

Ce掺杂的石榴石固态电解质改性研究

王积辉, 孙浩宁, 张润华, 张欣雨, 陈家豪, 侯淇文, 刘 争*

五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门

收稿日期: 2026年4月6日; 录用日期: 2026年5月6日; 发布日期: 2026年5月15日

摘 要

在众多无机固态电解质材料中, 石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)因具备宽电化学稳定窗口、优异的化学稳定性及热稳定性, 被广泛认为是最具产业化应用潜力的候选材料之一。尽管LLZO拥有诸多优势, 但仍存在显著短板: 较低的室温离子电导率限制了其实际产业化应用进程, 需通过晶界改性等针对性调控手段加以解决。在此通过Ce元素掺杂的LLZO形成双掺杂石榴石固态电解质 $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ (Ce_xLLZO , $x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), 探究了Ce元素的掺杂含量对于 Ce_xLLZO 的影响。锂过量15%、预烧结温度在 850°C 下有助于提升石榴石固态电解质的离子电导率和降低体相阻抗与晶界阻抗。随着Ce元素掺杂含量的增加, Ce_xLLZO 逐渐由四方相转变为立方相, 当 $x = 0.3$ 时达到最高离子电导率 $4.2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

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, 元素掺杂

Research on Modification of Ce-Doped Garnet Solid-State Electrolyte

Jihui Wang, Haoning Sun, Runhua Zhang, Xinyu Zhang, Jiahao Chen, Qiwen Hou, Zheng Liu*

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

Received: April 6, 2026; accepted: May 6, 2026; published: May 15, 2026

Abstract

Among a variety of inorganic solid-state electrolytes, garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) is recognized as one of the most promising candidates for industrial application owing to its wide electrochemical stability window, superior chemical stability and thermal stability. Although LLZO has many advantages,

*通讯作者。

文章引用: 王积辉, 孙浩宁, 张润华, 张欣雨, 陈家豪, 侯淇文, 刘争. Ce掺杂的石榴石固态电解质改性研究[J]. 材料科学, 2026, 16(5):96-105. DOI: 10.12677/ms.2026.165103

it possesses obvious deficiencies. Its low room-temperature ionic conductivity hinders its practical industrialization, which can be ameliorated via targeted modification approaches such as grain boundary regulation. In this study, dual-doped garnet solid-state electrolytes $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ (Ce_xLLZTO , $x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) were synthesized by cerium doping into LLZTO, and the influence of cerium doping content on the performance of Ce_xLLZTO was systematically investigated. A 15% excess of lithium combined with pre-sintering at 850°C can enhance the ionic conductivity and reduce the bulk impedance and grain boundary impedance of the garnet electrolytes. With the increase in Ce doping amount, the crystalline phase of Ce_xLLZTO gradually transforms from tetragonal to cubic. The optimal ionic conductivity of $4.2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ is achieved at $x = 0.3$.

Keywords

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

Copyright © 2026 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

锂金属二次电池(LMB)因其理论能量密度可突破 $500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 被视为传统锂离子电池最有前途的替代品之一[1]。然而锂负极材料虽具有 $3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的超高理论容量, 却在充放电过程中面临着枝晶不可控生长及电解质与电极界面持续副反应等关键瓶颈, 导致循环稳定性与安全风险显著增加, 严重阻碍其工业化进程[2]。相较于传统有机液态电解液, 以机械强度高及高稳定性为特点的固态电解质可通过抑制锂枝晶穿透与界面分解反应, 为实现高稳定性 LMB 提供技术路径与发展方向。寻找可再生、清洁的能源已成为全球共识, 以太阳能、风能、潮汐能为代表的清洁能源发展十分迅速, 因其取之不尽用之不竭的储量和低碳排放的优势被认为是缓解能源短缺与生态环境的重要突破口, 而石榴石型固体电解质 LLZO 因其独特的材料特性在固态电池领域展现出重要的应用潜力[3]-[5]。相较于其他类型固态电解质, 该材料兼具较高的锂离子电导率、宽广的电化学稳定窗口与优异的力学性能, 是全固态电池体系中极具应用潜力的核心候选材料[6]。但如前所述, 它依旧存在不少问题, 当前的研究工作主要集中在三个关键方向: 一是通过组分优化来调控晶格参数, 在 Li、La、Zr 等位点引入 Ce^{4+} 、 Ta^{5+} 等不同价态离子, 稳定立方相、降低晶界阻抗, 从而提升整体离子导电性能[7]; 二是通过优化制备工艺来改善陶瓷质量, 包括调控烧结温度梯度与气氛、优化烧结动力学、抑制晶界副产物等, 以制备出高致密度的电解质陶瓷片; 三是对固-固界面进行改性, 解决界面阻抗过大这一制约固态电解质实际应用的关键问题[8]。通过改善电解质与电极界面的接触, 以此提高其电化学性能和稳定性。以上三个层面的技术突破将直接影响 LLZO 电解质的实用化进程。

本研究采用高温固相法制备了不同比例 Ce 元素掺杂的 LLZTO 石榴石型固体电解质 $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ (Ce_xLLZTO , $x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), 探究了预烧结温度对前躯体粉末的影响以及 Ce 元素掺杂含量对 LLZTO 电化学性能以及致密度等多方面的影响。

2. 实验部分

2.1. 样品的制备

采用高温固相法成功制备了 Ce 元素掺杂的 $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ (Ce_xLLZTO , $x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3$,

