

Ga掺杂的LLZTO固态电解质制备与性能研究

杨晨, 刘圣奇, 张真硕, 王积辉, 孙浩宁, 刘争*

五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门

收稿日期: 2025年4月8日; 录用日期: 2025年5月12日; 发布日期: 2025年5月21日

摘要

石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 固态电解质凭借其宽电化学窗口和良好的热化学稳定性, 成为储能器件领域的重要研究对象。目前该材料仍然面临两个关键难题, 室温离子电导率较低制约了其产业化, 较高的电极与电解质界面阻抗影响离子传输效率, 现有研究主要通过掺杂改性和构建界面缓冲层等策略进行优化。本研究基于元素掺杂策略对LLZO进行改性, 在LLZO体系中引入Ga、Ta元素, 构成Ga元素掺杂的LLZTO石榴石固态电解质, 重点探究其对材料离子传输效率与界面稳定性的协同提升机制。本研究采用Ga掺杂策略制备了 $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 石榴石固态电解质, 系统考察Ga元素掺杂含量对于LLZTO的影响。结果表明, Ga掺杂促使石榴石固态电解质从四方相向立方相转变, 且当 $x = 0.1$, $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 样品经 1150°C 烧结6 h后致密度达94.2%, 离子电导率高达 $3.95 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 及 $1.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 极限电流密度。基于此制备的锂对称电池在 50°C 下以 $0.15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 持续循环2000次无短路, 磷酸铁锂全电池 0.1 C 倍率循环50次后容量保持率80.5% (库仑效率99.9%), 证实Ga掺杂的LLZTO有利于界面稳定性提升。

关键词

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 固态电解质, 离子电导率, 全固态锂电池

Preparation and Performance Study of Ga-Doped LLZTO Solid Electrolyte

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

College of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen Guangdong

Received: Apr. 8th, 2025; accepted: May 12th, 2025; published: May 21st, 2025

Abstract

Garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) solid electrolyte has become an important research object in the field of

*通讯作者。

文章引用: 杨晨, 刘圣奇, 张真硕, 王积辉, 孙浩宁, 刘争. Ga掺杂的LLZTO固态电解质制备与性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 1013-1023. DOI: [10.12677/ms.2025.155106](https://doi.org/10.12677/ms.2025.155106)

energy storage devices due to its wide electrochemical window and good thermal chemical stability. Currently, this material still faces two key challenges: the low room-temperature ionic conductivity restricts its industrialization, and the high electrode-electrolyte interface impedance affects the ionic transport efficiency. Existing research mainly optimizes through strategies such as grain boundary modification and construction of interface buffer layers. This study modifies LLZO based on the element doping strategy, introducing Ga and Ta elements into the LLZO system to form Ga-doped LLZTO garnet solid electrolyte, focusing on exploring the mechanism of its synergistic improvement of material ionic transport efficiency and interface stability. In this study, Ga-doped $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) garnet solid electrolytes were prepared by a Ga doping strategy, and the effects of Ga doping content on LLZTO were systematically investigated. The results show that Ga doping promotes the transformation of the garnet solid electrolyte from the tetragonal phase to the cubic phase. When $x = 0.1$, the density of the $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ sample sintered at 1150°C for 6 hours reaches 94.2%, with an ionic conductivity as high as $3.95 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and a limiting current density of $1.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. The lithium symmetric cells fabricated based on this material can be continuously cycled 2000 times at $0.15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ without a short circuit at 50°C . The capacity retention rate of the LiFePO_4 full cell after 50 cycles at a 0.1C rate is 80.5% (Coulombic efficiency 99.9%), confirming that Ga-doped LLZTO is beneficial for improving the interface stability.

Keywords

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, Solid Electrolyte, Ionic Conductivity, All-Solid-State Lithium Battery

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

在当今时代，锂离子电池以其高能量密度、长循环寿命和低自放电特性，作为移动电子设备(如智能手机、便携电脑及智能穿戴装置)的供能能源得到广泛应用[1]。锂离子电池技术的革新同步驱动了新能源汽车产业发展，促进清洁能源对化石燃料的替代进程，在碳减排与环境污染控制方面产生显著积极作用[2]。传统的锂离子电池采用的有机电解液体系，研究发现其存在明显技术瓶颈[3]。有机电解液易燃、易挥发特性导致高温或极端环境条件下存在热失控风险，且有限电化学窗口制约了高压正极材料与金属锂负极的匹配应用[4]。为突破这些限制，全固态锂电池应运而生，通过引入固态电解质实现关键创新，其具备高安全性与宽电化学窗口优势，不仅有效降低安全隐患，还拓宽了电池材料选择范围，这种技术创新为发展高能量密度、高稳定性商业电池提供了可行路径。

人们在不断地开发新的固态电解质材料，如有机聚合物固态电解质、NASICON、LISICON、氧离子导体型钙钛矿固态电解质以及 LLZO 石榴石固态电解质。LLZO 石榴石固态电解质凭借其优异的特性脱颖而出，其室温离子电导率可达到 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ [5]。相较于硫化物、LISICON 等电解质对于空气拥有更强的稳定性，在湿度大于 30% 环境下仍能维持晶相结构。同时，LLZO 的高热稳定性与优异机械强度可有效缓解充放电过程中的枝晶穿透问题。这些综合特性共同构成了 LLZO 在固态电池产业化应用中的核心竞争优势。但是当前 LLZO 固态电解质面临一个双重挑战，其一是难以维持立方相的稳定，LLZO 晶体结构分为 $I4_1/\text{acd}$ (No.142) 的四方相和空间群为 $Ia-3d$ (No.230) 的立方相，四方相和立方相的离子电导率相差 2~3 个数量级，如何维持立方相的稳定保持高效率离子传导成为了当务之急[6]。其二是在金属锂负极应用中，锂枝晶的生长会刺穿电解质，特别是在高电流密度条件下电解质破损风险将大大增加[7]。为了

能实现 LLZO 的实际应用, Miara 团队提出了通过掺杂策略来解决这些问题, 团队使用密度泛函理论计算系统评估了不同掺杂元素的缺陷形成能及占位倾向, 发现 LLZO 中有效的掺杂位置主要有 Li、La、Zr 三种位置, 并给出了部分适合掺杂的元素[8]。Langer 团队通过共沉淀-固态反应法, 在 80℃条件下制备出 Al³⁺掺杂的 Li₇La₃Zr₂O₁₂ 立方结构, 测试表明该改性材料的离子导电率提升至 6×10^{-5} S·cm⁻¹, 这种低温固相掺杂为立方相电解质结构稳定化提供了新思路[9]。Jeff Sakamoto 研究组采用热压烧结技术制备 Ta 掺杂 Ta-LLZO 陶瓷, 工艺优化后的材料在致密度得到明显提升, 该研究为固态电解质致密化提供了可行的方法[10]。

