

LiOH 对 Ta 掺杂石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固体电解质的影响

宋 健, 张 航, 薛丽红, 张五星, 严有为

(华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: 通过固相法制备 Ta 掺杂 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Ta-LLZO)陶瓷, 以 LiOH 为锂源合成 Ta-LLZO 粉末, 并以 LiOH 为助烧剂制备 Ta-LLZO 陶瓷, 研究了 LiOH 对 Ta-LLZO 陶瓷的组织结构和离子电导率的影响。结果表明: 以 LiOH 为锂源可促进立方相 Ta-LLZO 的生成。同时, 以 LiOH 为助烧剂, 可有效促进陶瓷的致密化, 在 1200 °C 烧结 5 h 可获得致密的立方相 Ta-LLZO 陶瓷。当助烧剂的添加量为 6%(质量分数)时, 陶瓷的离子电导率可达 $6.23 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。可见, 固相法制备的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 在全固态锂离子电池中具有广阔的应用前景。

关键词: 固体电解质; 石榴石型; 锂镧锆氧; 固相反应; 锂离子电导率

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0769-06

网络出版时间: 2022-01-24



Effect of LiOH on Tantalum Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet Solid Electrolyte

SONG Jian, ZHANG Hang, XUE Lihong, ZHANG Wuxing, YAN Youwei

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Tantalum (Ta) doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Ta-LLZO) ceramics were prepared via conventional solid-state reaction. LiOH was used as a lithium source and a sintering additive for ceramics. The effect of LiOH on the microstructure and ionic conductivity of Ta-LLZO ceramics was investigated. The results show that LiOH as a lithium source can promote the formation of cubic Ta-LLZO, and LiOH as a sintering additive can effectively improve the densification of ceramics. The dense cubic garnet Ta-LLZO ceramics were obtained by sintering at 1200 °C for 5 h. When the amount of the sintering additive is 6% (in mass fraction), the ionic conductivity of ceramics reaches $6.23 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. It is indicated that $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared via solid-state reaction has a great potential in the application of all-solid-state lithium ion batteries.

Keywords: solid state electrolyte; garnet-type; lithium lanthanum zirconium oxides; solid state reaction; lithium ion conduction

固体电解质是未来固态锂电池的关键材料之一。石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)固体电解质具有高的锂离子电导率($>10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、良好的稳定性, 与金属锂接触稳定, 电化学窗口高达 6 V, 适用于高电压正极材料和金属锂负极, 是一种很有应用前景的固体电解质材料^[1-3]。

石榴石型 LLZO 在室温下有立方相和四方相两种结构^[4-5]。立方相的离子电导率为 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比四方相($10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)的高出 2 个数量级。为了获得稳

定的立方相 LLZO, 可采用不同元素对 LLZO 进行掺杂。如采用 Al、Ga、Fe 对 Li 位掺杂, 采用 Ta、Nb 对 Zr 位掺杂, 采用 Ca、Sr 对 La 位掺杂, 均取得了良好的效果^[6-12]。其中, Ta 掺杂 LLZO(Ta-LLZO)近来引起了人们的关注: 一方面, Ta 驻留在石榴石结构中的 Zr 位上, 不会像 Al 或 Ga 其他掺杂剂那样破坏或阻碍 Li 在 Li 亚晶格上的扩散; 另一方面, Ta 掺杂比其他 Zr 位掺杂剂如 Nb, 提供了更好的电化学稳定性^[13-14]。因此, Ta-LLZO 具有优良的结构

收稿日期: 2021-04-09。 修订日期: 2021-06-29。

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0100302)。

第一作者: 宋 健(1994—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 薛丽红(1975—), 女, 副教授。

Received date: 2021-04-09. Revised date: 2021-06-29.

First author: SONG Jian (1994—), male, Master.

E-mail: 952922916@qq.com

Correspondent author: XUE Lihong (1975—), female, Ph. D., Associate Professor.