0.4)前驱体陶瓷粉末。具体工艺流程为：按化学计量比精确称取 LiOH (考虑 15%锂挥发补偿量)、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 和 Ta_2O_5 粉末。将称量后的混合料置于二氧化锆球磨罐中，以无水乙醇为溶剂按固液比 1:1 加入，同时配制质量比例 1:5 的二氧化锆球磨珠(大、中、小球磨珠比例为 1:2:3)。在行星式球磨机中以 300 rpm 转速持续球磨 12 个小时后，将浆料转移至 75℃真空干燥箱中干燥 8 小时获得前驱体。随后，将粉末倒入直径 30 mm 的压具中将其压大块，再将该前驱体在 850℃马弗炉中预烧结处理 10 小时形成初始晶相，随后进行短时间球磨(300 rpm·15min⁻¹)实现粒径细化，最终得到具有均匀物相分布的 Ce_xLLZTO 均匀粉体，所有前驱体样品均放在充满氩气氛围的真空手套箱保存备用。制备好前驱体粉末后，将前驱体粉体进行二次球磨处理，放入二氧化锆球磨罐按 1:5 料球比混合，无水乙醇作为溶剂，转速 300 rpm 球磨 12 h 实现粒径均化。压制成型阶段采用温控钢模(45℃)装载 0.7 g 粉体，经分级加压工艺(1 吨预压 30 秒然后 10 吨终压 90 秒)制得直径 12 mm、厚度 2.6 mm 的致密坯体。烧结环节选用氧化镁坩埚，因为相比于传统的氧化铝坩埚可以避免 Al 污染，在氧化镁坩埚底部铺上母粉层后放置素坯并在顶部覆粉，通过控制覆粉量实现坯体与坩埚有效分离，最终盖上坩埚盖放入马弗炉进行二次烧结。二次烧结采用梯度控温方法，第一阶段以 5℃·min⁻¹ 的加热速率从室温升至 1000℃，低温状态下快速升温有利于消除材料内部残留的吸附水与结构水；第二阶段切换为 2℃·min⁻¹ 的缓慢升温模式直至达到 1150℃目标温度进行长达 5 小时的界面融合烧结；最后的冷却阶段采用 5℃·min⁻¹ 匀速缓慢降温至室温，完成自然冷却。

2.2. 电池的组装

(1) 锂对称电池的组装

先将锂片与电解质片一同放在加热台上，去除锂片表面的氧化层，露出洁净的金属锂表面，然后在 280℃真空条件下保温 15 分钟，使锂金属熔融并充分渗透。待这一侧冷却固化后，在电解质的另一侧重复相同步骤，形成对称结构。整个过程中，接触压力、加热温度等参数都要与石榴石固态电解质陶瓷的热膨胀系数相匹配，避免温度过高造成电解质结构破损。用常规固态电池构型(CR2032)，其组装序列为：正极壳→锂片→电解质片→锂片→钢片→弹簧片→负极壳。

(2) 半电池的组装

CR2032 半电池组装：由下至上依次放置正极壳、正极片、石榴石型固态电解质片、金属锂片、钢片、弹片与负极壳。为优化固-固界面接触，分别在电极与电解质接触界面滴加 5 μm 的电解液以此浸润界面。采用涂布法制备正极材料。将磷酸铁锂(LiFePO_4)、导电碳、聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂与双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)按 7.5:1:1:0.5 质量比例混合，加入 N-甲基吡咯烷酮溶剂中使用磁力搅拌(600 rpm × 8 h)形成均匀浆料。该浆料经 100 μm 间隙刮刀涂覆于铝箔集流体表面，依次在真空干燥管(120℃ × 10 h)和真空干燥箱(60℃ × 12 h)完成溶剂挥发与固化，最终冲切形成直径 9 mm 的正极圆片。

3. 结果与讨论

3.1. 不同预烧结温度对 Ce 掺杂石榴石固态电解质的影响

如图 1(a)、图 1(b)所示，展示了不同预烧结条件下烧结 10 h 后锂过量 15 wt%制备的 Ce-LLZTO 前驱体粉末的 XRD 图像。从图 1(a)可以看到预烧结粉末相结构由四方相开始向立方相转变。且从图 1(b)中明显观察到 $2\theta=32^\circ$ 处的衍射峰存在峰宽较大情况，这意味着预烧结 750℃下的石榴石固态电解质前驱体粉末存在结晶度偏低，而 850℃和 950℃结晶度大幅提高，立方相结构趋于完善。如图 1(c)、图 1(d)所示， Ce-LLZTO 固态电解质中预烧结温度对电化学性能具有显著影响。当预烧结温度从 750℃增至 950℃时，其相结构为立方相，而预烧结温度过高时，相结构依旧是稳定的立方相但是其由于高温烧结导致 Li 的过度挥发导致其性能降低，说明选择适当的预烧结温度可以促进立方相石榴石结构的稳定形成，提高其致