本文提出了 Ga、Ta 双掺杂的 LLZO 固态电解质, 在 Li 位点选择 Ga 元素进行掺杂可以增强离子传导与调节界面稳定[11]。同时 Zr 位点选择 Ta 元素进行掺杂, Ta-O 键的强共价性特征赋予材料更优的立方相结构稳定性[12]。因此, 本文采用高温固相烧结法制备 Ga 掺杂 Li_{6.5-3x}Ga_xLa₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂ (简称 Ga_xLLZTO, x = 0、0.05、0.1、0.15) 固态电解质。通过调控 Ga 掺杂量, 结合 XRD, SEM, EIS 等测试方法系统探究了 Ga 含量掺杂对 LLZTO 致密化行为与导电特性的影响规律, 为优化全固态电解质烧结工艺提供可行性研究方案。

2. 实验部分

2.1. 材料的制备

通过高温固相法制备 Ga_xLLZTO 石榴石固态电解质陶瓷片, 实验原料为 LiOH (麦克林 98%)、La₂O₃ (阿拉丁 99.99%)、ZrO₂ (阿拉丁 99.99%)、Ga₂O₃ (阿拉丁 99.99%) 和 Ta₂O₅ (阿拉丁 99.99%) 粉末。粉末前驱体的制备: 按 Li_{6.5-3x}Ga_xLa₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂ (x = 0、0.05、0.1、0.15) 化学计量比 (LiOH 过量 15% 作为锂挥发补偿) 称取原料, 与无水乙醇以 1:1 固液比进行行星式球磨处理, 同时配置质量比例 1:5 的二氧化锆球磨珠(大、中、小球磨珠比例为 1:2:3), 300 rpm 球磨 12 h, 球磨完成后经 80℃ 真空干燥得到混合粉末。将粉末置于 30 mm 模具预压成型, 通过 900℃ 预烧结 6 小时形成初始晶相。随后进行短时球磨 (300 rpm/15 min) 细化颗粒, 最终制得粒径均匀的 Ga_xLLZTO 均匀粉体, 所有样品均密封于氩气真空手套箱保存。

陶瓷片的制备: 将制备好的前驱体粉体进行二次球磨获得精细分散的粉末, 再使用压片模具在 10 吨压力下保压 90 s 获得直径 12 mm, 厚度 2.6 mm 的致密坯体。烧结过程中选用氧化镁坩埚以避免铝污染, 在底部铺一层母粉确保坯体与坩埚无接触。陶瓷片烧结过程采用分段控温, 第一阶段以 5℃/min 快速升温至 1000℃ 脱除水分, 第二阶段通过 2℃/min 缓速升到 1150℃ 保温 6 h 确保晶界融合, 最终以 5℃/min 降温速率冷至室温获得致密陶瓷样品。

2.2. 电池的组装

锂对称电池的组装: 实验中通过分析锂对称电池循环性能来表征电解质与电极界面稳定性。采用金刚石研磨设备对电解质进行镜面抛光处理, 然后依次使用 1500~7000 目砂纸进行多级打磨, 有效去除电解质表面 Li₂CO₃、LiOH 等杂质, 然后在电池两侧镀上熔融锂。电池装配采用 CR2032 模具, 按正极壳→锂金属→电解质→锂金属→不锈钢垫片→弹簧片→负极壳的层叠顺序组装, 确保各组件界面充分接触。

针对熔融锂的特殊工艺: 将打磨好后的陶瓷片和金属锂一同放在加热台上进行加热, 加热温度设置为 280℃, 加热至金属锂融化然后剥去其表面杂质露出纯净的金属界面, 随后完成陶瓷片与熔融锂的贴合。

磷酸铁锂全电池组装: 以涂布法制备正极, 将活性物质 LiFePO₄、导电碳、PVDF 和 LiTFSI 按 7.5:1:1:0.5 的质量比与 NMP 溶剂混合, 经 8 小时磁力搅拌形成混合浆料。使用 100 μm 间隙刮刀在铝箔表面进行涂覆, 随后在 60℃ 真空烘箱静置 12 h, 再通过 120℃ 真空管干燥 10 小时获得正极基本材料, 最后使用模具

冲压制备成 9 mm 规格电极片。全电池组装采用正极壳 - 电极片 - 固态电解质 - 锂负极 - 钢片 - 弹片 - 负极壳结构组装而成，电解质与电极界面处滴加 5 μm 电解液以增强界面间浸润性。

3. 结果与讨论

3.1. Ga 元素掺杂对 $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 前驱体粉末晶体结构的影响

石榴石固态电解质 LLZO 通常存在四方相与立方相两种结构，其中立方相的锂离子电导率通常比四方相高两到三个数量级，由于离子电导率直接影响材料性能，维持立方相结构的稳定成为该材料研发的重点。**图 1** 为 900 °C 烧结 6 小时的 $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 前驱体粉末 XRD 谱图。从**图 1(a)**可以看出无 Ga 掺杂的 LLZTO 在 $2\theta = 20^\circ$ 处出现 Li_2ZrO_3 杂相，且在 $2\theta = 30.5^\circ$ 与 $2\theta = 33.5^\circ$ 衍射峰呈现劈裂特征如**图 1(b)**，由此表明 Ta 单掺杂的 LLZTO 粉末是四方相与立方两相共存的混合状态。引入 Ga 元素后，衍射峰半峰宽减小且劈裂现象消失，说明掺杂策略引起锂空位浓度增加可抑制杂相生成，促使晶格重构为单一稳定立方相结构。