E-mail: xuelh@hust.edu.cn

稳定性和离子电导率。

高温固相法具有产量大、制备工艺简单等优点,是迄今为止制备 LLZO 和掺杂 LLZO 最常用的方法^[15–21]。由于 LLZO 系列固体电解质含有 Li 元素,在制备过程中会发生 Li 挥发,容易形成杂相,且使陶瓷难以烧结致密。研究者采用 Al_2O_3 、 Li_3BO_3 等作为助烧剂,不仅降低了烧结温度,而且有效提高了陶瓷的致密度^[22–23]。但由于使用的助烧剂含有异种元素,会在陶瓷中引入杂质,影响陶瓷的电化学性能。另外,采用固相法制备 LLZO 系列固体电解质时,常以 Li_2CO_3 或 LiOH 为锂源,但两者对物相的影响尚不明了。

本研究采用固相法制备 Ta-LLZO 陶瓷,以 LiOH 为锂源和助烧剂,研究 LiOH 对 Ta-LLZO 固体电解质的组织结构和离子电导率的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用高温固相法制备 Ta-LLZO 固体电解质,具体步骤如下:以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)或 Li_2CO_3 (分析纯)、 La_2O_3 (99.9%)、 ZrO_2 (99.9%)和 Ta_2O_5 (99.5%)为原料,这里 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 都未经过任何处理,原料直接使用。按照 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 的化学计量比进行称量,将上述原料装入玛瑙球磨罐,并加入异丙醇(质量约为原料总质量的 2 倍),球磨混合 16 h,然后将混合原料在 100 °C 进行真空干燥。将干燥后的混合原料在 900 °C 煅烧 12 h。煅烧后的产物与一定量的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合(具体添加的质量分数见表 1),再次进行球磨和干燥,球磨和干燥工艺同上,然后将处理后的粉末干压成 12 mm 的胚体,置入氧化镁坩埚中,包埋在同组分的粉末中烧结 5 h,得到 Ta-LLZO 陶瓷片。为了比较,未添加助烧剂的 Ta-LLZO 粉末也进行二次球磨,并采用同样的烧结工艺。

1.2 样品表征

采用荷兰 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对产物进行物相分析, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线、管电压 40 kV、管电流 40 mA。采用美国 FEI 公司的 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)观察材料的显微结构。陶瓷的离子电导率通过电化学阻抗谱(EIS)法进行测试,测试前,将陶瓷表面依次用 #600、#800、#1 200 和 #2 000 的砂纸进行打磨,打磨后的样品放在异丙醇内进行超声清洗,然后在 100 °C 的真空干燥箱内干燥。陶瓷的上

下表面涂覆导电银浆作为离子阻塞电极,利用 Solartron 1 260 型阻抗分析仪测试样品在室温下的阻抗谱,测试频率范围为 10 Hz ~1 MHz,测试电压为 10 mV。

电导率的计算公式如式(1):

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi D^2} \quad (1)$$

式中: h 为样品厚度(cm); R 为电阻(Ω); D 为样品直径(cm); σ 为电导率($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 锂源对物相的影响

图 1 为分别采用 LiOH 和 Li_2CO_3 为锂源的原料经过 900 °C 煅烧后粉末的 XRD 谱。由图 1 可见,以 LiOH 作为 Li 源时,产物形成了单一的立方相 Ta-LLZO。而使用 Li_2CO_3 作为 Li 源时, Ta-LLZO 在 19.5° 对应的 (220) 衍射峰出现了劈裂,表明存在四方相结构。另外,该产物除了 Ta-LLZO 相,还含有 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 杂相和一些未知相。

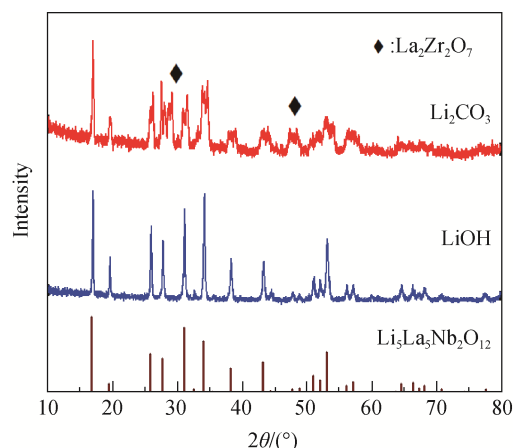


图 1 采用 LiOH 和 Li_2CO_3 为锂源的原料经过 900 °C 煅烧后粉末的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the powders heat-treated at 900 °C by using LiOH and Li_2CO_3 as Li sources