密度和离子电导率。

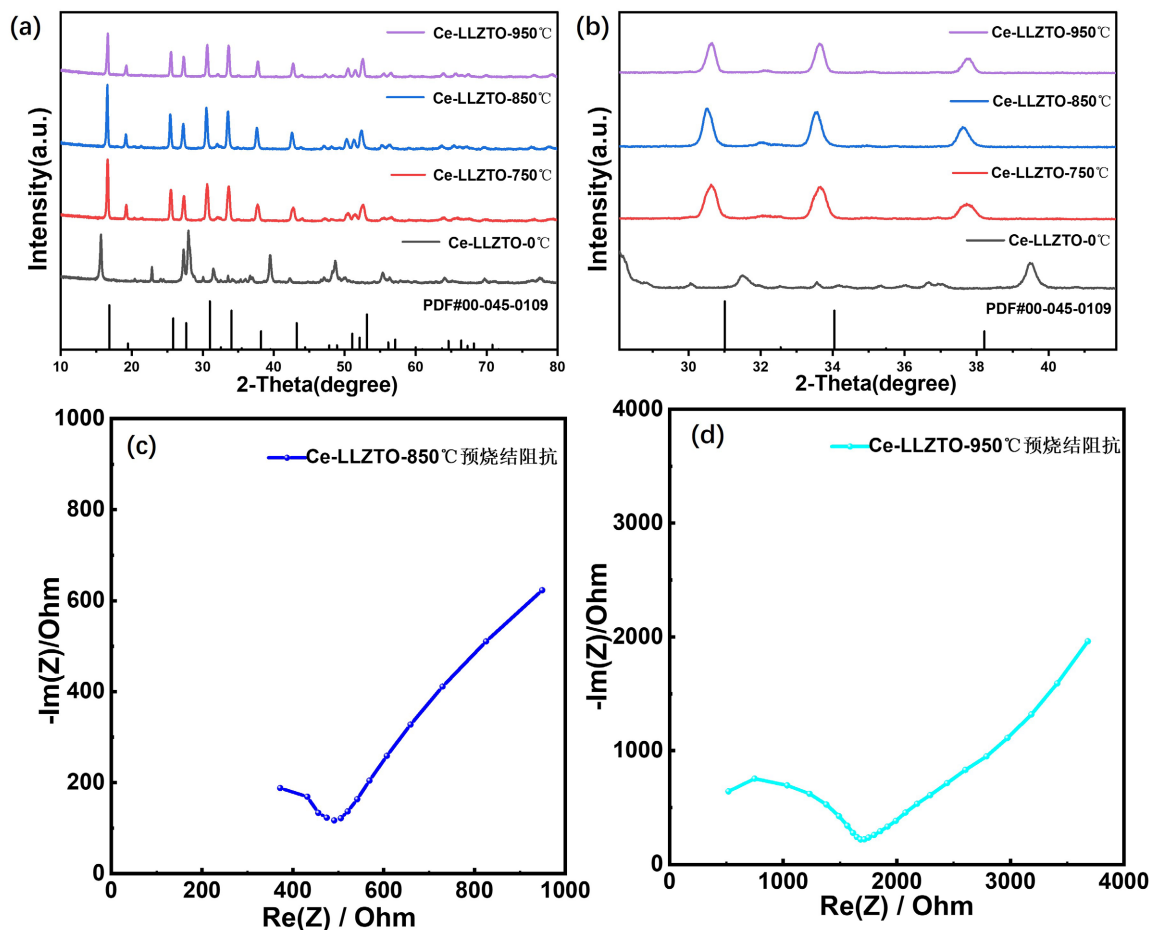


Figure 1. (a) XRD patterns of Ce-LLZTO at different pre-sintering temperatures; (b) Partial enlarged XRD patterns of Ce-LLZTO at different pre-sintering temperatures; (c) Nyquist plot of Ce-LLZTO pre-sintered at 850°C; (d) Nyquist plot of Ce-LLZTO pre-sintered at 950°C

图 1. (a) 不同预烧结温度的 Ce-LLZTO 的 XRD 图; (b) 不同预烧结温度的 Ce-LLZTO 的 XRD 部分放大图; (c) 850°C 预烧结 Ce-LLZTO 的 Nyquist 曲线; (d) 950°C 预烧结 Ce-LLZTO 的 Nyquist 曲线

3.2. Ce 元素掺杂对 $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ 相结构的影响

将前驱体粉末通过之前描述的烧结工艺制成陶瓷片后,在 1150°C 的条件下烧结 5 个小时以获得完整的 Ce 元素掺杂 LLZTO 石榴石固态电解质。图 2(a)、图 2(b)为不同含量的 Ce 元素掺杂 LLZTO 样品的 XRD 图谱以及局部放大图。由图 2 可以看到经过二次烧结后主衍射峰发生了变化,这可能是随着掺杂含量的提升,晶粒发生了择优生长,从而导致了主峰的变化。从图 2(a)中可以看出随着掺杂含量的提升,XRD 的衍射峰发生了偏移,晶格间距发生变化。能看出随着 Ce 掺杂量的增加,其特征 XRD 峰逐渐向右偏移,但在 $x = 0.4$ 时峰向左偏移,这是由于 Ce^{4+} (离子半径 0.080 nm)成功固溶进入 LLZTO 晶格,取代了晶格中半径更大的 Zr^{4+} ;同时 Ta^{5+} (离子半径小于 Zr^{4+})对 Zr^{4+} 的取代会显著促使晶格收缩,且 Ta^{5+} 的收缩效应抵消并超过了 Ce^{4+} 取代带来的轻微膨胀效应;此外,随着 Ce 掺杂量的增加,样品结晶度不断提升,晶格排列更加致密,进一步导致晶面间距 d 减小,根据布拉格方程, θ 值增大,最终表现为 XRD 峰向右偏移,该现象属于典型固溶行为,证实此掺杂范围内 Ce^{4+} 可均匀融入石榴石晶格的 Zr 位,未出现明显的晶格畸变。

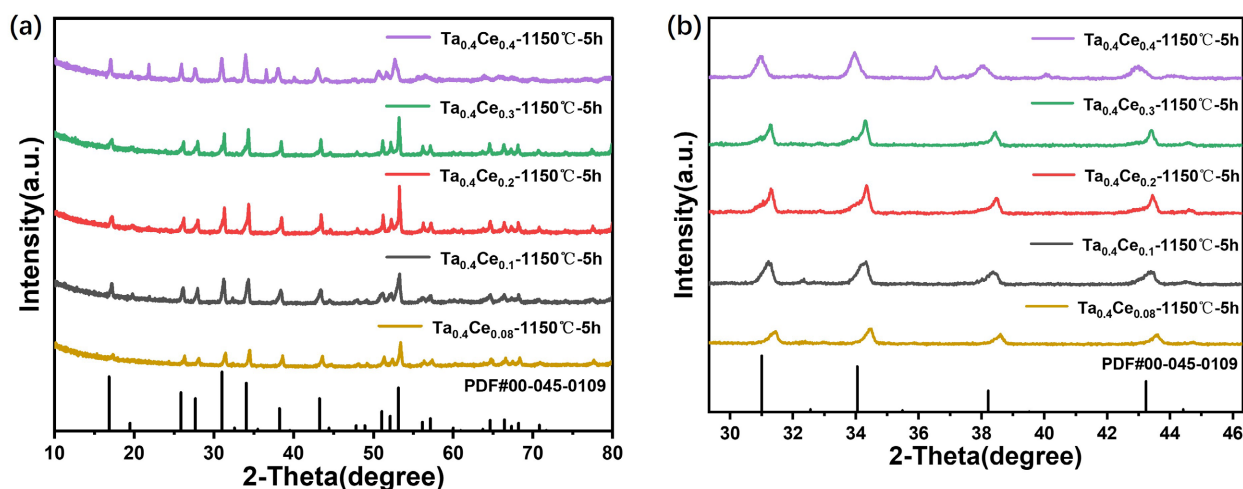


Figure 2. (a) XRD patterns of Ce_xLLZTO ($x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) ceramic pellets; (b) Partial enlarged XRD patterns of Ce_xLLZTO ($x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) ceramic pellets