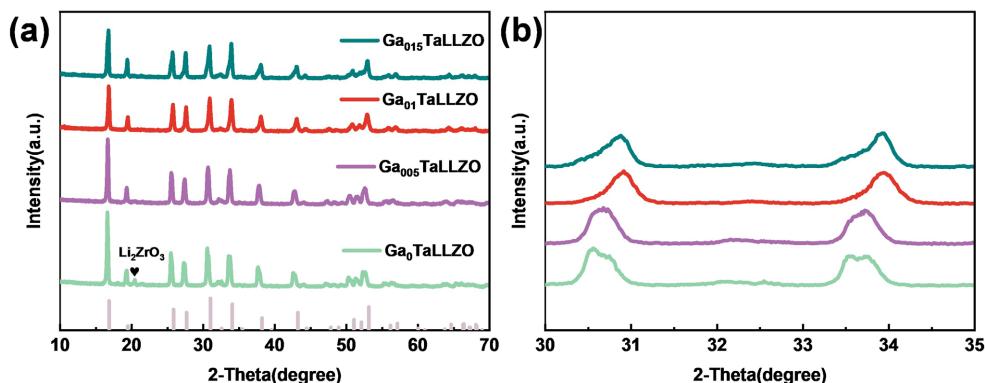


Figure 1. (a) XRD pattern of GaxLLZTO precursor powder; (b) Magnified XRD portion of GaxLLZTO precursor powder
图 1. (a) GaxLLZTO 前驱体粉末的 XRD 图；(b) GaxLLZTO 前驱体粉末的 XRD 部分放大图

3.2. Ga 元素掺杂对 $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 陶瓷片相结构的影响

将前驱体粉末制成素胚，随后将其置于 1150 °C 的高温环境下烧结 6 个小时，以此获得完整的 Ga 元素掺杂 LLZTO 石榴石型固态电解质。**图 2** 展示了不同掺杂量的 Ga 元素掺杂 LLZTO 样品 XRD 图谱。

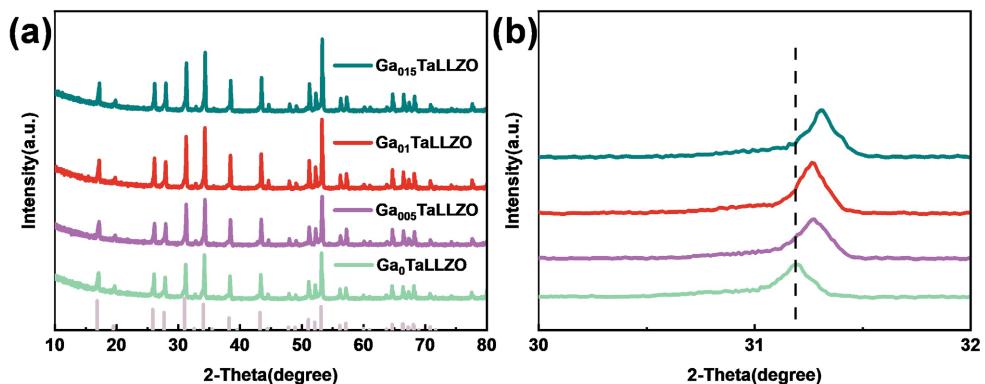


Figure 2. (a) XRD pattern of GaxLLZTO ceramic sheet; (b) XRD part of GaxLLZTO ceramic sheet
图 2. (a) GaxLLZTO 陶瓷片的 XRD 图；(b) GaxLLZTO 陶瓷片的 XRD 部分放大图

从图 2(a)可以看出二次烧结后的主衍射峰发生变化，主要源于高温环境下晶粒择优取向形成织构效应，特定晶面原子排布密度增加所致[13]。从图 2(b)随着 Ga 掺杂含量增加($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$)，衍射峰强度呈现先增强后减弱趋势， $x = 0.1$ 时 $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 整体峰形最好，结晶度最高。当 x 增至 0.15 时衍射峰强度减弱且出现劈裂迹象，这是由于 Ga 含量过高会形成富镓相诱发了晶格畸变，破坏晶体的有序生长。同时，从图 2(b)中也能看出衍射峰整体向右偏转，这是因为 $\text{Ga}^{3+}(0.62\text{\AA})$ 取代 $\text{Li}^+(0.76\text{\AA})$ 位点引发的晶格收缩[14]。根据布拉格方程 $2ds\sin\theta = n\lambda$ ，可以得到在衍射角范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 且 X 射线波长不变的情况下，晶面间距减小， θ 则会增大，所以衍射峰会随着掺杂量的增加向右偏移。

