

应用于全固态锂电池的石榴石型氧化物固体电解质面临的挑战及应对策略

马晓君, 赵 宁, 郭向欣

(青岛大学物理科学学院, 山东 青岛 266071)

摘 要: 石榴石型固体电解质作为当今最具应用前景的固体电解质之一, 因其高离子电导、宽电化学窗口、对锂稳定等优点受到广泛关注。当前, 表面稳定性、锂枝晶刺穿以及成本控制是限制石榴石型固体电解质产业化的关键问题。本文将从石榴石型氧化物固体电解质($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO)的晶体结构和离子传导机理出发, 探讨碳酸锂/氢氧化锂等表面钝化层的形成机理及去除策略。针对 LLZO 固体电解质的锂枝晶贯穿问题, 从陶瓷片体相与界面离子传输角度探讨解决方案。最后, 从产业化的角度, 分析石榴石型固体电解质的低成本研发策略, 以期为行业发展提供参考。

关键词: 石榴石型固体电解质; 固态电池; 应对策略; 产业化

中图分类号: O646; TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1672-13

网络出版时间: 2025-05-19



全固态电池作为下一代高能量密度和安全性兼备的储能技术, 近年来在学术研究和产业界受到广泛关注^[1-4]。全球范围内, 包括欧盟、日本和美国在内的主要经济体已将全固态电池列为关键战略技术领域, 中国也在《“十四五”新型储能发展实施方案》中明确提出推进全固态电池的技术攻关和产业化布局, 全固态电池的产业化进程已成为技术竞争和能源转型的战略制高点^[5-8]。

当前的全固态电池产业化发展面临诸多挑战, 固体电解质材料、结构及与其相匹配的正负极材料和结构都需要进一步调整^[9-10]。尤其是需要开发一种综合性能优异的固体电解质材料。按照化学组成分类, 固体电解质可分为氧化物^[11-12]、硫化物^[13-14]、卤化物^[15-16]、聚合物^[17-18]及复合电解质^[19-21]。硫化物与卤化物存在的共性问题为空气稳定性差, 不能暴露在湿空气中, 严重阻碍了其产业化进程^[22-24]。聚合物电解质是由聚合物基体和锂盐混合而成, 室温离子电导率偏低, 热稳定性差^[25-27]。复合电解质

尽管兼具相对高离子导电性、稳定性以及优异的柔韧性, 但陶瓷颗粒很难均匀分散在聚合物中, 难以形成连续的离子传输网络^[4,28-30]。氧化物中 NASICON 型与钙钛矿型结构固体电解质由于体相中 Ti^{4+} 的存在, 在与锂金属接触时会被还原为 Ti^{3+} , 导致电解质结构破坏、离子电导率降低、电子电导率增加进而导致电池发生内短路^[31-33]。石榴石型固体电解质的室温离子电导率约 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 且具有良好的机械性能, 可以在一定程度上抵御锂枝晶的刺穿^[34-36]。固体电解质综合性能的对比图如图 1 所示。

石榴石型固体电解质的产业化也面临一些挑战。首先, 石榴石电解质表面碱性导致在空气中存放会生成碳酸锂等惰性层, 使其与聚偏氟乙烯(PVDF)等聚合物复合时, 聚合物脱氢氟化, 导致聚合物发生絮凝^[40]。其次, 石榴石氧化物固体电解质材料在与锂金属接触时, 难以抵御界面处锂枝晶的生长。电解质-锂金属结合不良导致界面电场不均匀, 带来的局部大电流

收稿日期: 2025-01-02。 修订日期: 2025-02-08。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB2503900); 国家自然科学基金(52372203 和 12474171)。

第一作者: 马晓君(1999), 女, 硕士研究生。

通信作者: 赵 宁(1988), 男, 博士, 教授。

郭向欣(1973), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-02. Revised date: 2025-02-08.