图 2. (a) Ce_xLLZTO ($x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)陶瓷片的 XRD 图; (b) Ce_xLLZTO ($x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)陶瓷片的 XRD 部分放大图

3.3. Ce 元素掺杂对 $Li_{6.6}Ce_xLa_3Zr_{1.6-x}Ta_{0.4}O_{12}$ 陶瓷片断面形貌的影响

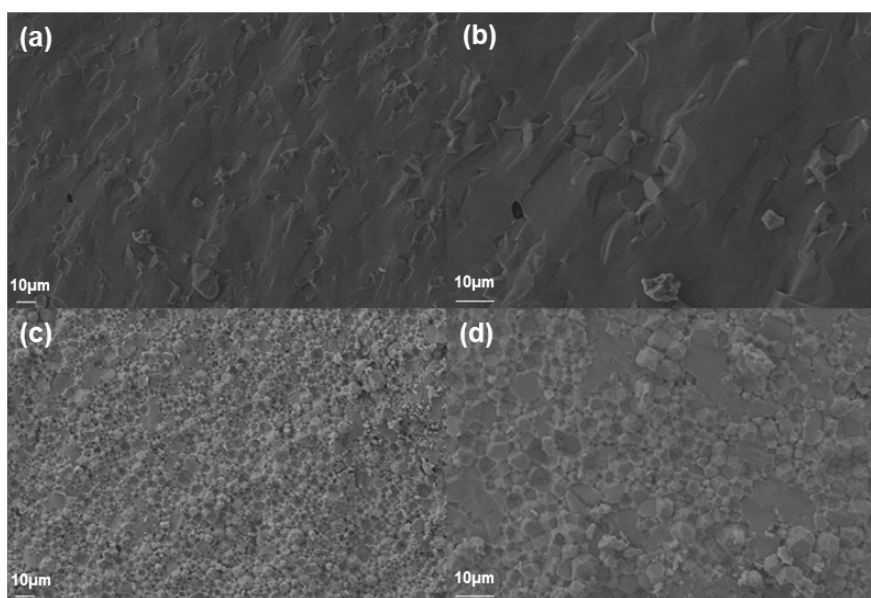


Figure 3. (a) Cross-sectional SEM images of Ce_0LLZTO ceramic pellets at $500\times$ magnification; (b) Cross-sectional SEM images of Ce_0LLZTO ceramic pellets at $1000\times$ magnification; (c) Cross-sectional SEM images of $Ce_{0.3}LLZTO$ ceramic pellets at $500\times$ magnification; (d) Cross-sectional SEM images of $Ce_{0.3}LLZTO$ ceramic pellets at $1000\times$ magnification

图 3. (a) Ce_0LLZTO 陶瓷片 500 倍放大倍数下的截面图; (b) Ce_0LLZTO 陶瓷片 1000 倍放大倍数下的截面图; (c) $Ce_{0.3}LLZTO$ 陶瓷片 500 倍放大倍数下的截面图; (d) $Ce_{0.3}LLZTO$ 陶瓷片 1000 倍放大倍数下的截面图

图 3 是 Ce_0LLZTO 与 $Ce_{0.3}LLZTO$ 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)和图 3(b)是 Ce_0LLZTO 陶瓷片, 其显微结构呈现典型的粗晶生长特征。晶粒尺寸较大且分布不均, 晶粒形貌呈不规则多边形, 晶界平直且清晰。尽管整体致密度较高, 仅存在少量孤立的微小气孔, 但这种无控的晶粒长大行为易在受力时发生沿晶断裂。相比之下, $Ce_{0.3}LLZTO$ 陶瓷片(图 3(c)和图 3(d))呈现

出晶粒间结合界面致密清晰，部分区域还能观察到晶界相互融合。这种晶粒紧密排布的结构能够降低界面阻抗和优化三维离子传输通道，有效促进了离子迁移效率，同时增强材料抵抗内部应力破坏的能力，大大提高了陶瓷的致密度和稳定性。

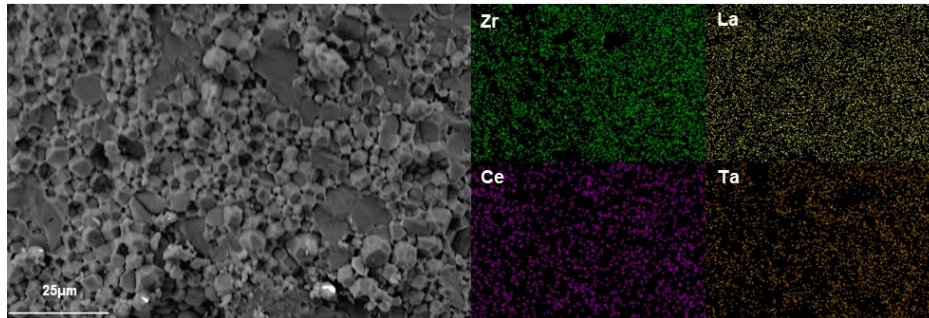


Figure 4. EDS elemental distribution diagram of $\text{Ce}_{0.3}\text{LLZTO}$ ceramic pellets
图 4. $\text{Ce}_{0.3}\text{LLZTO}$ 陶瓷片的 EDS 元素分布图

图 4 为 $\text{Ce}_{0.3}\text{LLZTO}$ 陶瓷片截面的 EDS 元素分布图，可以看出 Ce、La、Zr、Ta 元素分布均匀，验证了微观结构的均匀性。以上结果表明，在烧结过程中，Ce、Ta 元素进入了石榴石晶体内部。

3.4. Ce 元素掺杂对 $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ 陶瓷片电化学性能的影响

图 5 展示了室温下，Ce 元素掺杂的 $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 陶瓷片电化学阻抗图。