图 2 为 2 种粉末对应的室温 Raman 谱。由图 2 可见,以 LiOH 为 Li 源的产物,其 Raman 谱与文献[24]报道的立方 Ta-LLZO 相似。LLZO 结构具有四配位和六配位的 Li—O 键, 200~300 cm^{-1} 和 350~500 cm^{-1} 处的振动模式分别对应 $\text{Li}(6)\text{O}$ 八面体和 $\text{Li}(4)\text{O}$ 四面体, 100~150 cm^{-1} 的振动峰对应 LaO_8 十二面体,在 650 cm^{-1} 附近和 750 cm^{-1} 附近的振动峰分别对应八面体 Zr—O 和 Ta—O。Raman 谱进一步证实该产物为立方相 Ta-LLZO。

而以 Li_2CO_3 作为 Li 源的产物,其 Raman 谱为 LLZO 四方相和立方相的过渡状态,这表明合成的

产物应包含有立方相和四方相 Ta-LLZO。

可见,以 LiOH 为 Li 源更有利于立方相 Ta-LLZO 的生成。这是因为:一方面在球磨的过程中, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 会吸收球磨罐内空气中的水分发生部分潮解,由于水与异丙醇互溶,因此,有利于锂源在混合粉末中的分散;另一方面, LiOH 的熔点(471°C)比 Li_2CO_3 的熔点(720°C)低,可促进煅烧过程中,各种离子的迁移、扩散和反应。以上两方面的原因使

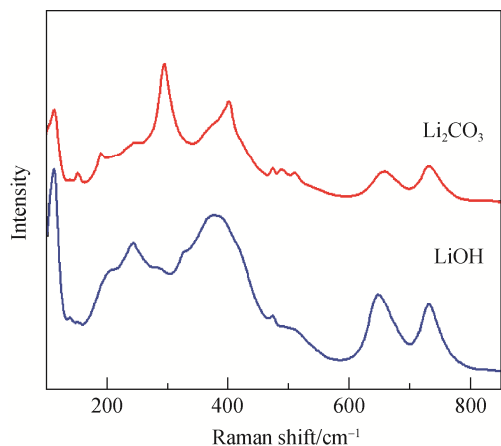
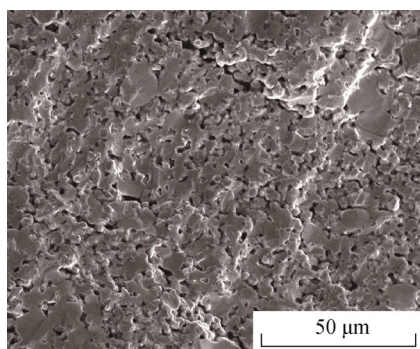


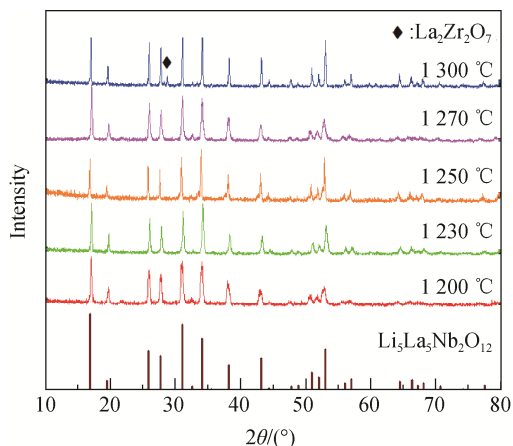
图 2 采用 LiOH 和 Li_2CO_3 为锂源的原料经过 900°C 煅烧后粉末的 Raman 谱

Fig. 2 Raman spectra of the powders heat-treated at 900°C by using LiOH and Li_2CO_3 as Li sources

图 4 为不同烧结温度制备的 Ta-LLZO 陶瓷的断



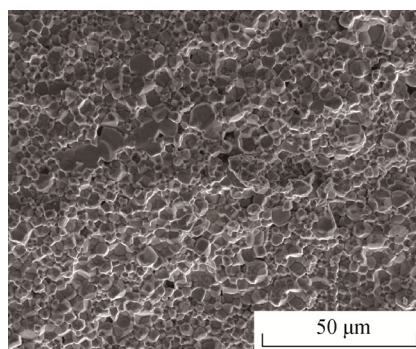
(a) 1200°C



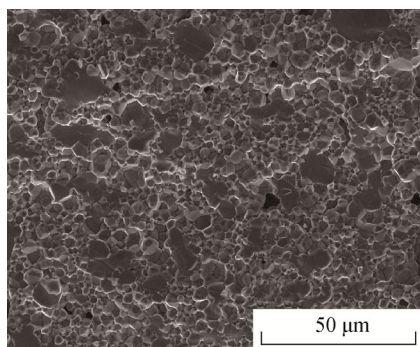
3 不同温度烧结 5 h 制得的 Ta-LLZO 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of Ta-LLZO ceramics sintered at different temperatures for 5 h