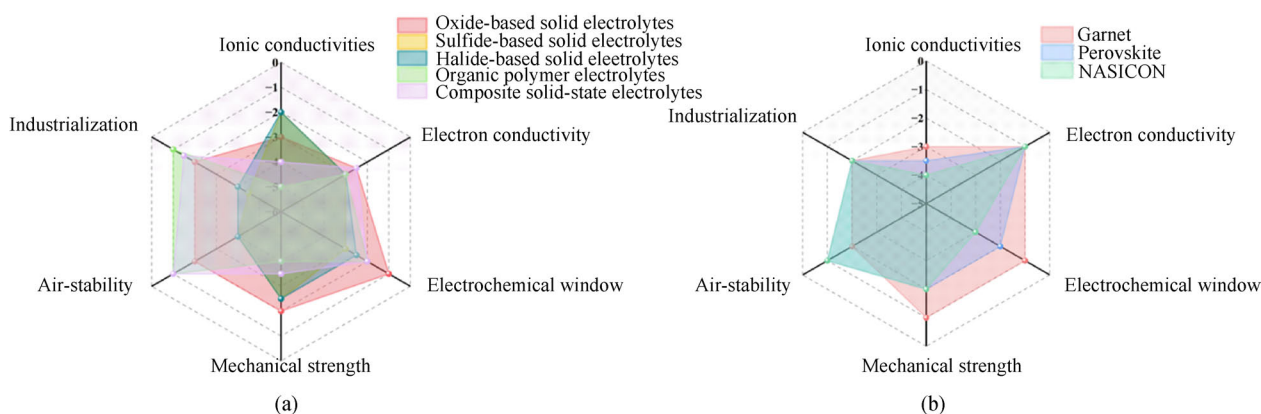
First author: MA Xiaojun (1999-), female, Master candidate.

E-mail: 15552600076@163.com

Correspondent author: ZHAO Ning(1988-), male, Ph.D., Professor.

GUO Xiangxin(1973-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: n.zhao@qdu.edu.cn; xxguo@qdu.edu.cn

图 1 固体电解质综合性能的对比图^[37-39]Fig. 1 Visual map of comprehensive properties of solid electrolytes^[37-39]

使得锂金属不均匀沉积, 进而导致锂枝晶生长贯穿电解质, 引发电池短路问题^[41-42]。最后, 材料的量产过程需要研发低成本制备方法。 $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{T}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 拥有高于 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率, 但是原材料五氧化二钽的价格昂贵, 这就使得电解质粉体成本价格过高^[43]。因此, 大规模生产低成本石榴石氧化物固体电解质粉体面临挑战。

本文将从石榴石型氧化物固体电解质的晶体结构及离子传输机制出发, 聚焦表面碱性、界面枝晶、低成本研发 3 个方面, 重点阐述解决策略, 力图为石榴石氧化物固体电解质的量产指明方向。

1 石榴石型氧化物固体电解质离子传导机制

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 作为石榴石型氧化物固体电解质的代表, 自 2007 年被 Murugan 等^[44]报道以来, 引起人们的广泛关注。该材料在室温下离子电导

率为 $2.44 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 经过研究人员对其性能的不断改善后, 其离子电导率已提升至约 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[45-47]。此外, LLZO 展现出 0 ~ 5 V 的宽电化学窗口以及对锂金属的高化学稳定性, 使其成为在固体电池领域面向实际应用中最具潜力的电解质之一^[48]。

LLZO 基固体电解质存在四方和立方两种晶型结构^[49]。石榴石型骨架结构由十二面体 LaO_8 和八面体 ZrO_6 组成^[50]。对于四方相晶型结构, 该结构仅相对立方相石榴石型骨架结构略有畸变, 但仍保持了石榴石型骨架的基本特征。

图 2 为 LLZO 的 2 种晶体结构图。其中, 图 2a 为四方石榴石结构, 其晶胞参数为 $a=13.134(4) \text{ \AA}$ 和 $c=12.663(8) \text{ \AA}$, 晶胞轴比 c/a 为 0.964 1^[51]。在四方结构中, Li 原子占据 3 种晶体学位置, Li1 原子占据四面体 8a 位, Li2 和 Li3 原子则分别占据八面体的 16f 和 32g 位置。这与立方相石榴石型锂离子导体中 Li 原子的分布存在显著差异^[52]。图 2b 为立