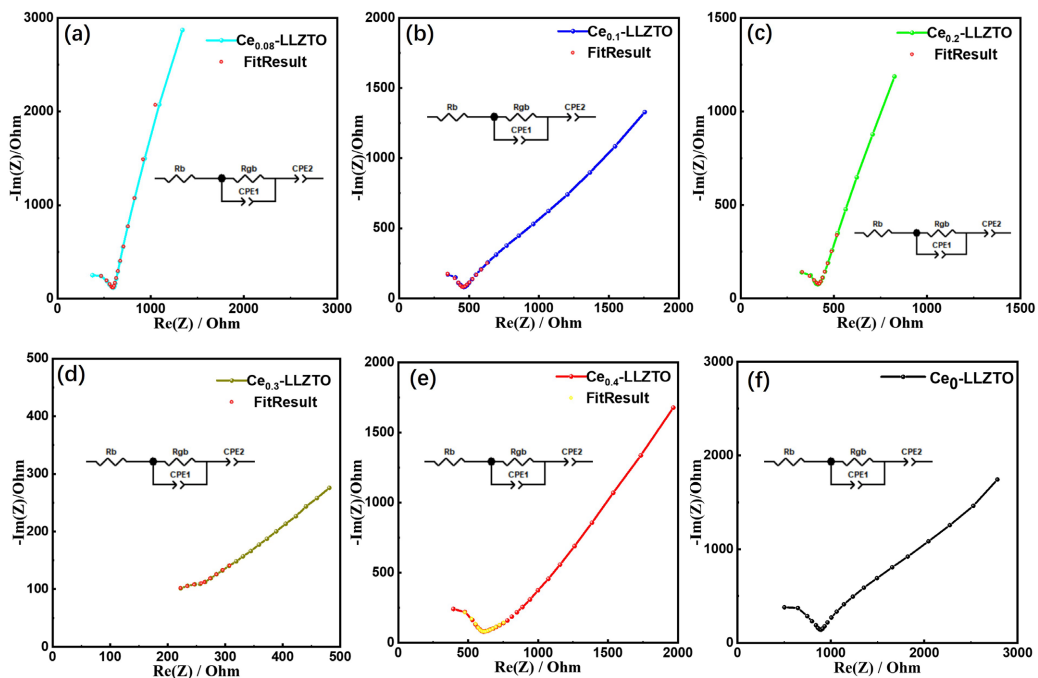


Figure 5. Nyquist plots of $\text{Ce}_x\text{-LLZTO}$ ceramic pellets with different doping contents: (a) $\text{Ce}_{0.08}\text{-LLZTO}$; (b) $\text{Ce}_{0.1}\text{-LLZTO}$; (c) $\text{Ce}_{0.2}\text{-LLZTO}$; (d) $\text{Ce}_{0.3}\text{-LLZTO}$; (e) $\text{Ce}_{0.4}\text{-LLZTO}$; (f) $\text{Ce}_0\text{-LLZTO}$

图 5. 不同掺杂含量 $\text{Ce}_x\text{-LLZTO}$ 陶瓷片的 Nyquist 图: (a) $\text{Ce}_{0.08}\text{-LLZTO}$; (b) $\text{Ce}_{0.1}\text{-LLZTO}$; (c) $\text{Ce}_{0.2}\text{-LLZTO}$; (d) $\text{Ce}_{0.3}\text{-LLZTO}$; (e) $\text{Ce}_{0.4}\text{-LLZTO}$; (f) $\text{Ce}_0\text{-LLZTO}$

从阻抗谱中可明确分辨出高频区域圆弧段与低频倾斜线段，其对应等效电路模型如插图所示。使用 ZView2 软件对特征谱进行数值拟合并完成离子电导率计算，其中 R_b 代表材料体相电阻、 R_{gb} 代表晶界电阻。图中高频区曲线仅出现部分圆弧，不同于完整的理论半圆形态，这是由于设备测试范围有限或者电解质表面与导电银浆之间的电化学反应所引起的，不能完整捕捉到晶粒晶界阻抗信号，此时常规做法是将圆弧右端与 Z' 轴的交点数值认定为总阻抗值。

Table 1. Fitted impedance and ionic conductivity of $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ ($x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)

表 1. $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ ($x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 拟合阻抗和离子电导率

Sample	R_b/Ohm	R_{gb}/Ohm	$R_{\text{total}}/\text{Ohm}$	Ionic conductivity/ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
$\text{Ce}_{0.08}\text{LLZTO}$	58.03	536.67	594.7	2.26×10^{-4}
$\text{Ce}_{0.1}\text{LLZTO}$	51.7	376.3	428	3.2×10^{-4}
$\text{Ce}_{0.2}\text{LLZTO}$	45	335.8	380.8	3.6×10^{-4}
$\text{Ce}_{0.3}\text{LLZTO}$	40.08	249.92	290	4.2×10^{-4}
$\text{Ce}_{0.4}\text{LLZTO}$	50.73	539.47	590.2	2.25×10^{-4}

从表 1 中可以看出，当 Ce 掺杂量为 $x = 0.3$ 时，其晶粒电阻和晶界电阻都是最低的，且其离子电导率达到了 $4.2 \times 10^{-4} \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。而当 Ce 掺杂量为 $x = 0.4$ 时，其离子电导率反而下降，这是因为过多的 Ce 元素掺杂会引发晶格畸变从而导致阻抗回升，削弱改性效果。

通过 Arrhenius 方程分析 Ce_xLLZTO 陶瓷的导电性随温度变化规律，从图 6 可以看到电导率对数 $\ln\sigma T$ 与 $1000/T$ 呈现良好的线性关系，该线性特征表明锂离子迁移属于热活化过程，通过直线斜率计算出的活化能可直观反映离子迁移难易程度。