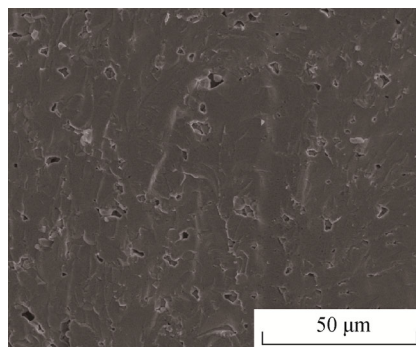
面形貌。由图 4 可见, 1200°C 烧结的陶瓷, 晶粒尺



(b) 1230°C



(c) 1250°C



(d) 1300°C

图 4 不同温度烧结 5 h 制得的 Ta-LLZO 陶瓷的断面形貌

Fig. 4 Cross-sectional morphology of Ta-LLZO ceramics sintered at different temperatures for 5 h

寸较小,发育不完全,含有大量的气孔。随着烧结温度的提高(1 230 °C和1 250 °C),陶瓷的晶粒尺寸明显长大,气孔减少。当烧结温度达到1 300 °C时,晶粒发生了融合现象。

图5为不同烧结温度制备的Ta-LLZO陶瓷的阻抗谱。表1为相应的Ta-LLZO陶瓷的室温离子电导率。由图5和表1可见,随着烧结温度的提高,离子电导率也随之增大。这是因为当烧结温度低,陶瓷的晶粒尚未长大发育,晶粒间接触不充分,存在空隙等缺陷,这不利于锂离子的传导。随着烧结温度的提高,晶粒逐渐长大,晶界形成,晶粒之间接触良好,为锂离子的传导搭建起通道,提高了锂离子的电导率。烧结温度达到1 300 °C,虽然出现了 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 杂相,但离子电导率达到了最高 $4.06 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这是因为晶粒的充分长大有利于改善离子传导,而 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 杂相的出现虽然会劣化离子

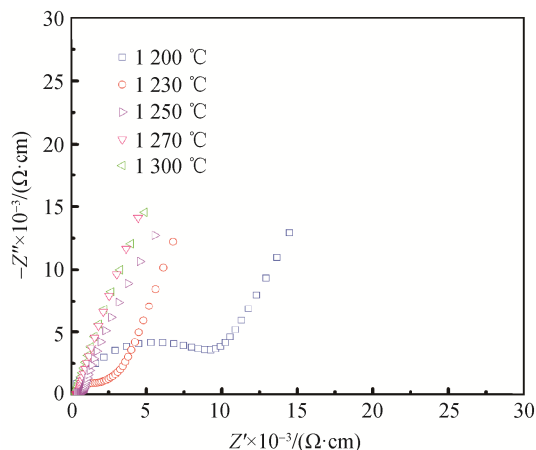


图5 不同温度烧结的Ta-LLZO陶瓷的阻抗谱

Fig. 5 Impedance spectra of Ta-LLZO ceramics sintered at different temperatures

表1 不同烧结温度和LiOH助烧剂含量下制备的Ta-LLZO陶瓷的电导率

Table 1 Ionic conductivity of Ta-LLZO ceramics sintered at different temperatures with different sintering additive LiOH contents

w/%	Sintering temperature/°C	Ionic conductivity $\times 10^{-4}/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
0	1 200	0.117
0	1 230	0.322
0	1 250	1.530
0	1 270	2.310
0	1 300	4.060
2	1 200	5.840
4	1 200	5.690
6	1 200	6.230
8	1 200	5.210
10	1 200	5.130

w—Mass fraction.