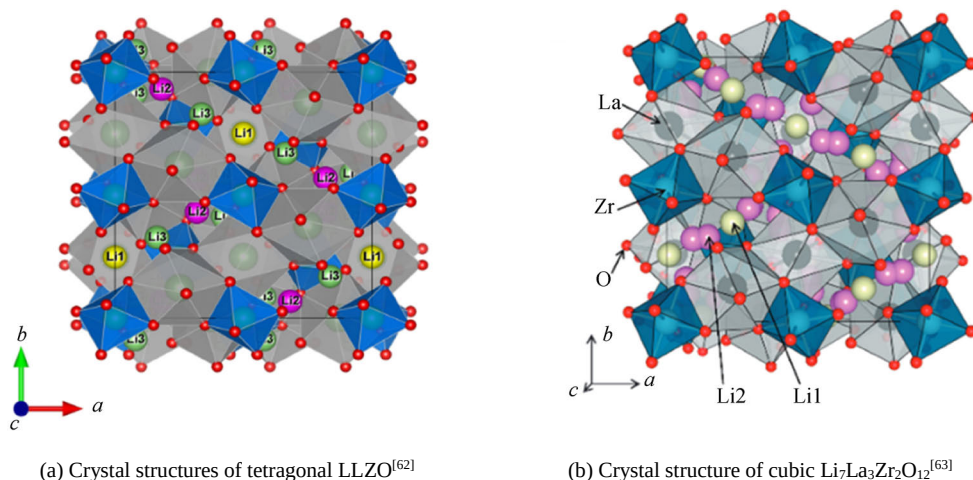


图 2 LLZO 的 2 种晶体结构

Fig. 2 Two crystal structures of LLZO

方石榴石结构, 其晶格常数 $a=12.96\text{ Å}$, 属 $Ia\bar{3}d$ 空间群。在立方石榴石的骨架结构空隙中, Li 原子占据 2 种晶体学位置。由图 1b 可见, Li1 原子位于四面体 24d 位, 而 Li2 原子则位于扭曲的八面体 96h 位。在理想的石榴石结构中, Li2 位点通常是空缺的。然而, 在实体的锂离子导体中, Li2 原子在锂分布中的无序占据扭曲八面体的 2 个等效位置, 其局部配位环境近似于四配位的 LiO_4 。这种 Li 原子在 Li2 位的无序和部分占位被认为是实现锂离子传导的关键因素^[53]。

石榴石型结构导电机理主要与锂离子在体相中的迁移有关。首先是锂离子空位导电机理起主要作用, 立方石榴石因 Li 原子在 Li2 位点的高度无序性有着更高的离子电导率。 LaO_8 十二面体和 ZrO_6 八面体组成三维网络框架的共享顶点形成了一种开放的三维通道系统, 允许锂离子在其中移动^[54–55]。另外在立方 LLZO 中, 锂离子主要通过八面体位点间进行迁移, 这是主要的迁移路径^[56]。这种导电机理的具体过程是锂离子在电场作用下, 从一个平衡位置跃迁到邻近的空位, 这个过程涉及能量的吸收和释放。在某些情况下, 锂离子的迁移可能需要多个锂离子的协同运动, 以维持电中性。值得注意的是, LLZO 中的锂离子位点无序性增加了位形熵, 有助于提高锂离子的迁移率^[57]。并且随着锂离子浓度的增高, 可供迁移的锂离子数量越多, 导电性越好^[58]。