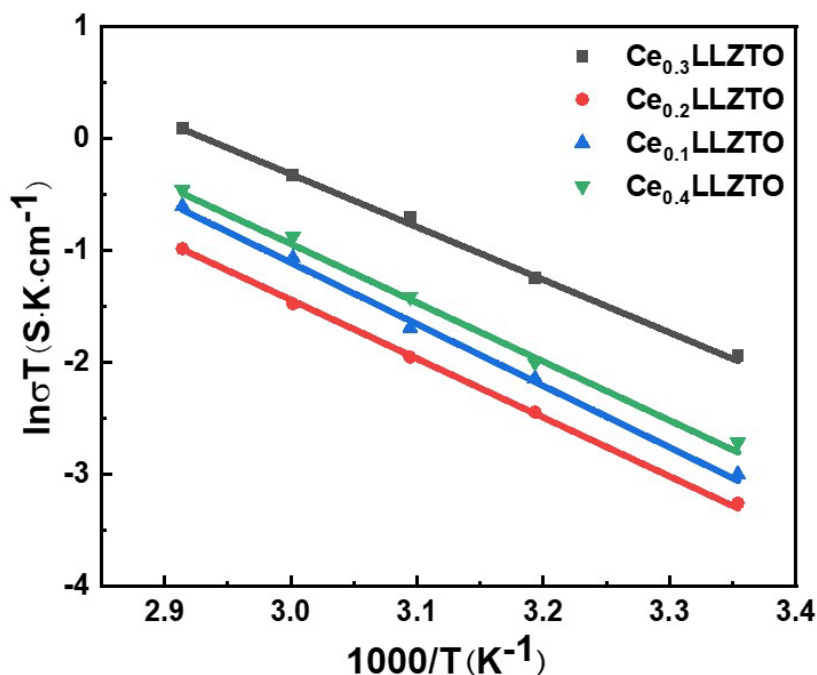


Figure 6. Arrhenius curves of LLZTO ceramic pellets with different Ce doping contents

图 6. 不同 Ce 掺杂的 LLZTO 陶瓷片 Arrhenius 曲线

图 6 显示, 在 $x = 0.3$ 时达到了最低活化能 0.41 eV , 这种现象表示 Ce 掺杂进 LLZTO 中优化了晶格结构, Ce^{4+} 离子取代部分 Zr^{4+} 点后引发晶格大小发生变化以及晶界融合程度、致密度发生改变, 优化了锂离子迁移路径中的势垒, 使锂离子更易快速传导。同时, 采用了阿基米德排水法对陶瓷片的致密度进行了测试, 可以看到随着 Ce 掺杂量的增加陶瓷片致密度也随之提升, 在 $x = 0.3$ 时达到了最大致密度 95.1% , 接近理论计算致密度, 与之前截面的 SEM 相符合, 这种高致密化能有效降低局域电流密度分布差异, 从而增强对金属锂不规则沉积的抑制作用。

3.5. Ce 元素掺杂对 $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ 陶瓷片抑制锂枝晶生长能力的分析

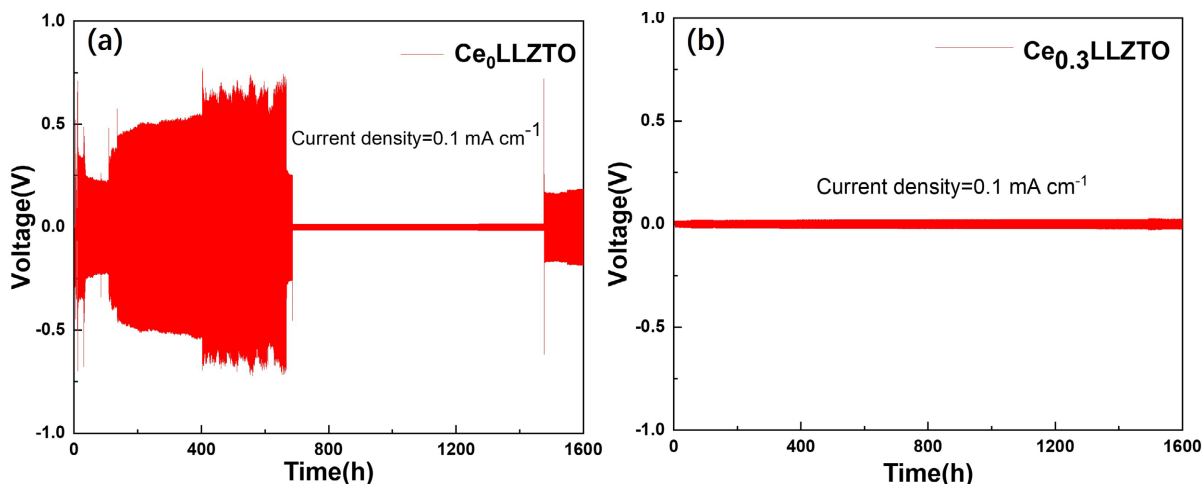


Figure 7. (a) Cycling curve of Li symmetric cell with Ce_0LLZTO at 50°C ; (b) Cycling curve of Li symmetric cell with $\text{Ce}_{0.3}\text{LLZTO}$ at 50°C

图 7. (a) Ce_0LLZTO 锂对称电池在 50°C 条件下的循环曲线; (b) $\text{Ce}_{0.3}\text{LLZTO}$ 锂对称电池在 50°C 条件下的循环曲线

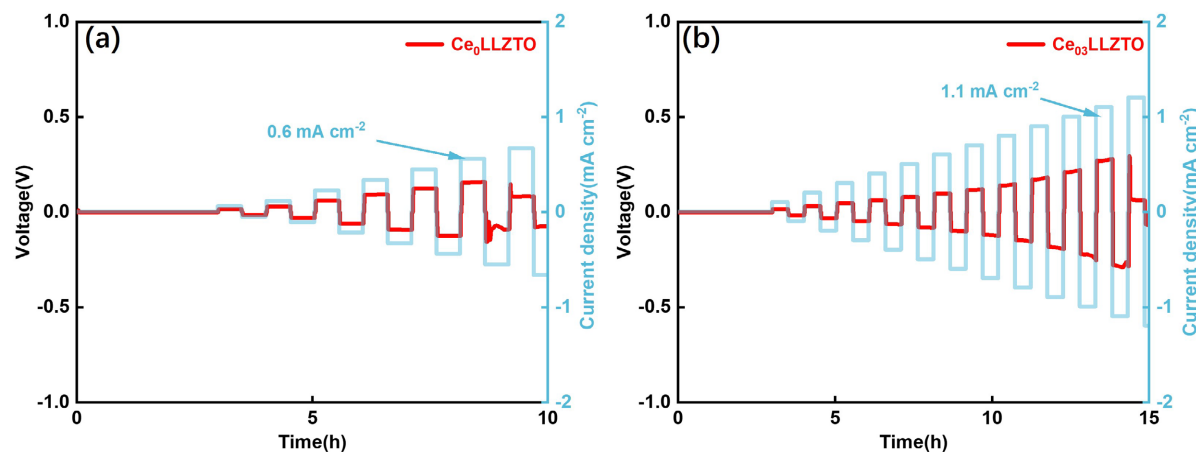


Figure 8. (a) Maximum current density of Ce_0LLZTO ceramic pellets; (b) Maximum current density of $\text{Ce}_{0.3}\text{LLZTO}$ ceramic pellets

