

# F-Al 双掺杂改性 $\text{Li}_{6.28-x}\text{Al}_{0.24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ 及其性能研究

吉 闫<sup>1</sup>, 谢佳磊<sup>2</sup>, 张佳熠<sup>2</sup>, 刘晶香<sup>2</sup>, 陈召勇<sup>2\*</sup>

(1.长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南 长沙 410114;

2.长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410114)

**摘要:**为提高锂镧锆氧(LLZO)固体电解质的离子电导率和致密度,实现低成本的LLZO陶瓷制备,采用传统固相法制备了 $\text{F}^-$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 双掺杂改性的固体电解质 $\text{Li}_{6.28-x}\text{Al}_{0.24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ (LALZOF),并通过调节 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{LiF}$ 的添加量以优化LALZOF陶瓷的离子电导率和致密度。SEM、PSD和XRD分析结果表明, $\text{F}^-$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 掺杂进入LALZOF中并稳定了立方相,且 $\text{F}^-$ 可以降低LALZOF的粉体粒径尺寸。在高温烧结后,SEM、EDS、EIS和致密度测试结果表明, $\text{F}^-$ 对LALZOF陶瓷晶粒的发育具有促进作用,可以增加陶瓷的致密度,并提高锂离子电导率,且 $\text{F}^-$ 均匀的掺入在LALZOF晶粒内;在 $\text{F}^-$ 掺杂量为0.2 mol时具有最佳性能,致密度为86.28%,总离子电导率为 $4.30 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

**关键词:**固体电解质;锂镧锆氧;双掺杂;氟离子;铝离子;离子电导率

中图分类号:TM912

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0149-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.028

## F-Al doped modification of $\text{Li}_{6.28-x}\text{Al}_{0.24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ and study on its performance

Ji Yan<sup>1</sup>, Xie Jia-lei<sup>2</sup>, Zhang Jia-yi<sup>2</sup>, Liu Jing-xiang<sup>2</sup>, Chen Zhao-yong<sup>2\*</sup>

(1.School of Physics & Electronic Science, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** In order to improve the ionic conductivity and relative density of lithium lanthanum zirconium oxide (LLZO) solid electrolyte, and achieve low-cost production of LLZO ceramics,  $\text{Li}_{6.28-x}\text{Al}_{0.24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-x}\text{F}_x$  (LALZOF), a solid electrolyte modified with  $\text{F}^-$  and  $\text{Al}^{3+}$ , is synthesized through using a traditional solid phase method. The ionic conductivity and relative density of LALZOF ceramics are optimized by adjusting the adding amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{LiF}$ . It is indicated through SEM, PSD, and XRD analysis that  $\text{F}^-$  and  $\text{Al}^{3+}$  has been doped into LALZOF and stabilize the cubic phase, and  $\text{F}^-$  can reduce the particle size of LALZOF powder. After high-temperature sintering, it is shown by SEM, EDS, EIS, and relative density tests that the addition of  $\text{F}^-$  can promote the growth of LALZOF ceramics grain, which can enhance densification of the ceramics and improve the ionic conductivity of lithium. Moreover,  $\text{F}^-$  is uniformly doped into LALZOF grains. As  $\text{F}^-$  doping amount is 0.2 mol, LALZOF has the optimal performance, with a density of 86.28% and a total ionic conductivity of  $4.30 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Key words:** solid electrolyte; lithium lanthanum zirconium oxygen; dually doping; fluoride ion; aluminum ion; ionic conductivity

当前,锂离子电池已被广泛应用于多种场景,如储能、电动汽车、手机、数码产品、无人机等。据统计,2023年全球锂离子电池制造规模已达1200 GWh。然而,随着社会的不断发展和科技的进步,人们对锂离子电池的能量密度也逐步提出了更高的要求。人们采用了具有更高能量密度的正极体系以获得高比能的锂离子电池,如高镍三元<sup>[1-2]</sup>、富锂锰基正极材料<sup>[3]</sup>等。然而这些高能量密度的电池材料的热稳定性较差,且锂离子电池中使用了可燃的

有机电解液和有机隔膜,这极易因热失控而导致起火爆炸等安全问题<sup>[4]</sup>。而具有电子绝缘、锂离子导体且不可燃特性的固体电解质便可解决上述问题。

固体电解质的发展已有数年,聚合物基电解质<sup>[5]</sup>、LiPON<sup>[6]</sup>、 $\text{LiN}_3$ <sup>[7]</sup>、钙钛矿型(LLTO)<sup>[5]</sup>、NASICON<sup>[8]</sup>、LISICON<sup>[9]</sup>、硫化物<sup>[10]</sup>、卤化物<sup>[11]</sup>、石榴石型(LLZO)<sup>[12]</sup>等电解质在近年来被不断发现和研发。当前针对LLZO的研究比较广泛,其具有离子电导率高、电化学窗口宽、对金属锂稳定、电子电导率低、

