niobium Boride (NbB₂): Salt-Templated Synthesis, Pseudocapacitive Electrode

-
- and Lithium-Ion Capacitor Applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **978**, Article ID: 173484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173484>
- [9] Wu, D., Liu, Z., Yang, C., Zhang, Z., Fan, D., Wang, D., *et al.* (2024) A Novel Approach for Al-Doped Sintering of Garnet Solid Electrolyte. *Ceramics International*, **50**, 44722-44728. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.267>
- [10] Xu, L., Tang, S., Cheng, Y., Wang, K., Liang, J., Liu, C., *et al.* (2018) Interfaces in Solid-State Lithium Batteries. *Joule*, **2**, 1991-2015. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.009>
- [11] Gatto, A. (2022) The Energy Futures We Want: A Research and Policy Agenda for Energy Transitions. *Energy Research & Social Science*, **89**, Article ID: 102639. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2022.102639>