综上所述, 锂离子在立方 LLZO 为三维传导机制, 在四方相中为二维传导机制, 四方相离子迁移瓶颈尺寸较小, 因此立方相 LLZO 离子电导率更高。在未掺杂任何元素时, LLZO 在 800 °C 即可获得四方相, 且稳定存在。随着温度提高到 1200 °C , 四方相开始向立方相发生转变。然而立方 LLZO 在室温下(25 °C)的空气中难以稳定存在, 因其表面富锂, 与氢离子发生质子交换后结合空气中的二氧化碳易生成碳酸锂, 锂损失又使得材料向四方相转变。为了稳定离子电导率较高的立方 LLZO, 研究人员通常采用在 Li、La、Zr 等晶格位点进行掺杂, 阳离子取代在维持电荷平衡的同时通过增加 Li 空位浓度来提高离子电导率^[7,59]。此外, 掺杂也会增加框架内的无序使其保持电中性, 从而增强具有高离子电导的立方相的稳定性^[60]。Shilpa Umesh 等^[61]采用 4 元掺杂策略, 通过在 Li 位掺杂 Ga 和 Mg, 在 Zr 位掺杂 Ta 和 Nb, 在 800 °C 条件下使用传统的固相法实现立方相 LLZO 的合成。结果表明, 四元掺杂有助于稳定立方相, 从而提高致密化程度。此外, 四

元掺杂剂在 Li 位和 Zr 位的存在产生了协同效应, 促进了 LLZO 中锂离子的快速传导。除了掺杂之外, 进一步地也可以通过合成方法的优化来得到具有更稳定立方相的石榴石结构。Guo 等^[46]采用了以烧绿石为原料制备具有离子电导率的立方相 LLZTO, 并与传统的固相合成法进行了详细对比。通过控制合成条件, 使 LLZTO 具有更小的晶粒尺寸并且具有相似的离子和电子电导率以及相对密度等。

2 石榴石型固体电解质的关键问题

2.1 石榴石型固体电解质的空气稳定性

尽管石榴石型氧化物固体电解质有着较高离子电导率, 但在空气稳定性方面仍然面临严峻挑战。石榴石型固体电解质的离子传导机制主要是依靠体相中的锂空位进行锂离子跃迁, 因而具有表面富锂性质。从表面能的角度, LLZO 表面富锂的主要原因是 Li 终止的表面具有较低的表面能, 尤其是在高温和还原条件下, Li 离子更容易在表面富集^[64–65]。锂离子在一定程度上易与氧结合成氧化锂, 富集在材料表面。氧化锂容易吸收空气中的水分, 遵循以下反应 $\text{Li}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}=2\text{LiOH}$, 进一步 $2\text{LiOH}+\text{CO}_2=\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}$ ^[66]。有研究提出, 抑制 LLZO 表面氧化锂的形成可以减少表面 Li_2CO_3 的含量, 基于这个假设, Huang 等^[66]比较了 Al-LLZO、Al-LLZTO、Al-LLZNO 3 种电解质随着时间增长, 表面碳酸锂含量的变化, 发现 Al-LLZTO 和 Al-LLZNO 二者的表面碳酸锂生成较为缓慢, 进一步利用第一性原理表征了 3 种材料的分解能, 参考氧化锂的分解产物, 发现 Al-LLZTO 和 Al-LLZNO 的分解能更低, 其热力学稳定性优于 Al-LLZO, 侧面证明通过元素掺杂可以有效改善 LLZO 的空气稳定性, 这与作者原始假设高度吻合。表面碳酸锂层使得电极/电解质界面电阻增大, 严重降低了界面处离子传输效率, 将表面碳酸锂去除, 因而对此研究人员提出了几种措施。

1) 酸蚀/快速热脉冲去除碳酸锂。Huo 等^[67]提出可以利用简单快速酸处理的方法获得表面洁净并亲锂的石榴石固体电解质, 在 30 °C , 界面电阻由 $940\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低到 $26\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 由酸处理之后的 LLZO 陶瓷片所组装的固态电池也表现出优异的循环性能和倍率性能。Vema 等用 X 射线衍射及 X 射线光电能谱技术(XPS)先进表征手段, 探究在各种气体环境下碳酸锂的分解。研究发现在氧气气氛下加热到 500 °C 等够获得无碳酸锂的 LLZO。