收稿日期:2024-04-08;修回日期:2024-08-23

基金项目:湖南省研究生科研创新项目资助(CX20220961);湖南省大学生创新创业训练计划项目(S202310536196S)

作者简介:吉闫(1995-),男,博士生,研究方向为固体电解质材料, gametji@163.com;陈召勇(1974-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为先进电池与材料,通讯联系人, chenzhaocongci@126.com。

机械强度高优点<sup>[13-14]</sup>。然而 LLZO 也具有一些问题,如具有高离子电导率的立方相室温下不稳定、高品质陶瓷烧结制备困难等。

针对上述问题,研究人员采用了多种方法予以解决。离子掺杂是提高 LLZO 锂离子电导率的一种有效手段。在 Li 位<sup>[15]</sup>采用高价阳离子掺杂,如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  等; La 位掺杂  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等; Zr 位掺杂  $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$  等,以及共掺杂<sup>[16-17]</sup>等。这些方法均有效的提高了 LLZO 的离子电导率。通过优化工艺提高 LLZO 陶瓷的烧结,如采用热压烧结、放电等离子烧结、低温烧结等<sup>[17-19]</sup>;添加烧结助剂如  $\text{MgO}$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等<sup>[18,20]</sup>。这些制备方法丰富和完善了 LLZO 的烧结工艺,使高品质 LLZO 陶瓷的制备成为了可能。上述对制备高品质的 LLZO 的方法中,存在诸多问题,如使用昂贵添加剂和采用复杂的制备工艺和改性方法等,不利于实现高品质 LLZO 电解质的大规模应用。

采用一种简单、成本低廉且有效的改性手段对大规模制备高品质的 LLZO 是至关重要的。因此,本文以廉价的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{LiF}$  为掺杂剂原料,采用简单的传统固相法并通过阴阳离子共掺杂工艺,制备了具有高致密度和离子电导率的高品质 LALZOF 陶瓷。同时采用一系列分析手段对 Al-F 双掺杂改性后样品的微观形貌、物相组成、离子电导率和致密度进行了测试和分析,并对  $\text{F}^-$  和  $\text{Al}^{3+}$  共掺杂提高 LALZOF 的离子电导率和致密度的机制进行了阐释。

## 1 实验方法

### 1.1 LALZOF 粉体的合成与陶瓷烧结

采用传统固相法合成 LALZOF 粉体,将氧化镧( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、一水合氢氧化锂( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和氟化锂( $\text{LiF}$ )按化学计量比置于 500 mL 球磨罐中,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入量固定为 0.12 mol,  $\text{LiF}$  加入量分别为 0 mol、0.2 mol、0.4 mol 和 0.6 mol。此外,加入 1.8 倍质量的异丙醇(IPA)为分散剂,5 倍质量的钇稳定氧化锆球(YSZ)为球磨介质,以 400 r/min 转速分散研磨 6 h。随后将混合浆料置于 55℃ 鼓风干燥箱中 12 h,将干燥后物料过 20 目筛,随后将混合粉体置于刚玉坩埚中,并在马弗炉中以 2℃/min 升温至 900℃ 并保温 6 h,随后自然冷却至室温获得 LALZOF 粗粉。将 LALZOF 粗粉以前述球磨工艺进行处理,并过 200 目筛后获得 LALZOF 细粉。实验中所需的化学试剂如表 1 所示。

表 1 实验所用化学试剂

药品名称	化学式	纯度/%	厂家
一水合氢氧化锂	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	98.00	西陇化工
氧化锆	$\text{ZrO}_2$	99.90	阿拉丁
氧化镧	$\text{La}_2\text{O}_3$	99.99	阿拉丁
氧化铝	$\text{Al}_2\text{O}_3$	AR	国药集团
氟化锂	$\text{LiF}$	AR	国药集团
异丙醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	AR	国药集团

将 1 g LALZOF 细粉置于 0.5 英寸的不锈钢模具中,通过压机施加 200 MPa 压力并保压 3 min,随后脱模成型获得 LALZOF 陶瓷素坯;将素坯放置于 20 mL 的氧化镁坩埚中,并用 2 g LALZOF 母粉将素坯均匀包裹,随后将坩埚盖氧化镁盖子,放置于马弗炉中以 5℃/min 加热至 1 250℃ 并保温 90 min,随后自然冷却至室温获得 LALZOF 陶瓷。依次用 240 目、800 目和 2 000 目砂纸对 LALZOF 陶瓷打磨抛光,以进行后续测试。