电导率,但前者的优势超过了后者的劣势,所以电导率进一步提高。

2.3 LiOH 助烧剂的影响

虽然提高烧结温度有利于Ta-LLZO陶瓷的晶粒长大和致密化,但烧结温度过高将使Ta-LLZO失锂并形成杂相,不利于其性能的提高。由于LiOH的熔点低,且其为Ta-LLZO的合成原料之一,不会对样品造成污染,因此本研究选择LiOH作为助烧剂,希望能有效改善Ta-LLZO的致密性和离子电导率。

研究表明:以LiOH为助烧剂的Ta-LLZO素坯在1 200 °C烧结5 h即可获得致密的陶瓷。

图6为不同含量LiOH为助烧剂在1 200 °C烧结5 h制得的Ta-LLZO陶瓷的XRD谱。添加不同含量助烧剂的Ta-LLZO素坯经过烧结后,均为单一的立方石榴石结构。这表明添加一定量的LiOH并不会改变立方相Ta-LLZO的结构。

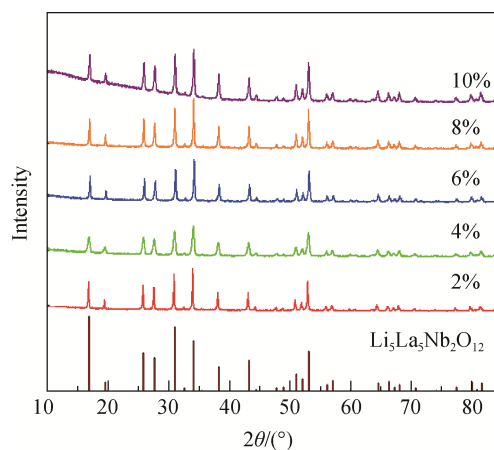


图6 以LiOH为助烧剂制备的Ta-LLZO陶瓷的XRD谱

Fig. 6 XRD patterns of Ta-LLZO ceramics with different LiOH contents

图7为以不同含量LiOH为助烧剂制备的Ta-LLZO陶瓷的断面形貌。由图7可见,同未添加助烧剂的陶瓷相比,添加助烧剂的陶瓷的致密性得到了显著提高,未发现明显的孔隙。当添加量为2%(质量分数)、4%、6%时,晶粒细小均匀,平均晶粒尺寸分别为4.8、5.3 μm和6.2 μm。在添加量为6%的陶瓷晶粒间观察到了玻璃相,如图7d示,且随着添加量的增多,玻璃相增多。当添加量超过2%以上,晶粒出现了异常长大,且随添加量的增加,晶粒异常长大的现象愈发严重,当添加量增至10%时,大量的晶粒出现了融合现象。