2) 转化反应转化碳酸锂为亲锂性高离子电导界

面层。碳酸锂去除之后的石榴石表面仍然是富锂相, 容易再次生成碳酸锂, 表面添加一层空气稳定的屏障后可以有效阻止碳酸锂的生成。Jia 等^[48]通过将多巴胺枝接在 LLZO 表面, 利用氧气作为引发剂引发多巴胺聚合, 形成聚多巴胺, 获得水稳定、空气稳定的无碳酸锂表面, 如图 3a 所示, 由此得到的石榴石颗粒在壳层的保护下可以抵抗长达 20 d 的空气侵蚀。Bi 等^[69]利用 Li_2CO_3 并将其变废为宝, 在不影响离子电导率的前提下转换为空气稳定的壳层。通过熔盐驱动转化反应在石榴石表面构建空气稳定的 Li_3PO_4 锂空气稳定且具有良好的离子电导率, 如图

3b 所示, 在没有降低离子电导率的同时实现了空气稳定。Huo 等^[71]对无碳酸锂复合电解质提出新见解, 在用 600 °C 的高温去除碳酸锂后发现无碳酸锂的石榴石在复合电解质中表现出更优异的聚合物-陶瓷界面传输性能, 并提出锂离子在复合电解质中传输的机理, 研究表明, 无碳酸锂石榴石制备的石榴石基复合电解质表现出锂离子通过 LLZTO 的快速迁移, 在室温下表现出 $2.4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率, 这为高安全性和高能量密度的无锂枝晶的复合固态电解质应用于锂金属电池提供了设计指导。

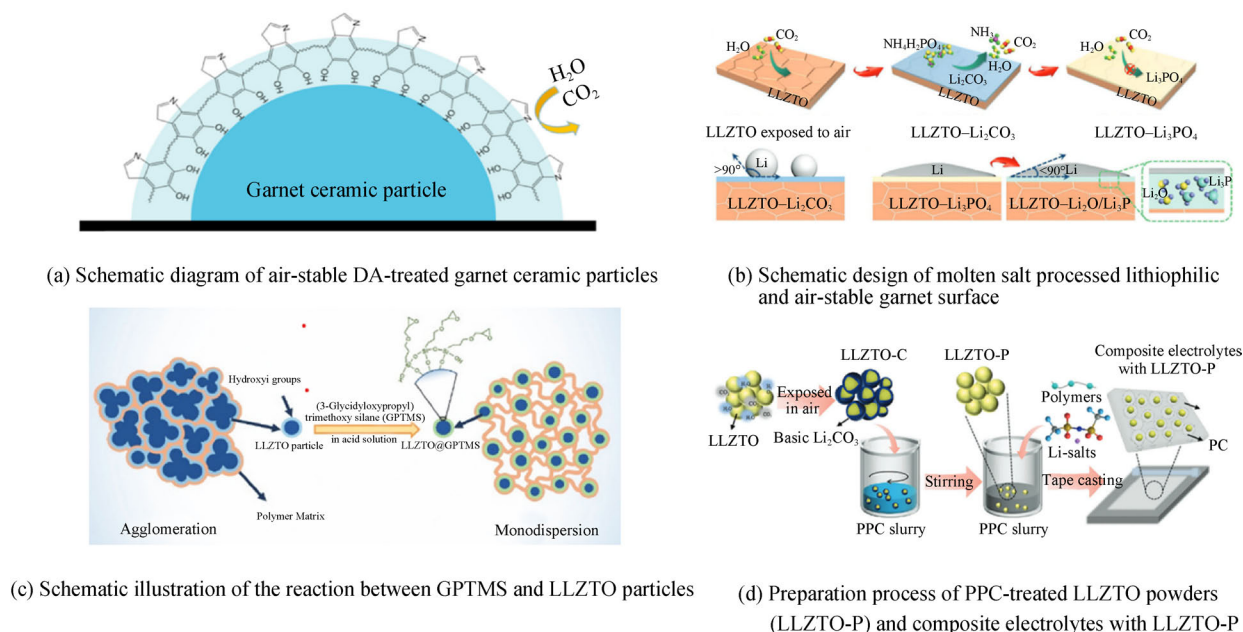


图 3 空气稳定性解决策略^[48,68-70]
Fig. 3 Strategies for improving air stability^[48,68-70]