### 1.2 测试方法

采用布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶)对 LALZOF 粉体的物相进行测试,测试范围为 10~60°,扫描速度 5°/min。采用激光粒度仪(PSD,马尔文 3000 型)对 LALZOF 粉体的粒度分布进行测试,其中 LALZOF 的折射率设置为 1.4,吸收率为 0.1<sup>[21]</sup>。扫描电子显微镜(SEM, JSM-7900F)和 X 射线能谱仪(EDS, Oxford X Max 20)用于陶瓷截面的表面微观形貌及微区成分分析。交流阻抗法(EIS, Gamry Reference 600+)被用于 LALZOF 陶瓷的总离子电导率测试,测试范围为 5 MHz~1 Hz,扰动电压为 200 mV,陶瓷两侧喷金并作为阻塞电极,总离子电导率  $\sigma_{\text{total}}$  由式(1)计算得出,其中  $s$  为测试面积,  $l$  为厚度,  $R_{\text{total}}$  为总阻抗。采用阿基米德法对 LALZOF 陶瓷的密度进行测试,采用乙醇作为工作液体,其计算公式为式(2),其中  $m_A$  为陶瓷在空气中质量,  $m_F$  为陶瓷在工作液体中质量,  $\rho_l$  为工作液体的密度(0.789 3 g/cm<sup>3</sup>, 乙醇);相对密度由式(3)进行计算,其中  $\rho_{\text{actual}}$  为实际密度,  $\rho_{\text{theory}}$  为理论密度。

$$\sigma_{\text{total}} = l / (s \times R_{\text{total}}) \quad (1)$$

$$\rho_{\text{actual}} = [m_A / (m_A - m_F)] \times \rho_l \quad (2)$$

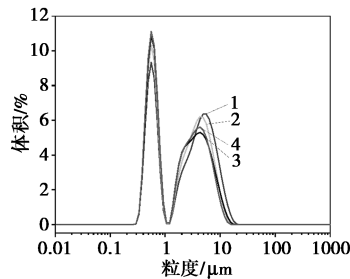
$$\text{R. D.} = (\rho_{\text{actual}} / \rho_{\text{theory}}) \times 100\% \quad (3)$$

## 2 结果和讨论

### 2.1 LALZOF 电解质粉体性能

图 1 为不同  $\text{F}^-$  掺杂量下的 LALZOF 电解质粉

体的粒径分布结果,其  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  和  $D_{90}$  变化情况和具体数值分别在图 2 和表 2 中给出。从图 1 中可以发现,所有样品的粒径分布均呈现为双峰分布,即由  $1\ \mu\text{m}$  的小颗粒和  $10\ \mu\text{m}$  以下的团聚大颗粒组成;随着  $\text{F}^-$  掺杂量的提高,在图 2 和表 2 中可以发现 LALZOF 电解质粉体的粒径逐渐减小,尤其是  $D_{90}$  从  $8.28\ \mu\text{m}$  降低至  $6.28\ \mu\text{m}$ ,代表粉体粒径中位数的  $D_{50}$  也由  $2.77\ \mu\text{m}$  降低至  $1.84\ \mu\text{m}$ ,这表明  $\text{F}^-$  掺杂会降低 LALZOF 粉体的内聚能,从而导致在球磨过程中更容易发生破碎<sup>[17]</sup>。 $D_{10}$  也由  $0.483\ \mu\text{m}$  降低至  $0.474\ \mu\text{m}$ ,但变化不明显,这是由球磨设备和工艺参数导致的,其代表了当前球磨工艺下的可达到的最小粒径尺寸。



1— $\text{F}^-$  掺杂量为 0 mol; 2— $\text{F}^-$  掺杂量为 0.2 mol;  
3— $\text{F}^-$  掺杂量为 0.4 mol; 4— $\text{F}^-$  掺杂量为 0.6 mol

图 1 不同  $\text{F}^-$  掺杂含量下 LALZOF 粉体的粒径分布

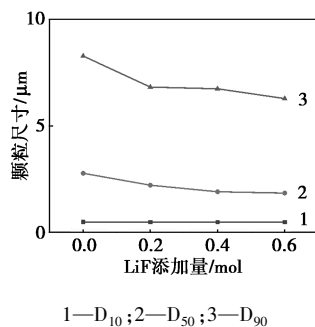


图 2 不同  $\text{F}^-$  掺杂含量下 LALZOF 粉体粒径变化

表 2 不同  $\text{F}^-$  掺杂含量下 LALZOF 粉体的  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  和  $D_{90}$

$\text{F}^-$ 掺杂量/mol	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
0	0.483	2.77	8.28
0.2	0.477	2.21	6.82
0.4	0.477	1.90	6.74
0.6	0.474	1.84	6.28