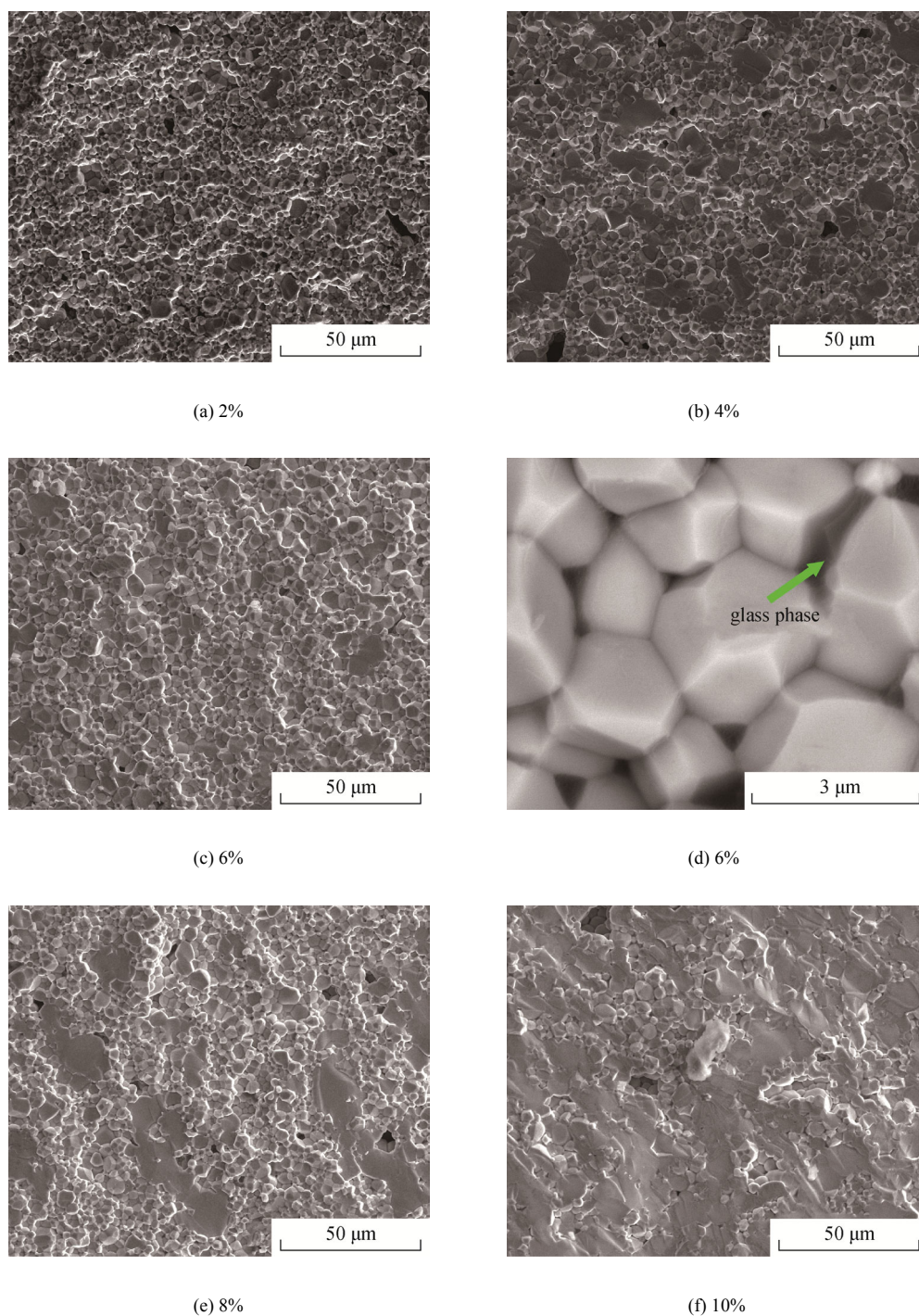


图 7 以 LiOH 为助烧剂制备的 Ta-LLZO 陶瓷的断面形貌

Fig. 7 Cross-sectional morphology of Ta-LLZO ceramics sintered with different LiOH sintering additive contents

图 8 为以不同含量 LiOH 为助烧剂制备的 Ta-LLZO 陶瓷的阻抗谱,其对应的室温离子电导率见表 1。通过比较可知,添加助烧剂的所有样品的离子电导率都高于未添加助烧剂的样品,这是因为其致密度得到了明显提高。随着 LiOH 添加量的提高,离子电导率随之增加,添加量为

6%时,陶瓷片的离子电导率最高,为 $6.23 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,通常晶粒内部的离子电导率高于晶界的电导率,因此晶粒的长大有助于离子电导率的提高。当 LiOH 添加量继续增加,离子电导率反而降低,这是因为玻璃相增多,不利于锂离子的传输。

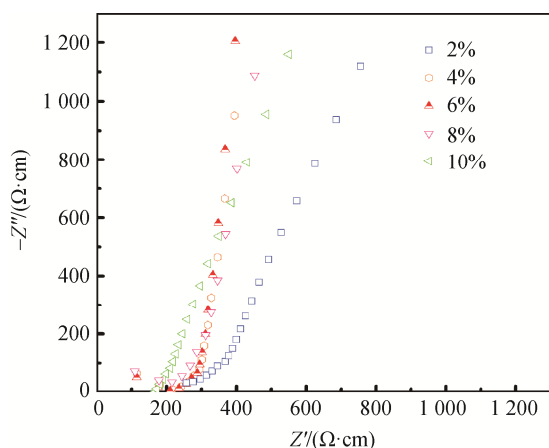


图8 以不同含量LiOH为助烧剂制备的Ta-LLZO陶瓷的阻抗谱

Fig. 8 Impedance spectra of Ta-LLZO ceramics sintered with different LiOH sintering additive contents

3 结论

采用固相法制备了Ta-LLZO陶瓷, 研究发现, 以LiOH为锂源可促进立方相Ta-LLZO的生成。以LiOH为助烧剂, 有效地提高了陶瓷的致密性, 在1200℃烧结5h可获得致密的立方相Ta-LLZO陶瓷。当助烧剂的添加量为6%时, 陶瓷的离子电导率可达 $6.23 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 继续提高助烧剂的添加量, 离子电导率反而降低, 这是因为玻璃相增多, 不利于锂离子的传输。