3) 掺杂/包覆本征上抑制碳酸锂生成。同许多氧化物一样, 表面富含羟基的 LLZTO 有严重疏锂性和亲水性, 并且在水溶液中呈强碱性。表面碱性的存在也严重影响了 LLZTO 在聚合物电解质中的分散, 尤其是纳米 LLZTO。Lv 等^[70]提出利用硅烷偶联剂可以改善纳米 LLZTO 在聚合物电解质中的分散性, 其表面羟基与三甲氧基硅烷分子反应形成共价键, 在颗粒表面形成一层厚度约 5 nm 的 GPTMS 修饰层, 如图 3c 所示。同时这也阻止了空气的进一步侵蚀, 离子电导率高达 $2.31 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。近日, Wang 等^[68]利用碱性 Li_2CO_3 与聚碳酸亚丙酯(PPC)解离成碳酸丙烯酯(PC), 在聚环氧乙烷(PEO)和聚偏氟乙烯(PVDF)基电解质中, 无需对石榴石粉体进行后处理, 一步制备了石榴石和 PC 均匀分布的复合电解质, 如图 3d 所示。形成的 PC 组分进一步降低了 PEO

和 PVDF 的结晶程度, 改善了锂离子在聚合物中的离子传输。

石榴石型氧化物固体电解质在空气稳定性方面存在挑战, 主要因其表面富锂性质易形成氧化锂, 进而生成碳酸锂, 影响离子传输效率。为解决这一问题, 研究人员采取了多种策略: 比较不同石榴石材料表面碳酸锂生成速率, 利用酸处理方法获得亲锂表面, 通过添加聚多巴胺、磷酸锂保护层提高空气稳定性, 以及利用硅烷偶联剂改善纳米 LLZTO 在聚合物电解质中的分散性。这些研究表明, 通过改善石榴石型固体电解质的表面性质和界面结构, 可以有效提高其在空气中的稳定性及在固态电池中的应用性能。

2.2 石榴石型固体电解质锂枝晶贯穿问题

在开发固态电解质的早期, 人们认为陶瓷固态

电解质相较于有机电解液和传统的隔膜具有优异的机械强度，足够抵御锂枝晶的刺穿。但是后来随着研究的深入，逐渐发现在较大的电流密度下 LLZO 石榴石型固体电解质相比于液态电解质更容易生长锂枝晶。锂枝晶生长的主要原因有 3 个。1) 首先，LLZO 基电解质材料被认为是疏锂的，疏锂材料与锂金属接触时显然存在较大的界面阻抗，较差的界面接触便会形成不均匀电场，造成锂金属不均匀沉积，从而沿着晶界和缺陷处生长成为锂枝晶^[72]，电池循环后锂金属在脱嵌锂的过程中锂体积变化也会导致极片与电解质结合不良；2) 其次，电解质本身的低机械强度，裂纹，气孔缺陷会导致锂枝晶沿其生长，锂枝晶生长伴随的裂纹扩展并加速锂枝晶蔓延^[73–74]；3) 最后，枝晶在固态电解质中的生长主要与晶界的局部电子结构变化有关，特别是晶界带隙的减小^[75]。这种带隙减小导致电子漏导，进而引发锂在晶界处的沉积和生长。Liu 等^[75]研究发现，大约一半的 LLZO 晶界的带隙显著减小，通常在 1~3 eV 之间，而体相材料的带隙约为 6 eV。这种带隙的减小使得晶界成为电子泄漏的潜在通道。当电流密度足够大时，晶界的局部电势会降低到 0 V 以下，导致电子在晶界处