不同  $\text{F}^-$  掺杂含量下 LALZOF 粉体的 SEM 见图

3,从图 3 中也可观察到上述现象,随着  $\text{F}^-$  掺杂量提高,在 SEM 中可以观察到更多的片状的细小颗粒,其尺寸在  $1\ \mu\text{m}$  左右,厚度在  $1\ \mu\text{m}$  以下,而  $1\sim 10\ \mu\text{m}$  的大颗粒的数量和尺寸明显减少。

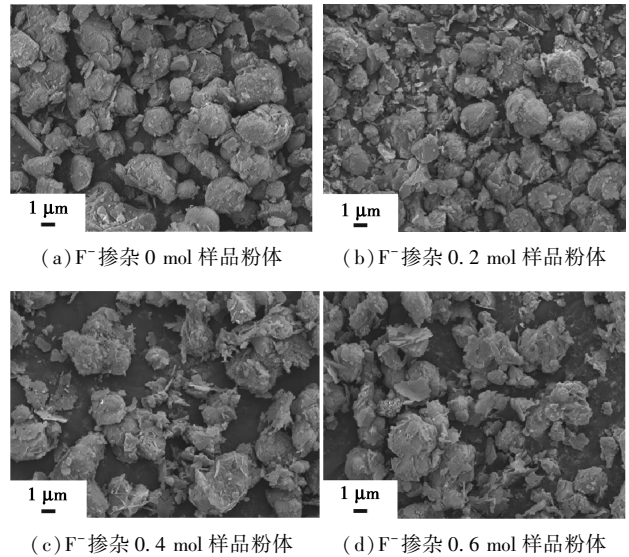
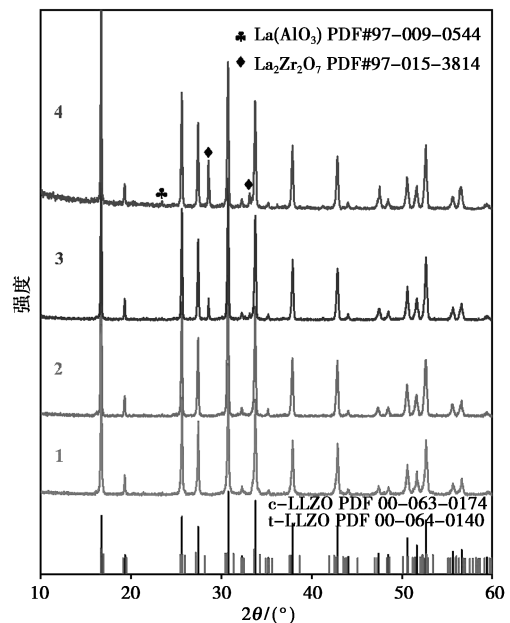


图 3 不同  $\text{F}^-$  掺杂含量下 LALZOF 粉体的 SEM 图

图 4 为不同  $\text{F}^-$  掺杂量下的 LALZOF 电解质的 XRD 图谱,由图 4 可见,所有 LALZOF 电解质样品均为立方相晶体结构 (PDF #000-063-0174),这表明  $\text{F}^-$  和  $\text{Al}^{3+}$  成功的掺杂并稳定了 LALZOF 的立方相晶体结构。但随着  $\text{F}^-$  掺杂量的提高,可以发现在 XRD



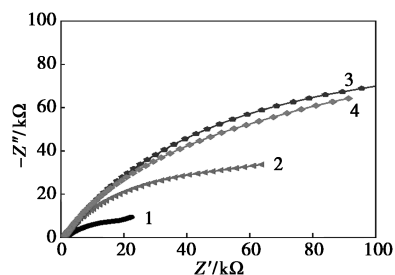
1— $\text{F}^-$  掺杂量为 0 mol; 2— $\text{F}^-$  掺杂量为 0.2 mol;  
3— $\text{F}^-$  掺杂量为 0.4 mol; 4— $\text{F}^-$  掺杂量为 0.6 mol