图 8. (a) Ce_0LLZTO 陶瓷片最大电流密度; (b) $\text{Ce}_{0.3}\text{LLZTO}$ 陶瓷片最大电流密度

为考察 Ce-LLZTO 的电化学性能, 将陶瓷片装配成 $\text{Li}|\text{Ce-LLZTO}|\text{Li}$ 对称电池, 在恒温箱 50°C 下进行恒流充电和放电循环测试。观察掺杂后固体电解质对 Li 的循环稳定性, 采用在恒电流下充放电循环测试。

图 7(a)、图 7(b) 是 $\text{Li}|\text{LLZTO}|\text{Li}$ 和 $\text{Li}|\text{Ce-LLZTO}|\text{Li}$ 对称电池在电流密度为 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下充放电循环的图像。未掺杂 Ce 元素的 LLZTO 对称电池在 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下仅循环 700 h 即因极化电压激增至 0.5

V 而失效。而掺杂 $\text{Ce}_{0.3}\text{LLZTO}$ 稳定循环时间提升至 1600 h, 相较无 Ce 掺杂的 LLZTO 延迟了锂枝晶穿透时间约 2.29 倍。此外, Ce 掺杂 LLZTO 的机械性能也得到提升, 高强度的弹性模量缓冲了锂沉积与剥离过程中的界面应力波动, 避免了机械失效, 使得其仍然能在高电流密度循环中维持稳定。

为了进一步验证 Ce 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。如图 8(a)、图 8(b)所示, 未掺杂的 $\text{Li}|\text{Ce}_0\text{LLZTO}|\text{Li}$ 对称电池在以 0.5 小时阶梯式电流循环测试中, CCD 值仅为 $0.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。相比之下, 掺杂了 Ce 的 $\text{Li}|\text{Ce}_{0.3}\text{LLZTO}|\text{Li}$ 对称电池在相同测试条件下 CCD 提升至 $1.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。该趋势与锂对称电池的长循环性能变化规律相吻合, 证实 Ce 掺杂的 LLZTO 有效提升了材料内锂离子传输的均匀性与抑制锂枝晶生长能力。

3.6. Ce 元素掺杂对 $\text{Li}_{6.6}\text{Ce}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.6-x}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ 陶瓷片全固态锂电池性能表征

电池的倍率性能是衡量其充放电能力的重要指标, 通常表现为随着倍率增大, 电池实际可用容量呈现下降趋势, 这种现象主要由于电池内部电荷传输效率与能量转换速率的限制[9]。影响固态电池倍率性能的因素有很多, 比如正极材料的本征特性、电极制备工艺参数以及固态电解质的物化性能等[10]。