参考文献:

- [1] MURUGAN R, THANGADURAI V, WEPPNER W, Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(41): 7778–7781.
- [2] MA C, CHENG Y Q, YIN K B, et al. Interfacial stability of Li metal solid electrolyte elucidated *via* in situ electron microscopy[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(11): 7030–7036.
- [3] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(1): 21–34.
CHEN Long, CHI Shangsen, DONG Yuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(1): 21–34.
- [4] AWAKA J, KIJIMA N, HAYAKAWA H, et al. Synthesis and structure analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with the garnet-related type structure[J]. *J Solid State Chem*, 2009, 182(8): 2046–2052.
- [5] GEIGER C A, ALEKSEEV E, 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]. *Inorg Chem*, 2011, 50(3): 1089–1097.
- [6] RANGASAMY E, WOLFENSTINE J, SAKAMOTO J, The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2012, 206: 28–32.
- [7] WOLFENSTINE J, RATCHFORD J, RANGASAMY E, et al. Synthesis and high Li-ion conductivity of Ga-stabilized cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 134 (2–3): 571–575.

- [8] WAGNER R, REDHAMMER G J, RETTENWANDER D, et al. Fast Li-ion-conducting garnet-related $\text{Li}_{7-3x}\text{Fe}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with uncommon I43d structure[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(16): 5943–5951.
- [9] HUANG M, SHOJI M, SHEN Y, et al. Preparation and electrochemical properties of Zr-site substituted $\text{Li}_7\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_{12}$ (M=Ta, Nb) solid electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2014, 261: 206–211.
- [10] IMAGAWA H, OHTA S, KIHARA Y, et al. Garnet-type $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ synthesized by coprecipitation method and its lithium ion conductivity[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 609–612.
- [11] PERCIVAL J, APPERLEY D, SLATER P R, Synthesis and structural characterisation of the Li ion conducting garnet-related systems, $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (A=Ca, Sr)[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 1693–1696.
- [12] 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.
- [13] ALLEN J L, WOLFENSTINE J, RANGASAMY E, et al. Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *J Power Sources*, 2012, 206: 315–319.
- [14] KIM Y, YOO A, SCHMIDT R, et al. Electrochemical stability of $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{12}$ (M=Nb or Ta) against metallic lithium[J]. *Front Energy Res*, 2016, 4: 20.
- [15] HUANG X, SU J M, SONG Z, et al. Synthesis of Ga-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte with high Li^+ ion conductivity[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(2): 2123–2130.
- [16] ZHANG S S, ZHAO H L, WANG J, et al. Enhanced densification and ionic conductivity of Li-garnet electrolyte: Efficient Li_2CO_3 elimination and fast grain-boundary transport construction[J]. *Chem Eng J*, 2020, 393: 124797.
- [17] HUANG M, LIU T, DENG Y F, et al. Effect of sintering temperature on structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-0.5x}$ ($x=0.5-0.7$) ceramics[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 204: 41–45.
- [18] YI M Y, LIU T, WANG X N, et al. High densification and Li-ion conductivity of Al-free $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ garnet solid electrolyte prepared by using ultrafine powders[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(1): 786–792.
- [19] MISHRA M, HSU C W, RATH P C, et al. Ga-doped lithium lanthanum zirconium oxide electrolyte for solid-state Li batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 353: 136536.
- [20] HUANG X, LU Y, SONG Z, et al. Preparation of dense Ta-LLZO/MgO composite Li-ion solid electrolyte: Sintering, microstructure, performance and the role of MgO[J]. *J Energy Chem*, 2019, 39: 8–16.
- [21] 黄冕, 杜蒙·亚历山大, 沈洋, 等. 锂含量与烧结时间对固体电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 电导率的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(8): 1042–1045.
HUANG Mian, Dumon ALEXNDRE, SHEN Yang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(8): 1042–1045.
- [22] KOTOBUKI M, KANAMURA K, SATO Y, et al. Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using Al_2O_3 -added $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2011, 196 (SI 18): 7750–7754.
- [23] SHIN R H, SON S I, HAN Y S, et al. Sintering behavior of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ - Li_3BO_3 composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2017, 301: 10–14.
- [24] THOMPSON T, WOLFENSTINE J, ALLEN J L, et al. Tetragonal vs. cubic phase stability in Al-free Ta doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(33): 13431–13436.