图 4 不同  $\text{F}^-$  掺杂含量下 LALZOF 粉体的 XRD 图

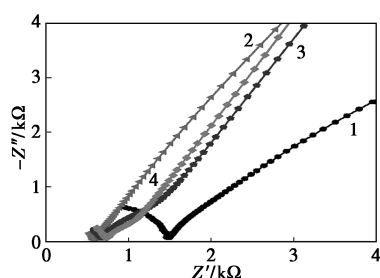
中出现了  $24^\circ$ 、 $28^\circ$  和  $33^\circ$  附近的杂相峰,通过 jade 软件物相鉴定后发现,这些杂相分别为  $\text{LaAlO}_3$  (PDF #97-009-0544) 和  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (PDF #97-015-3814),但并未发现含有  $\text{F}^-$  的杂相,且在  $\text{F}^-$  掺杂量为 0.2 mol 时样品中无杂相。样品中的杂相表明随着  $\text{F}^-$  掺杂含量的提高,LALZOF 电解质中出现了偏析和分解,这表明过量的  $\text{F}^-$  的加入会使得 LLZO 发生分解生成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,同时  $\text{LaAlO}_3$  的出现表明过量  $\text{F}^-$  的掺杂会导致 LALZOF 中的锂离子空位浓度过大,从而造成  $\text{F}^-$  和  $\text{Al}^{3+}$  对锂离子空位调节的竞争,而最终导致 LALZOF 的分解和 Al 元素的偏析生成  $\text{LaAlO}_3$ 。而适量的  $\text{F}^-$  掺杂浓度可以在提高 LALZOF 晶体中锂空位浓度的同时也不会影响电解质的立方相晶体结构稳定和组分变化,这对后续的高品质 LALZOF 陶瓷的烧结是至关重要的。

## 2.2 LALZOF 陶瓷性能

在  $1250^\circ\text{C}$  下烧结 90 min 后,LALZOF 电解质素坯致密化形成 LALZOF 陶瓷,为了分析不同  $\text{F}^-$  掺杂剂量对 LALZOF 电解质的离子电导率的影响,对其进行了 EIS 测试。图 5 为不同  $\text{F}^-$  掺杂剂量下的 LALZOF 陶瓷的 EIS 图谱,由图 5 可见,不同  $\text{F}^-$  掺杂量下的 LALZOF 陶瓷的阻抗谱均呈现一个半圆和一个近  $45^\circ$  的扩散曲线组成。其中半圆与实部  $Z'$  的交点即为 LALZOF 陶瓷的总阻抗(晶粒阻抗+晶界阻抗),由图 5(b) 的 EIS 放大图中可以发现, $\text{F}^-$  的添加



(a) EIS 全频谱图

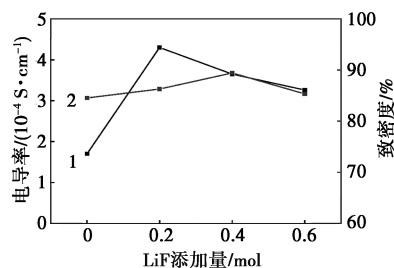


(b) EIS 高频放大图

1— $\text{F}^-$  掺杂量为 0 mol; 2— $\text{F}^-$  掺杂量为 0.2 mol;  
3— $\text{F}^-$  掺杂量为 0.4 mol; 4— $\text{F}^-$  掺杂量为 0.6 mol

图 5 不同  $\text{F}^-$  掺杂含量下 LALZOF 陶瓷的 EIS 图

可以降低 LALZOF 陶瓷的总阻抗,且在  $\text{F}^-$  掺杂量为 0.2 mol 时具有最小的总阻抗。通过式(1)和不同  $\text{F}^-$  掺杂量下的总阻抗结果计算得出其对应的 LALZOF 陶瓷的离子电导率展示在图 6 和表 3 中。



1—离子电导率; 2—致密度

图 6 不同  $\text{F}^-$  掺杂含量下 LALZOF 陶瓷的离子电导率和致密度变化图

表 3 不同  $\text{F}^-$  掺杂含量下 LALZOF 陶瓷的离子电导率和致密度

$\text{F}^-$ 掺杂量/mol	离子电导率/ $(10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}, 25^\circ\text{C})$	致密度/%
0	1.70	84.54
0.2	4.30	86.28
0.4	3.65	89.42
0.6	3.26	85.32

可以发现  $\text{F}^-$  掺杂对 LALZOF 陶瓷的离子电导率具有明显的提升效果,但过量的  $\text{F}^-$  掺杂并不能进一步的提高 LALZOF 陶瓷的离子电导率,这可能是与  $\text{F}^-$  的过量添加而导致 LALZOF 陶瓷中的非离子导体的杂相如  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  等的析出有关,这在图 4 中也可以观察到该杂相存在的证据。此外,在  $\text{F}^-$  掺杂量为 0.2 mol 时具有最高的离子电导率,相较于无  $\text{F}^-$  掺杂的  $1.70 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  提高到  $4.30 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , 提高到 2.5 倍。

为了研究不同  $\text{F}^-$  掺杂量对 LALZOF 陶瓷的致密度的影响,阿基米德法被应用于 LALZOF 陶瓷的密度测试,采用式(2)对其密度进行计算,对得到的密度结果采用式(3)计算对应的相对致密度(R.D.)。LALZOF 陶瓷的致密度随  $\text{F}^-$  掺杂量的变化也展示在了图 6 和表 3 内,与离子电导率的影响类似的是  $\text{F}^-$  的引入也会导致 LALZOF 陶瓷的致密度的提升,但在  $\text{F}^-$  掺杂量为 0.4 mol 时具有最高的致密度,相较于无  $\text{F}^-$  掺入的 84.54% 提高到 89.42%。与最佳离子电导率的掺杂量为 0.2 mol 不同的原因可能是,在  $\text{F}^-$  掺杂量为 0.4 mol 时,LALZOF 中存在因  $\text{F}^-$  过量引入而导致 LALZOF 分解生成的