3.3. Ga 元素掺杂对 $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 陶瓷片断面形貌的影响

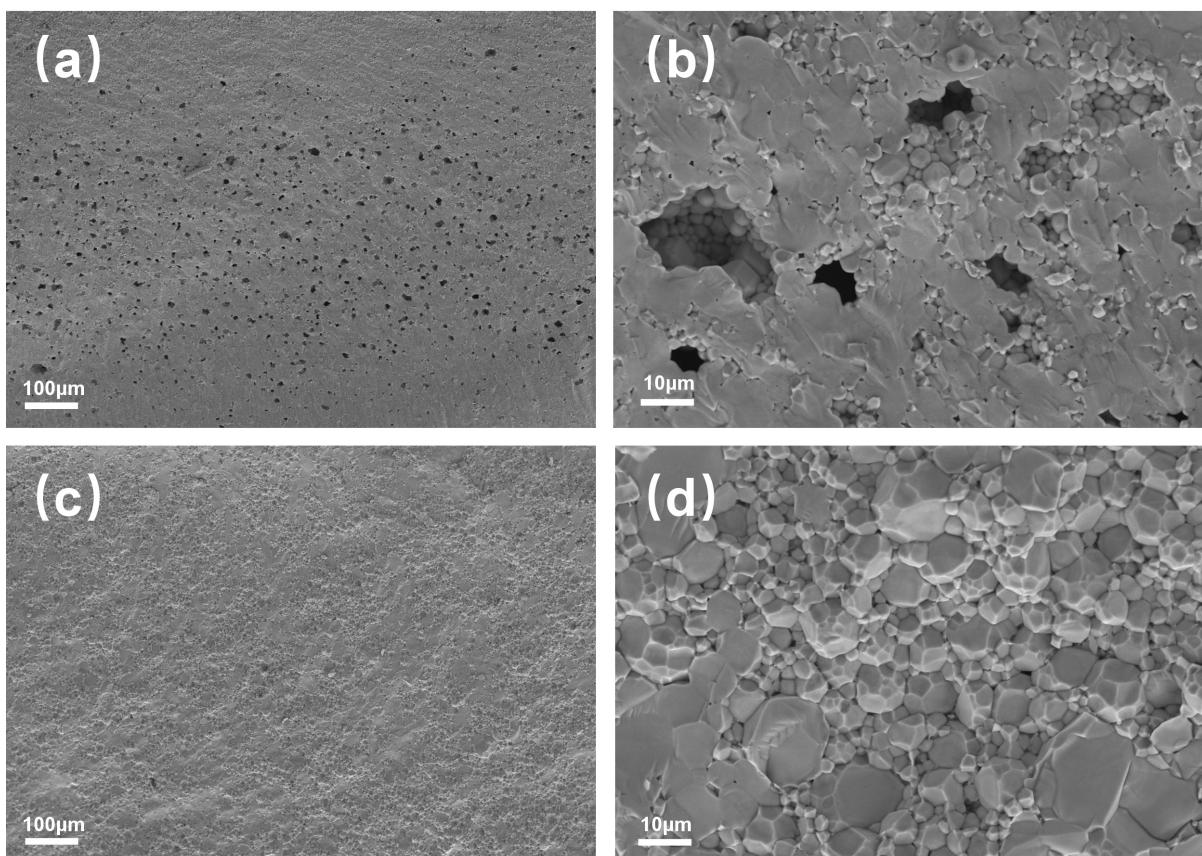


Figure 3. (a) Cross-section of Ga_0LLZTO ceramic sheet at 100 magnification; (b) Section diagram of Ga_0LLZTO ceramic sheet at 1000x magnification; (c) Section diagram of $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ ceramic sheet at 100x magnification; (d) Section diagram of $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ ceramic sheet at 1000x magnification

图 3. (a) Ga_0LLZTO 陶瓷片 100 倍放大倍数下的截面图；(b) Ga_0LLZTO 陶瓷片 1000 倍放大倍数下的截面图；(c) $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 陶瓷片 100 倍放大倍数下的截面图；(d) $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 陶瓷片 1000 倍放大倍数下的截面图

图 3 为 Ga_0LLZTO 与 $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 陶瓷片的截面显微形貌，可以明显观测到两组陶瓷片的微观结构差异。图 3(a)~(b) 中未掺杂 Ga 的 LLZTO 陶瓷断面呈现多孔结构，晶粒分布不连续且间隙显著，此类无序排列会导致锂离子迁移路径复杂化，削弱材料对锂枝晶生长的抑制能力。而 $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 陶瓷片(图 3(c)~(d))则是典型穿晶断裂形貌，晶粒间形成致密结合界面，局部可见晶界融合现象。这种通过致密化形成的三维连通结构有助于降低界面接触电阻，改善离子传输动力学特性，从而提高石榴石固态电解质的力学稳定性与电化学性能。

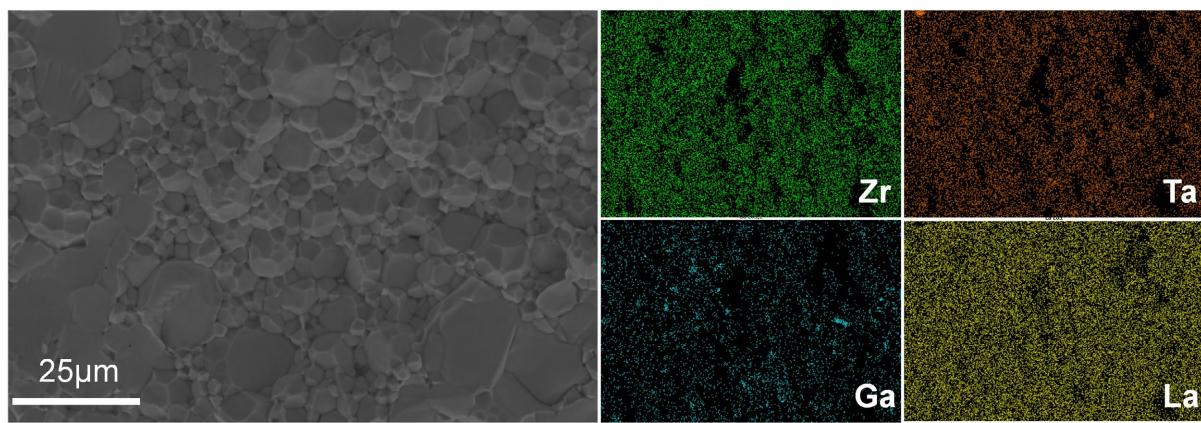
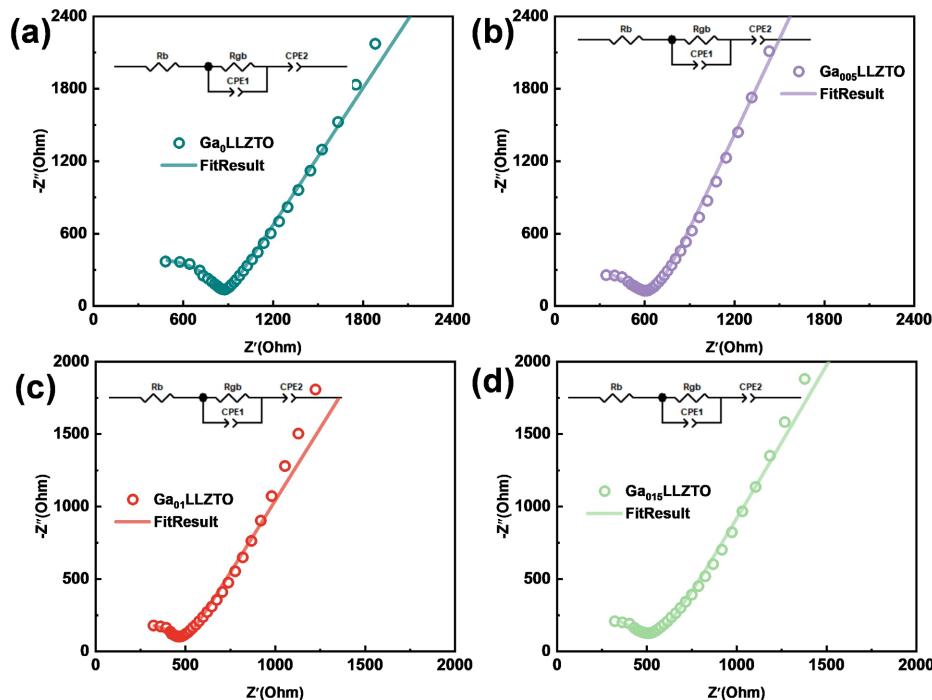
**Figure 4.** EDS element distribution of $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ ceramic sheet**图 4.** $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 陶瓷片的 EDS 元素分布图

图 4 中是 $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 的 EDS 元素分布图, Ga、La、Zr、Ta 各元素空间分布均匀性良好, 结果与其微观结构高度一致, 该现象证明烧结阶段 Ga^{3+} 与 Ta^{5+} 已进入石榴石固态电解质晶格中, 说明元素掺杂有利于改善晶体结构形成致密化。