流动。这些电子会提前还原 Li^+ ，形成局部的锂金属沉积，而不是在阴极与电子结合。随着这些锂沉积的不断生长和相互连接，最终会导致电池短路。与传统的液态电解质中锂枝晶从锂/电解质界面开始生长不同，固态电解质中的锂沉积可以在晶界内部独立形成。这表明锂枝晶的生长不一定从锂/固态电解质界面开始，而是可以在晶界内部自发形成。

因此，提高固体电解质致密度、降低孔隙率、减少界面缺陷是抑制锂枝晶生长的重要前提，在此基础上尽可能保持电化学循环前后良好的界面接触也是提高固态电池循环性能的重要途径。Ning 等^[56]基于对全固态电池枝晶过程的多尺度多手段表征与原位追踪，提出了新的全固态电池枝晶理论，将全固态电池的枝晶短路过程分为形成和生长 2 个不同的阶段，并分别建立了理论模型，如图 4 所示。研究者可以在 2 个角度进行锂枝晶贯穿的预防。首先，在枝晶形成的过程中，可以通过提高固态电解质的局部断裂强度、降低固态电解质的孔洞缺陷尺寸、及减少孤立的缺陷来预防枝晶的形成；其次，在枝晶的生长过程中，要提高固态电解质的断裂韧性。最后，应考虑外部压力对枝晶扩张的影响。

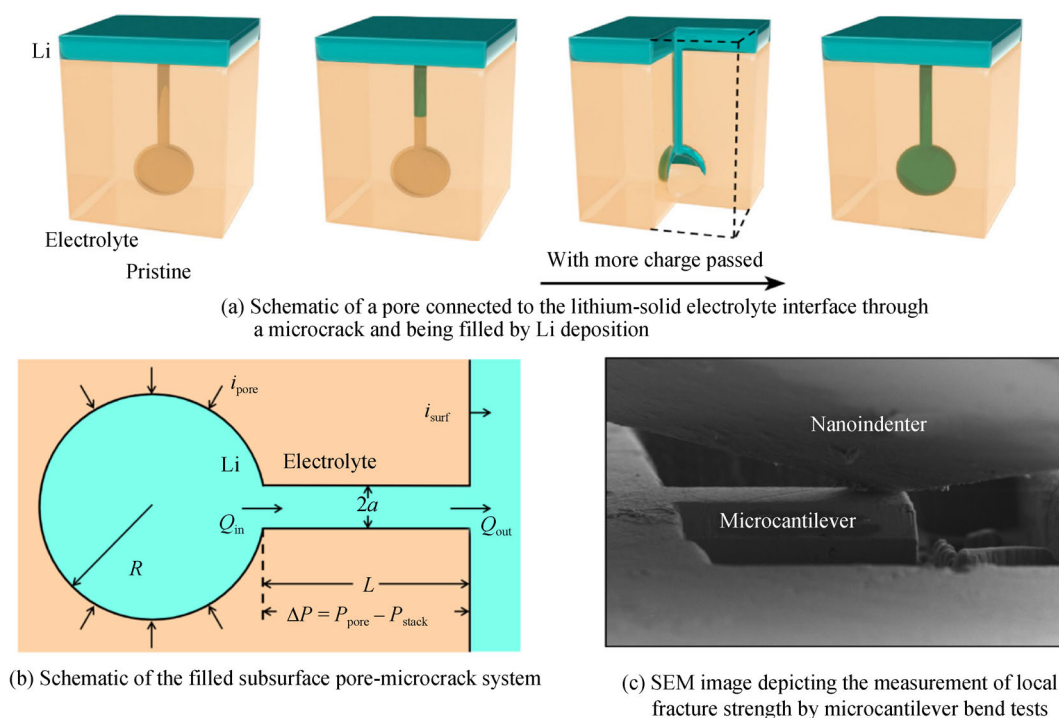


图 4 锂枝晶裂纹扩展过程的示意图^[76]