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,而适量的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 有助于LLZO的致密化,提高致密度<sup>[20]</sup>,所以这导致了 $\text{F}^-$ 掺杂量为0.2 mol和0.4 mol时分别最具有最佳的离子电导率和致密度的最佳性能不统一现象。

为进一步从微观结构上分析不同 $\text{F}^-$ 掺杂量下的LALZOF陶瓷的性能差异,对其进行了陶瓷截面的SEM测试,结果展示在图7中。由图7可见,当 $\text{F}^-$ 引入至LALZOF陶瓷中后,陶瓷截面形貌发生了巨大变化。在无 $\text{F}^-$ 引入时,陶瓷截面中的LALZOF晶粒相对孤立地存在,彼此间存在巨大的间隙,且表面存在巨大的气孔,同时晶粒尺寸巨大, $>20\ \mu\text{m}$ 。这些彼此间存在巨大间隙的大晶粒导致了LALZOF陶瓷具有较低的致密度和更高的晶界阻抗,以致更低的离子电导率。而当微量的 $\text{F}^-$ (0.2 mol)引入后,晶粒尺寸约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ ,陶瓷界面显现出完全的穿晶断裂,但表面存在部分气孔,表明了 $\text{F}^-$ 掺杂可以降低晶粒尺寸,但可以使LALZOF陶瓷的晶粒接触更紧密,并消除部分晶界。因此,联通的晶粒和消除的部分晶界以及 $\text{F}^-$ 掺杂对LALZOF晶体中锂空位浓度的提升等综合作用下提升了其离子电导率为 $4.30\times 10^{-4}\ \text{S}/\text{cm}$ ,同时因晶粒的融合和晶界的消除也提高了其致密度为86.28%。当 $\text{F}^-$ 掺杂量进一步增加,晶粒尺寸稍有减小,这是由于 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等杂相的生成,并在晶粒表面和晶界处析出,其限制了晶粒的进一步生长,并促进了气孔的排出,从而提高了LALZOF陶瓷的致密度;但当大量的 $\text{F}^-$ 加入后,LALZOF陶瓷的物相也发生了巨大变化,LALZOF的进一步分解导致了更多的杂相析出和晶粒的增大,这导致了致密度和离子电导率无法进一步提高,同

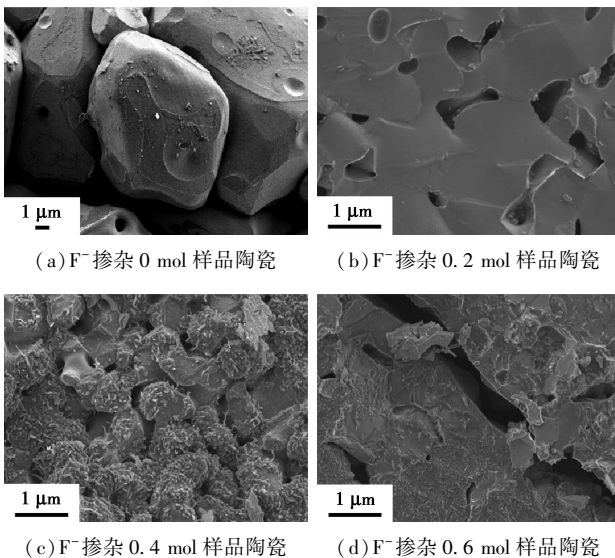


图7 不同 $\text{F}^-$ 掺杂含量下LALZOF陶瓷的SEM图

时在陶瓷截面中可以发现较大的裂缝,这也表明在 $\text{F}^-$ 掺杂过高时,LALZOF陶瓷具有较差的晶界结合强度,这对LALZOF陶瓷的应用产生了限制。

为了进一步阐明 $\text{F}^-$ 在LALZOF陶瓷中的分布,对 $\text{F}^-$ 掺杂量为0.2 mol下的陶瓷的界面进行了EDS测试,其结果展示在图8中。由图8可见,在穿晶断裂的LALZOF陶瓷截面中,O、F、Zr、La和Al各元素均匀的分布在晶粒内部,这表明 $\text{F}^-$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 成功地掺杂到了LALZOF电解质中,这与图4中 $\text{F}^-$ 掺杂量为0.2 mol时LALZOF中无杂相存在的情况相符。