3.4. Ga 元素掺杂对 $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 陶瓷片电导率影响

图 5 展示了 $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ ($x = 0$ 、 0.05 、 0.1 、 0.15) 系列样品的阻抗响应, 以此验证 Ga 元素掺杂的 LLZTO 与其导电性能的关系。

**Figure 5.** (a) Nyquist curve of Ga_0LLZTO ceramic sheet; (b) Nyquist curve of $\text{Ga}_{0.05}\text{LLZTO}$ ceramic sheet; (c) Nyquist curve of $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ ceramic sheet; (d) Nyquist curve of $\text{Ga}_{0.15}\text{LLZTO}$ ceramic sheet**图 5.** (a) Ga_0LLZTO 陶瓷片的 Nyquist 曲线; (b) $\text{Ga}_{0.05}\text{LLZTO}$ 陶瓷片的 Nyquist 曲线; (c) $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 陶瓷片的 Nyquist 曲线; (d) $\text{Ga}_{0.15}\text{LLZTO}$ 陶瓷片的 Nyquist 曲线

从图 5(a)~(d)中可以看出阻抗谱高频区段存在弧状响应与低频区线性扩散响应(对应等效电路模型见插图结构)。采用 ZView2 软件拟合测试曲线获取体相电阻 R_b 与晶界电阻 R_{gb} 数值。实验中高频弧段呈现非理想半圆形态, 主要受限于仪器测量范围及电极与电解质界面极化作用, 使得晶粒与晶界信号未能完全分离, 此时一般将曲线与 Z' 轴右侧交点作为阻抗总值。

Table 1. Fitted impedance and ionic conductivity of $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$)

表 1. $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 拟合阻抗和离子电导率

Sample	R_b/Ohm	R_{gb}/Ohm	$R_{\text{total}}/\text{Ohm}$	ionic conductivity/(S cm^{-1})
Ga_0LLZTO	67.32	815	882.32	1.87×10^{-4}
$\text{Ga}_{0.05}\text{LLZTO}$	57.5	557	614.5	2.60×10^{-4}
$\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$	46.8	417	463.8	3.95×10^{-4}
$\text{Ga}_{0.15}\text{LLZTO}$	50.31	452	502.31	3.30×10^{-4}

从表 1 可以看出 Ga 掺杂浓度变化显著影响 LLZTO 离子传输特性。 $x = 0.1$ 时 $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 呈现最低 R_b 与 R_{gb} , 达到最高离子电导率 $3.95 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。然而 x 增至 0.15 后, 电导率下降至 $3.25 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这是过量 Ga 掺入引发晶界面偏析, 形成高阻性富镓异质层, 最终导致锂离子迁移通道受阻。

通过对不同 Ga_xLLZTO ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$) 固态电解质进行变温阻抗分析(25°C ~ 70°C)。如图 6(a)~(d) 所示, Nyquist 谱图随温度上升表现出规律性位移, 不同掺杂量的陶瓷片均呈现阻抗值降低与高频弧段弱化特征, 这与锂离子热运动强化相关, 晶格振动为离子迁移提供能量使其更容易跨越晶界势垒。当测试温度提升至 70°C 时, $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 的导电性能趋近常规液态有机电解液, 且在持续高温环境中未发生分解、挥发等现象, 特有的安全稳定性展现出其独特运用价值。

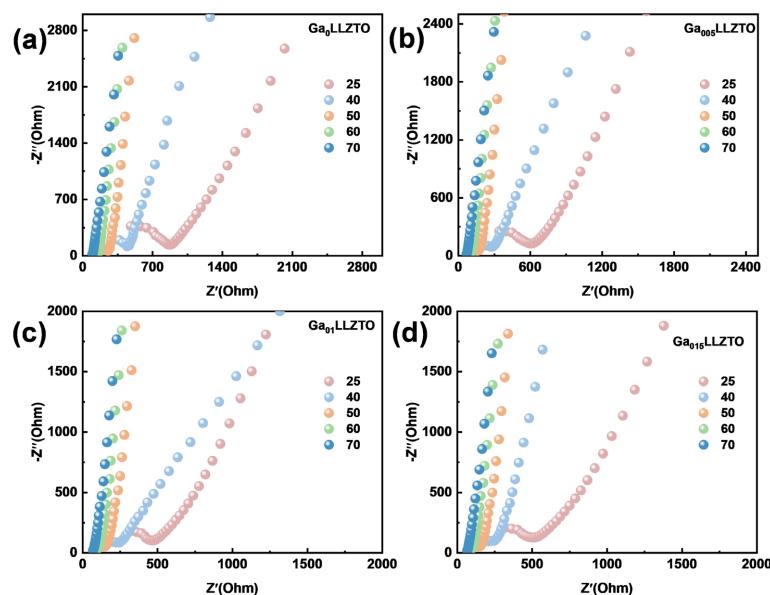


Figure 6. (a) Nyquist curve of Ga_0LLZTO ceramic sheet at 25°C ~ 70°C ; (b) Nyquist curve of $\text{Ga}_{0.05}\text{LLZTO}$ ceramic sheet at 25°C ~ 70°C ; (c) Nyquist curve of $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ ceramic sheet at 25°C ~ 70°C ; (d) Nyquist curve of $\text{Ga}_{0.15}\text{LLZTO}$ ceramic sheet at 25°C ~ 70°C

图 6. (a) Ga_0LLZTO 陶瓷片在 25°C ~ 70°C 的 Nyquist 曲线; (b) $\text{Ga}_{0.05}\text{LLZTO}$ 陶瓷片在 25°C ~ 70°C 的 Nyquist 曲线; (c) $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 陶瓷片在 25°C ~ 70°C 的 Nyquist 曲线; (d) $\text{Ga}_{0.15}\text{LLZTO}$ 陶瓷片在 25°C ~ 70°C 的 Nyquist 曲线