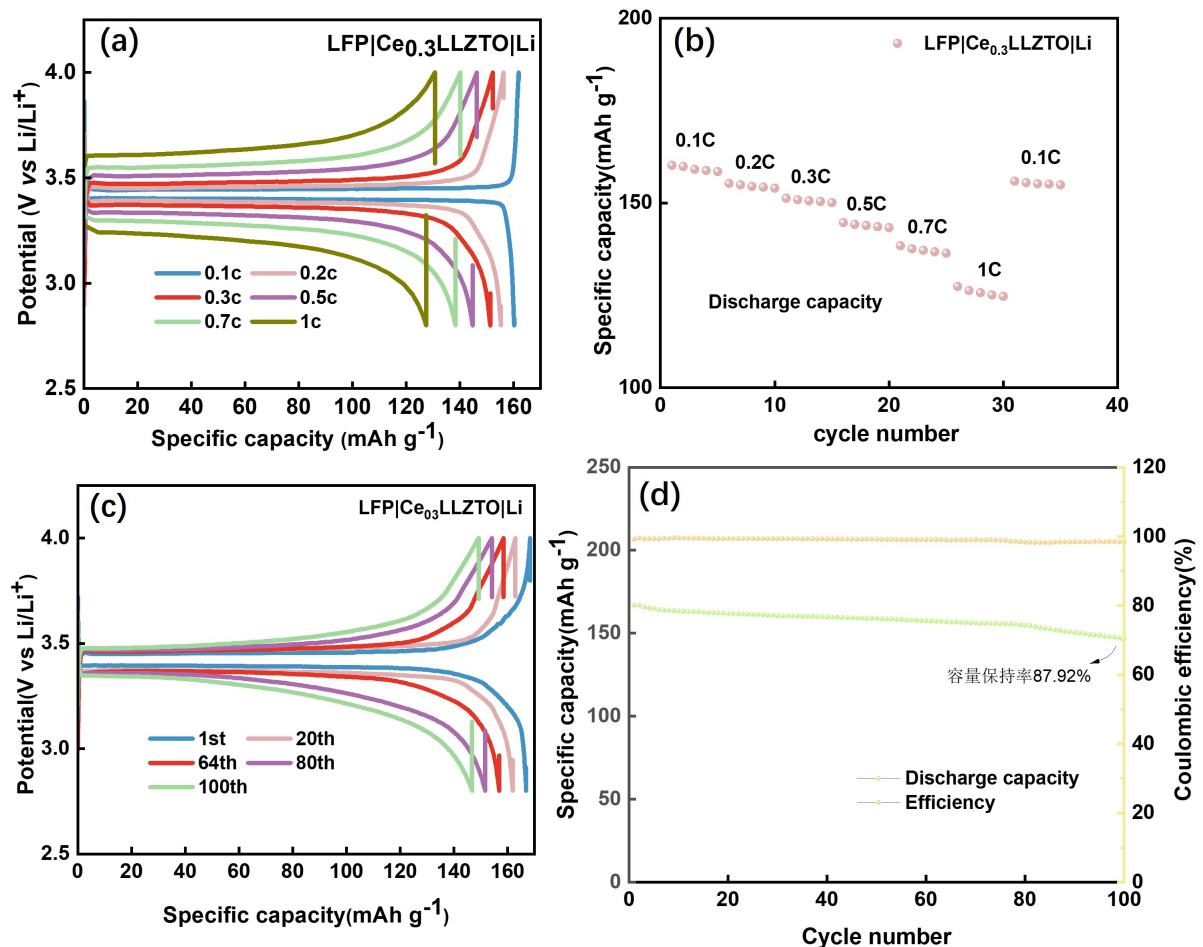


Figure 9. (a) Charge-discharge curves of the LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li cell at different rates; (b) Electrochemical performance of the LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li cell at various rates; (c) Charge-discharge curves of the LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li cell at 0.1 C; (d) Long-cycle discharge specific capacity and Coulombic efficiency of the LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li half-cell

图 9. (a) LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li 在不同倍率下的充放电曲线; (b) LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li 在不同倍率下的性能; (c) LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li 在 0.1 C 倍率下的充放电曲线; (d) LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li 半电池的长循环放电比容量和库伦效率

组装 LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li 半电池进行测试, 电池在 50℃ 恒温环境中依次进行 0.1 C 至 1 C 梯度倍率测试, 结果如图 9(a)、图 9(b) 所示。实验数据显示, Ce 在梯度循环后仍分别保持 160.21 mAh·g⁻¹ 的容量。LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li 半电池对于不同的循环倍率测试表现出了更强的稳定性, 得益于其致密的微观结构能有效地抑制锂枝晶生长和利于离子的传输。再进一步对 Ce 掺杂体系 LFP|Ce_{0.3}LLZTO|Li 进行 0.1 C 倍率长循环测试, 如图 9(c)、图 9(d) 所示, 首圈放电容量 166.95 mAh·g⁻¹ 达到 LiFePO₄ 理论值的 98%, 100 次循环后容量保持率稳定在 87.92% (146.79 mAh·g⁻¹), 且库伦效率始终维持在 99.8%。由此可说明电解质结构优化对于电极界面的改善, 缓解界面应力的同时, 保持高离子传输效率。

4. 结论

通过高温固相法制备了不同比例 Ce 元素掺杂的 LLZTO 石榴石固态电解质 Li_{6.6}Ce_xLa₃Zr_{1.6-x}Ta_{0.4}O₁₂ (x = 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4), 探究了预烧结温度、Ce 元素掺杂含量、制备工艺对 Ce 掺杂的 LLZTO 微观形貌、物相结构、电化学性能以及致密度等多方面的影响: 1) 探究了不同预烧结对于 CeLLZTO 前驱体粉末带来的影响, 最终确定预烧结温度为 850℃ 达到最优; 2) 随着掺杂 Ce 元素掺杂含量的增加, 有助于 LLZTO 石榴石固态电解质立方相的稳定和离子电导率的提高, 当 x = 0.3 时, 能够达到 0.41 eV 最低活化能。同时, Ce_{0.3}LLZTO 在 0.1 mA·cm⁻² 的电流密度下能够循环 1600 圈, 最大电流密度 CCD 达到 1.1 mA·cm⁻², 致密度达到 95.1%, 接近理论计算密度; 3) Ce 掺杂的 Ce_{0.3}LLZTO 能够有助于电解质与电极界面的接触, 在 0.1 C 倍率下首圈放电比容量能够达到 166.95 mAh·g⁻¹, 达到 LiFePO₄ 理论值的 98%。对于不同倍率的半电池循环也能够保持稳定, 可以有效地提升半电池的循环性能。

参考文献

- [1] Zhang, Z., Shao, Y., Lotsch, B., Hu, Y., Li, H., Janek, J., *et al.* (2018) New Horizons for Inorganic Solid State Ion Conductors. *Energy & Environmental Science*, **11**, 1945-1976. <https://doi.org/10.1039/c8ee01053f>
- [2] Rong, Y., Lu, Z., Jin, C., Xu, Y., Peng, L., Shi, R., *et al.* (2023) Tailoring of Li/LATP-PEO Interface via a Functional Organic Layer for High-Performance Solid Lithium Metal Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **11**, 785-795. <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.2c06404>
- [3] Teng, S., Tan, J. and Tiwari, A. (2014) Recent Developments in Garnet Based Solid State Electrolytes for Thin Film Batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **18**, 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2013.10.002>
- [4] Shan, R., Reagan, J., Castellanos, S., Kurtz, S. and Kittner, N. (2022) Evaluating Emerging Long-Duration Energy Storage Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **159**, Article ID: 112240. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112240>
- [5] Ai, C., Zhang, L., Gao, W., Yang, G., Wu, D., Chen, L., *et al.* (2022) A Review of Energy Storage Technologies in Hydraulic Wind Turbines. *Energy Conversion and Management*, **264**, Article ID: 115584. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115584>
- [6] Murugan, R., Thangadurai, V. and Weppner, W. (2007) Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 7778-7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
- [7] 江杰. 石榴石型固态电解质的改性策略研究现状[J]. *科技与创新*, 2025(22): 63-65+69.
- [8] Sharafi, A., Meyer, H.M., Nanda, J., Wolfenstine, J. and Sakamoto, J. (2016) Characterizing the Li-Li₇La₃Zr₂O₁₂ Interface Stability and Kinetics as a Function of Temperature and Current Density. *Journal of Power Sources*, **302**, 135-139. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.053>
- [9] Wei, X., Guan, Y., Zheng, X., Zhu, Q., Shen, J., Qiao, N., *et al.* (2018) Improvement on High Rate Performance of LiFePO₄ Cathodes Using Graphene as a Conductive Agent. *Applied Surface Science*, **440**, 748-754. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.201>
- [10] Lee, D., Lee, H., Song, T. and Paik, U. (2022) Toward High Rate Performance Solid-State Batteries. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article ID: 2200948. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200948>