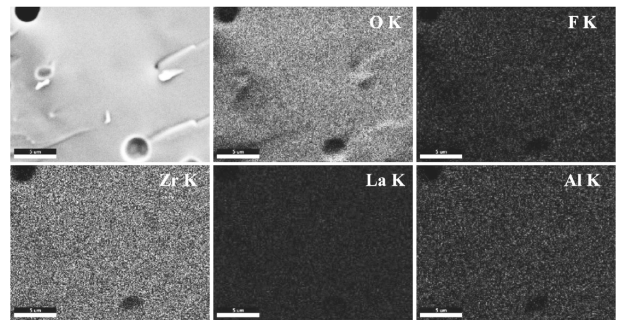


图8  $\text{F}^-$ 掺杂0.2 mol陶瓷截面的EDS能谱图

### 3 结论

本文通过传统固相法成功合成了 $\text{F}^-$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 共掺杂的LALZOF电解质。研究了在F-Al共掺杂下, $\text{F}^-$ 掺杂量对LALZOF电解质的颗粒尺寸、微观形貌、致密度和离子电导率的影响。分析结果表明, $\text{F}^-$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 共掺杂可以稳定LALZOF电解质的立方相晶体结构,且 $\text{F}^-$ 的添加使得LALZOF电解质在细化过程中更易被破碎,获得粒径分布更小的粉体。这是由于 $\text{F}^-$ 掺杂降低了LALZOF晶体的内聚能。同时, $\text{F}^-$ 的添加量为0.2 mol时,LALZOF陶瓷具有最高的离子电导率为 $4.30\times 10^{-4}\ \text{S}/\text{cm}$ ,同时致密度也提高到86.28%。 $\text{F}^-$ 的加入也使LALZOF中产生了杂相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,其促进了陶瓷在烧结过程中气孔的排出,获得更加致密的结构,提高致密度;此外, $\text{F}^-$ 掺杂优化了LALZOF晶体中的锂空位浓度,从而提高了离子电导率。因此,采用 $\text{F}^-$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 阴阳离子共掺杂的方式制备LLZO电解质具有成本低廉、方法简单和性能优异的特点,有利于LLZO电解质的大规模商业化。

### 参考文献

- [1] Tang Y, Chen Z, Lin F, *et al.* Synergistic role of Sb doping and surface modification in high performance ultrahigh-nickel layered

- oxides cathode materials [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 959: 170552.
- [2] Zhu M D, Zhu H L, Guo J M, *et al.* Enhanced rate capability and cycling stability of conductive oxide-coated  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2023, 29(5): 1711–1720.
- [3] Lin F, Wen J, Zhu H, *et al.* Highly activated oxygen redox enabling large-capacity Li-rich layered manganese-based oxide cathodes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(22): 15271–15278.
- [4] Janek J, Zeier W. Challenges in speeding up solid-state battery development [J]. *Nature Energy*, 2023, 8(3): 230–240.
- [5] Zhang L, Xu L, Nian Y, *et al.* Atomic defect mediated Li-ion diffusion in a lithium lanthanum titanate solid-state electrolyte [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(4): 6898–6905.
- [6] Huang W, Li J, Wei K, *et al.* Boosted  $\text{Li}^+$  migration in LiPON electrolyte via introducing Ti-based bridge for solid-state thin film batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 587: 233698.
- [7] Landgraf V, Famprakis T, Ganapathy S, *et al.* Elucidating  $\text{Li}_5\text{NCl}_2$ : A fully-reduced, highly-disordered nitride-halide electrolyte for solid state batteries with lithium metal anodes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(3): 1661–1672.
- [8] Zhang Z, Chen Z, Zhu H, *et al.* Molten salt assisted synthesis and structure characteristic for high conductivity fluorine doped  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$  solid electrolytes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 979: 173610.
- [9] Okumura T, Taminato S, Miyazaki Y, *et al.* LISICON-based amorphous oxide for bulk-type all-solid-state lithium-ion battery [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(4): 3220–3229.
- [10] Tao B, Ren C, Li H, *et al.* Thio-/LISICON and LGPS-type solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(34): 2203551.
- [11] Yin Y, Yang J, Luo J, *et al.* A  $\text{LaCl}_3$ -based lithium superionic conductor compatible with lithium metal [J]. *Nature*, 2023, 616(7955): 77–83.
- [12] Shen F, Guo W, Zeng D, *et al.* A simple and highly efficient method toward high-density garnet-type LLZTO solid-state electrolyte [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(27): 30313–30319.
- [13] Raju M, Altayran F, Johnson M, *et al.* Crystal structure and preparation of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) solid-state electrolyte and doping impacts on the conductivity: An overview [J]. *Electrochem*, 2021, 2(3): 390–414.
- [14] Subramanian K, Alexander G, Karthik K, *et al.* A brief review of recent advances in garnet structured solid electrolyte based lithium metal batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 102157.
- [15] Xiang X, Liu Y, Chen F, *et al.* Crystal structure and lithium ionic transport behavior of Li site doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8): 3065–3071.
- [16] Salimkhani H, Yurum A, Gursel S. A glance at the influence of different dopant elements on  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnets [J]. *Ionics*, 2021, 27: 3673–3698.
- [17] Dong Z, Xu C, Wu Y, *et al.* Dual substitution and spark plasma sintering to improve ionic conductivity of garnet  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(5): 721.
- [18] Chen C, Wang K, He H, *et al.* Processing and properties of garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ceramic electrolytes [J]. *Small*, 2023, 19(12): 2205550.
- [19] Ji Y, Zhou C, Lin F, *et al.* Submicron-sized Nb-doped lithium garnet for high ionic conductivity solid electrolyte and performance of quasi-solid-state lithium battery [J]. *Materials*, 2020, 13(3): 560.
- [20] Huang X, Shen C, Rui K, *et al.* Influence of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  additive on densification and  $\text{Li}^+$  conductivity for Ta-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnet [J]. *Jom*, 2016, 68: 2593–2600.
- [21] 黄晓. 石榴石结构锂离子固体电解质的烧结和优化 [D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2018. ■