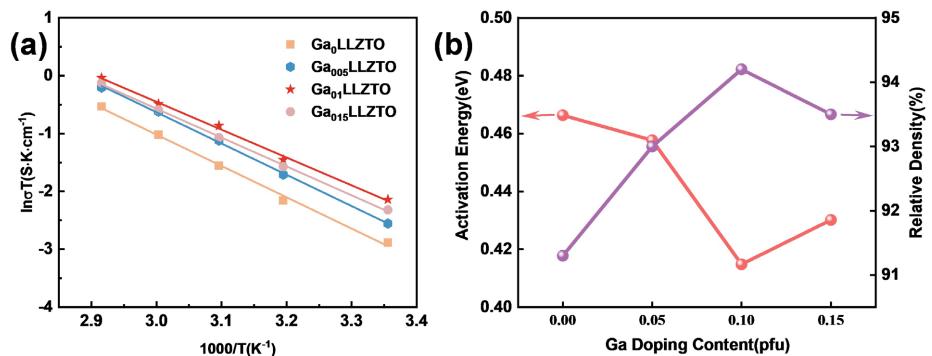


Figure 7. (a) Arrhenius curve of LLZTO ceramics doped with different Ga; (b) Activation energy and density of LLZTO ceramic plates doped with different Ga

图 7. (a) 不同 Ga 掺杂的 LLZTO 陶瓷片 Arrhenius 曲线；(b) 不同 Ga 掺杂的 LLZTO 陶瓷片的活化能和致密度

Arrhenius 方程拟合揭示了 Ga 掺杂 LLZTO 体系的导电温度依赖性。从图 7(a)可见，不同含量 Ga 元素掺杂的 LLZTO 固态电解质陶瓷片 $\ln\sigma T$ 参数与 $1000/T$ 比值均保持良好线性相关，通过计算各拟合直线斜率可以得到活化能参数，定量评估不同掺杂水平下锂离子跨势垒迁移的难易特征。图 7(b)表明 Ga 掺杂浓度变化显著影响 LLZTO 的活化能特性，当掺杂量 $x = 0.1$ 时，体系活化能从初始 0.466 eV 持续下降至最低 0.414 eV，这是由于 Ga^{3+} 替代 Li^+ 引起晶格畸变，降低了离子迁移的势垒。同时采用阿基米德法测得 $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 的致密度 94.2%，接近理论计算致密度，与 SEM 观测结果一致，高致密结构有助于稳定电极与电解质界面离子输运，还能抑制锂金属的异相沉积行为。

3.5. Ga 元素掺杂对 $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 陶瓷片抑制锂枝晶生长能力分析

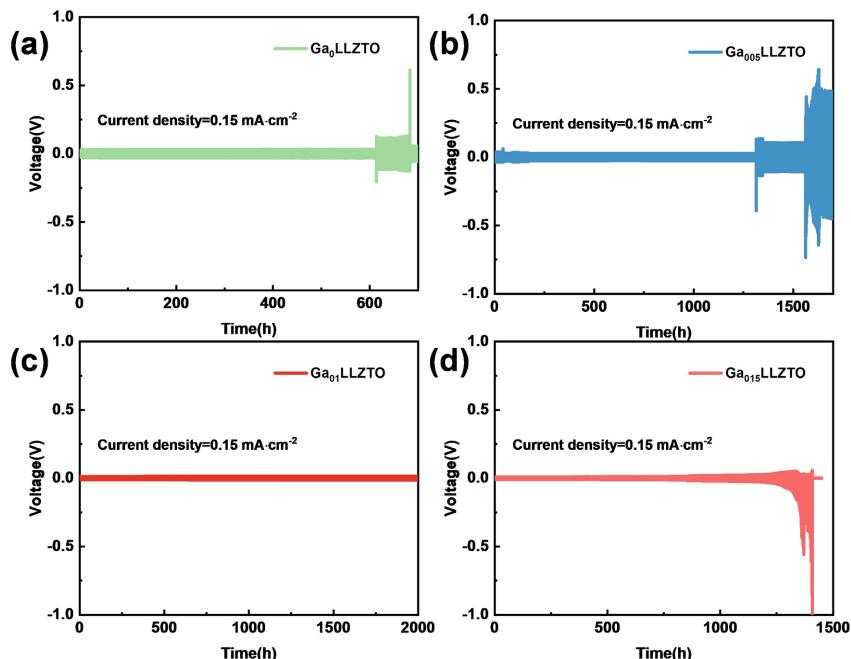


Figure 8. (a) Cycle curve of Ga_0LLZTO lithium symmetric battery at 50°C; (b) Cycle curve of $\text{Ga}_{0.05}\text{LLZTO}$ lithium symmetric battery at 50°C; (c) Cycle curve of $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ lithium symmetric battery at 50°C; (d) Cycle curve of $\text{Ga}_{0.15}\text{LLZTO}$ lithium symmetric battery at 50°C

图 8. (a) Ga_0LLZTO 锂对称电池在 50°C 条件下的循环曲线；(b) $\text{Ga}_{0.05}\text{LLZTO}$ 锂对称电池在 50°C 条件下的循环曲线；(c) $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 锂对称电池在 50°C 条件下的循环曲线；(d) $\text{Ga}_{0.15}\text{LLZTO}$ 锂对称电池在 50°C 条件下的循环曲线

通过组装不同含量 Ga 掺杂 LLZTO 对称电池($\text{Li}|\text{Ga}_x\text{LLZTO}|\text{Li}$, $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$)，在 50°C 、 $0.15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒流条件下开展循环测试，系统评估掺杂含量对锂枝晶生长的抑制作用。从图 8 中可以看出 Ga 掺杂量与 LLZTO 抗枝晶性能显著相关，图 8(a)未掺杂 Ga 元素的 $\text{Li}|\text{Ga}_0\text{LLZTO}|\text{Li}$ 对称电池在 $0.15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下运行 700 小时后电压平台骤升至 0.6 V 而失效。当掺杂不同含量 Ga 元素时，图 8(b) $\text{Li}|\text{Ga}_{0.05}\text{LLZTO}|\text{Li}$ 循环时间为 1200 小时，图 8(c) $\text{Li}|\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}|\text{Li}$ 循环时间为 2000 小时(未掺杂 Ga 元素的 2.85 倍)，图 8(d) $\text{Li}|\text{Ga}_{0.15}\text{LLZTO}|\text{Li}$ 循环时间 1350 小时。由此说明 Ga^{3+} 掺杂使得陶瓷片致密度由 91% 升至 94.2% 致密化阻断了锂枝晶的渗透，优化电解质表面锂沉积。同时增强陶瓷片的弹性模量，缓冲充放电应力的往复变化，从而维持电极界面完整。