## (上接第 148 页)

- [3] 牛玉锋, 李靖.  $\text{C}_4$  烃资源利用现状及优化 [J]. *炼油与化工*, 2024, 35(1): 44–46.
- [4] 苏晓军.  $\text{C}_4$  烃类资源综合利用及增产丙烯技术 [J]. *化肥设计*, 2023, 61(6): 8–11, 39.
- [5] 李想. 离子液体脱除轻质燃料中硫醇及醚后  $\text{C}_4$  中甲醇的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [6] Raj J J, Magaret S, Pranesh M, *et al.* Extractive desulfurization of model fuel oil using ester functionalized imidazolium ionic liquids [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 196: 115–123.
- [7] Liu R, Zhang J, Xu Z, *et al.* Visible light photocatalytic oxidative desulfurization using Ti-MCM-41-loaded iron phthalocyanine combined with ionic liquid extraction [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(7): 4927–4938.
- [8] 韩东兴, 师红磊, 房建宇, 等. 高效清理甲醇精馏塔方法的研究与应用 [J]. *石油化工应用*, 2021, 40(7): 103–105.
- [9] 郭闯. 二氧化碳提纯液化新工艺技术研究 [J]. *油气田地面工程*, 2023, 42(2): 43–48.
- [10] 洪宗平, 叶楚梅, 吴洪, 等. 天然气脱碳技术研究进展 [J]. *化工学报*, 2021, 72(12): 6030–6048.
- [11] 花劲峰, 朱益伟. 丙烯中甲醇含量超标原因及对策 [J]. *山东化工*, 2022, 51(9): 156–159.
- [12] 焦庆玲. 天然气中苯的脱除 [J]. *价值工程*, 2017, 36(6): 155–156.
- [13] 李家乐, 林川, 张哲诚, 等. 丙烯中甲醇的来源分析 [J]. *当代化工*, 2017, 46(11): 2360–2362.
- [14] 李建伟, 李想, 张傑, 等. [Bmim][DBP] 离子液体与甲醇分子间的氢键作用机理及在萃取分离混合  $\text{C}_4$  烃/甲醇中的应用 [J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(5): 983–989.
- [15] 尹俊杰, 袁本旺, 李凯. 脱除输煤  $\text{CO}_2$  气中甲醇的工艺方案探讨 [J]. *煤化工*, 2017, 45(5): 34–36, 67.
- [16] 魏玺群, 郜豫川. 低温吸附法深度脱除甲醇和二氧化碳工艺探讨 [J]. *中氮肥*, 1999, (4): 7–9.
- [17] 张彩娟, 季达华. 丙烯中微量甲醇脱除方法的研究 [J]. *金山油化纤*, 2000, (2): 28–30.
- [18] 刘坤. 吸附法脱除  $\text{C}_4$  烃类微量含氧化合物的工艺研究 [D]. 烟台: 烟台大学, 2013.
- [19] 曹常军, 苏辉, 姚小红, 等. 轻质烃类中微量甲醇、甲基叔丁基醚等含氧化合物的测定 [J]. *色谱*, 2006, (4): 419.
- [20] 舒子斌, 杨华. 大孔磺酸树脂在不同介质中对甲醇的动态吸附特性研究 [J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 1996, (3): 69–77.
- [21] 陈静德, 戴晓雁, 王槐三.  $\text{C}_4$  馏份中的甲醇在磺化树脂上的吸附平衡测定 [J]. *离子交换与吸附*, 1991, (1): 9–14. ■