为了进一步验证 Ga 掺杂对于 LLZTO 抑制锂枝晶生长能力的作用，采用最大电流密度(CCD)测试进行分析。

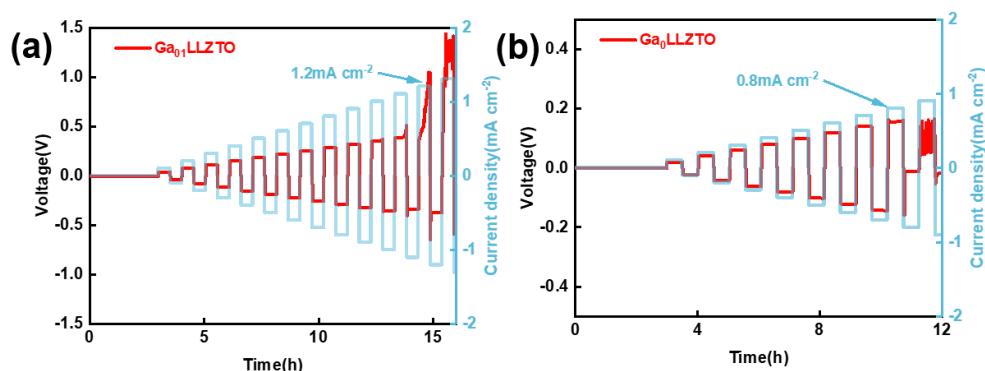


Figure 9. (a) Maximum current density of $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ ceramic sheet; (b) Maximum current density of Ga_0LLZTO ceramic sheet

图 9. (a) $\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}$ 陶瓷片最大电流密度；(b) Ga_0LLZTO 陶瓷片最大电流密度

如图 9 测试数据所示，未掺杂改性的 $\text{Li}|\text{Ga}_0\text{LLZTO}|\text{Li}$ 对称电池(如图 9(b))的临界电流密度为 $0.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。相比之下，图 9(a)中引入 Ga 掺杂后 $\text{Li}|\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}|\text{Li}$ 对称电池临界电流密度提升至 $1.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，提升幅度达 50%。该结果与长循环性能变化规律具有良好一致性，证明 Ga 掺杂既可优化 LLZTO 的离子传导效率，又能通过致密化晶界增强对锂枝晶刺穿的物理阻隔作用。

3.6. Ga 元素掺杂 $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 陶瓷片全固态锂电池性能表征

电池充放电倍率特性是评价电极反应动力学效率的重要指标，受正极活性物质的电化学动力学行为、电极微观特征，以及电解质与电极界面的离子传输效率影响[15]。

本研究组装了 $\text{LFP}|\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}|\text{Li}$ 和 $\text{LFP}|\text{Ga}_0\text{LLZTO}|\text{Li}$ 两种全电池，并在 50°C 恒温条件下进行电化学性能测试。如图 10(a)~(b) 所示，通过 $0.1 \text{ C} \sim 1 \text{ C}$ 倍率充放电实验发现 Ga 掺杂体系展现出更优的循环性能。 $\text{LFP}|\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}|\text{Li}$ 对称电池首次放电比容量达到 $159.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，较未掺杂的 $\text{LFP}|\text{Ga}_0\text{LLZTO}|\text{Li}$ 对称电池 $153 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提升 4.2%。经过不同倍率循环测试后，两者的可逆容量分别维持在 $154.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $147 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，表明 Ga 掺杂能有效改善电极材料的循环稳定性。对 Ga 掺杂的 $\text{LFP}|\text{Ga}_{0.1}\text{LLZTO}|\text{Li}$ 电池在 0.1C 倍率下开展长循环测试，如图 10(c)~(d) 所示，该对称电池首次放电比容量为 $162.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，相当于 LiFePO_4 理论容量的 95.4%。充放电循环 50 次后，其容量保持率达 80.5% ($130.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)，且库伦效率接近 100%。测试数据表明，通过掺杂优化电解质结构可有效增强电解质与电极界面稳定性，在降低界面应力的同时维持了良好的离子传导性能。

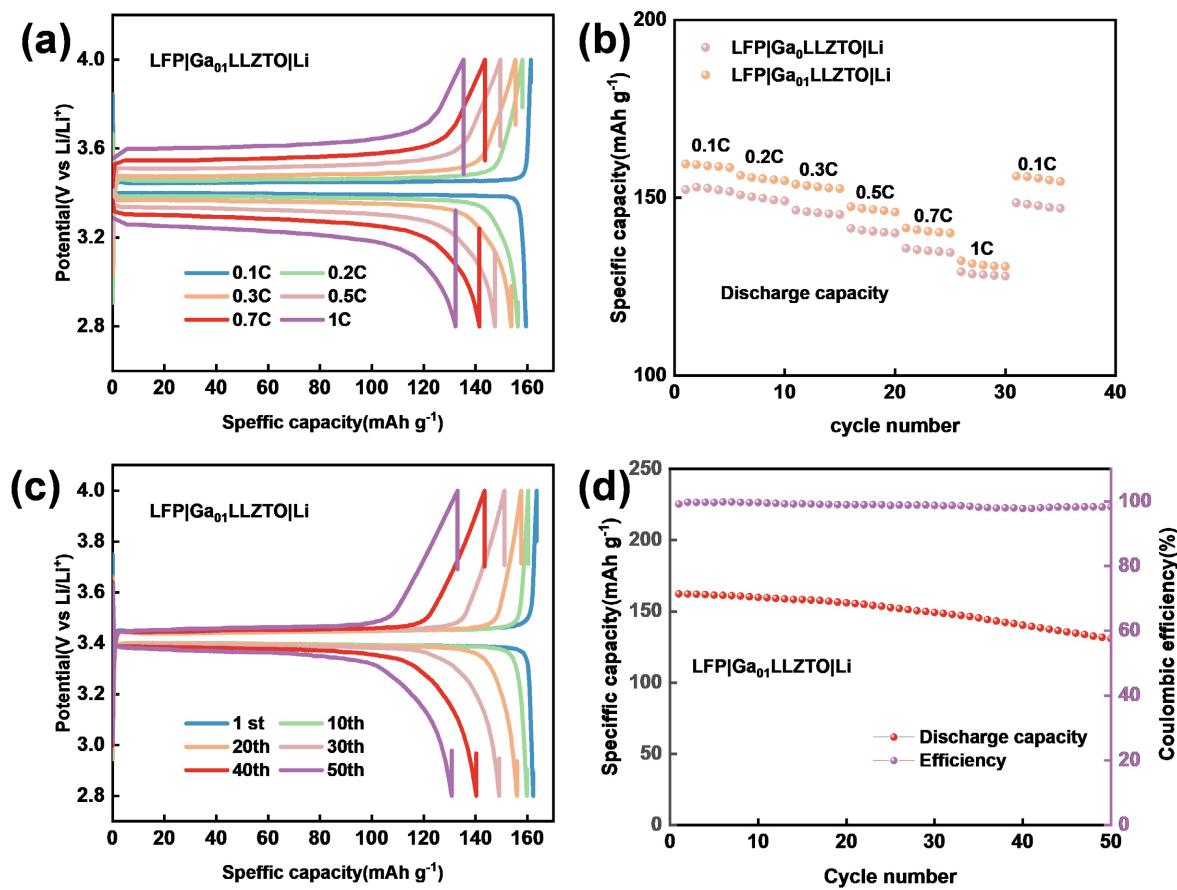


Figure 10. (a) Charge and discharge curves of LFP|Ga_{0.1}LLZTO|Li at different ratios; (b) Performance of LFP|Ga_{0.1}LLZTO|Li and LFP|Ga₀LLZTO|Li under different magnification; (c) LFP|Ga_{0.1}LLZTO|Li charge-discharge curve at 0.1C ratio; (d) LFP|Ga_{0.1}LLZTO|Li Long cycle discharge specific capacity and Coulomb efficiency of a full battery

图 10. (a) LFP|Ga_{0.1}LLZTO|Li 在不同倍率下的充放电曲线；(b) LFP|Ga_{0.1}LLZTO|Li 和 LFP|Ga₀LLZTO|Li 在不同倍率下的性能；(c) LFP|Ga_{0.1}LLZTO|Li 在 0.1C 倍率下的充放电曲线；(d) LFP|Ga_{0.1}LLZTO|Li 全电池的长循环放电比容量和库伦效率

4. 结论

本研究采用高温固相法成功制备了一系列不同含量 Ga 元素掺杂的 LLZTO 石榴石固态电解质 $\text{Li}_{6.5-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$)，系统分析 Ga 掺杂量及烧结工艺对材料结构特性与电化学行为的影响。XRD 结果表明，适当提高 Ga 掺杂浓度可促进立方相结构形成，当 $x=0.1$ 时陶瓷片拥有最优综合性能，其室温离子电导率达 $3.95 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，活化能降低至 0.41 eV ，材料致密度达 94.2%，临界电流密度提升至 1.2 mA cm^{-2} ，且在 0.15 mA cm^{-2} 电流密度下实现 2000 次稳定循环。另一方面，Ga 掺杂的 Ga_{0.1}LLZTO 全电池显示出优异界面特性，在 0.1C 倍率下初始放电容量达 162.3 mAh g^{-1} ，接近磷酸铁锂理论容量的 95.4%。在倍率循环中仍保持显著容量优势，这表明 Ga 掺杂的 LLZTO 不仅能有效改善电解质与电极界面接触，同时维持了稳定的锂离子传输通道提高离子电导率，抑制锂枝晶的生长。

参考文献

- [1] Scrosati, B. and Garche, J. (2010) Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *Journal of Power Sources*, **195**, 2419-2430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
- [2] Zeng, X., Li, M., Abd El-Hady, D., Alshitari, W., Al-Bogami, A.S., Lu, J., et al. (2019) Commercialization of Lithium

- Battery Technologies for Electric Vehicles. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article 1900161. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900161>
- [3] Dong, S., Sheng, L., Wang, L., Liang, J., Zhang, H., Chen, Z., et al. (2023) Challenges and Prospects of All-Solid-State Electrodes for Solid-State Lithium Batteries. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article 2304371. <https://doi.org/10.1002/adfm.202304371>
- [4] Liu, Q., Geng, Z., Han, C., Fu, Y., Li, S., He, Y., et al. (2018) Challenges and Perspectives of Garnet Solid Electrolytes for All Solid-State Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, **389**, 120-134. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.019>
- [5] Abouali, S., Yim, C., Merati, A., Abu-Lebdeh, Y. and Thangadurai, V. (2021) Garnet-Based Solid-State Li Batteries: From Materials Design to Battery Architecture. *ACS Energy Letters*, **6**, 1920-1941. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00401>
- [6] 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>
- [7] Suzuki, Y., Kami, K., Watanabe, K., Watanabe, A., Saito, N., Ohnishi, T., et al. (2015) Transparent Cubic Garnet-Type Solid Electrolyte of Al_2O_3 -Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*, **278**, 172-176. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.06.009>
- [8] Miara, L.J., Richards, W.D., Wang, Y.E. and Ceder, G. (2015) First-Principles Studies on Cation Dopants and Electrolyte|Cathode Interphases for Lithium Garnets. *Chemistry of Materials*, **27**, 4040-4047. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01023>
- [9] Langer, F., Glenneberg, J., Bardenhagen, I. and Kun, R. (2015) Synthesis of Single Phase Cubic Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by Solid State Lithiation of Mixed Hydroxides. *Journal of Alloys and Compounds*, **645**, 64-69. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.209>
- [10] Zhu, Y., He, X. and Mo, Y. (2016) First Principles Study on Electrochemical and Chemical Stability of Solid Electrolyte-Electrode Interfaces in All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 3253-3266. <https://doi.org/10.1039/c5ta08574h>
- [11] Rettenwander, D., Redhammer, G., Preishuber-Pflügl, F., Cheng, L., Miara, L., Wagner, R., et al. (2016) Structural and Electrochemical Consequences of Al and Ga Cosubstitution in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes. *Chemistry of Materials*, **28**, 2384-2392. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00579>
- [12] Mukhopadhyay, S., Thompson, T., Sakamoto, J., Huq, A., Wolfenstein, J., Allen, J.L., et al. (2015) Structure and Stoichiometry in Supervalent Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials*, **27**, 3658-3665. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00362>
- [13] Qin, S., Zhu, X., Jiang, Y., Ling, M., Hu, Z. and Zhu, J. (2018) Growth of Self-Textured Ga^{3+} -Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Ceramics by Solid State Reaction and Their Significant Enhancement in Ionic Conductivity. *Applied Physics Letters*, **112**, Article 113901. <https://doi.org/10.1063/1.5019179>
- [14] Ma, K., Chen, B., Li, C. and Thangadurai, V. (2024) Improvement of the Li-Ion Conductivity and Air Stability of the Ta-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Electrolyte via Ga Co-Doping and Its Application in Li-S Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 3601-3615. <https://doi.org/10.1039/d3ta06229e>
- [15] Lee, D., Lee, H., Song, T. and Paik, U. (2022) Toward High Rate Performance Solid-State Batteries. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article 2200948. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200948>