Fig. 4 Schematic diagram of the lithium dendrite crack initiation process^[76]

进一步地，在锂金属侧构建界面修饰层，也是抵抗锂枝晶贯穿的重要策略。解决该问题的思路可以分为以下 2 类：

1) 在界面处，离子/电子导电混合界面可以有效降低过电位，引导锂金属均匀沉积，在根源上抑制锂枝晶生长。Huo 等^[77]针对锂石榴石与锂金属界面

问题, 合成了人工界面层, 构建了三维离子电子混合导电界面。将 Cu_3N 薄膜与熔融状态下的 Li 反应, 原位生成富含 Cu 颗粒的 Li_3N 层。研究认为离子/电子导电混合界面有利于抑制锂枝晶生长, 其中电子导电纳米 Cu 颗粒嵌入在氮化锂离子导电网络中, 内置的电子路径可以引导更均匀的锂沉积。改性前 LLZTO 可观察到沿陶瓷晶界贯通的锂金属, 而具有混合电导界面的 LLZTO 在 $0.5\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下稳定循环 400 圈。Gao 等^[78]进行了 Li 金属成核和生长的理论研究, 表明锂金属贯穿陶瓷电解质的 2 个要素: 一是在电场中的局部过电势; 二是带电电荷具有的电子导电性。枝晶优先沿着连通缺陷扩展, 而本征缺陷很难被完全消除。因此, 控制过电位应该是抑制枝晶的更可行的方法。在 Li 和 LLZO 之间引入 Ti 掺杂的 $\text{Li}_{56}\text{La}_{24}\text{Zr}_{15}\text{TiO}_{96}$ (T-LLZO) 中间层原位形成的混合电子-离子传导界面相, 有效地缓解了过电位, 从而在理论上抑制了锂枝晶。类似地, Bi 等^[79]在 LLZTO 与 Li 负极之间引入 BiOCl , 在界面层原位构建 $\text{Li}_3\text{Bi}@\text{Li}_3\text{OCl}$ 复合中间层抑制锂枝晶生长, 内部电子导电的 Li_3Bi 纳米颗粒均匀化了界面电位分布, 而外部离子导电的 Li_3OCl 基质具有 5.06 eV 的带隙, 阻碍了电子的传输。基于这种协同效应, 所得的锂对称电池显示出 $1.1\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高临界电流密度, 以及在 $0.5\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下 1000 h 的超长循环寿命。

2) 锂离子在 LLZTO 电解质中不均匀传输, 锂离子便会在现有缺陷和空隙中积累, 锂离子与电子结合时便会形成金属锂, 进而生长成为锂枝晶。电子绝缘离子导电界面也可以诱导锂金属的均匀沉积。Huo 等^[80]在进一步研究并构建了一种柔性电子绝缘高离子导通中间层进一步解决锂枝晶在 LLZO 陶瓷电解质中的生长。界面处利用聚丙烯酸聚合物在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 与熔融锂发生反应, 形成嵌锂聚合物, 这种材料与金属锂有良好的界面浸润性, 降低了界面电阻。此外, 这种嵌锂聚合物还可以缓解锂金属负极因体积变化产生的界面应力, 因此, 更能够保持良好的界面接触。Ji 等^[81]将 LLZTO 表面的 Li_2CO_3 完全转化为含有高离子电导率的 LiCF_3SO_3 和低电子电导率的 LiF (约为 $10^{-10}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 的表面改性层, 提高电解质亲锂性和降低界面阻抗。最终理论模拟结果与实验表征均证实含有 LiCF_3SO_3 和 LiF 的 TfOH 改性层可以显著改善 LLZTO 与锂金属之间的界面接触, 从而改善界面润湿性, 这有效降低了界面阻抗, 促进了锂离子的高效传输。同时, 电子绝缘的

LiF 可以抑制锂枝晶的生长, 有利于提高界面稳定性和延长电池循环寿命。

综上所述, 固态电解质在抵御锂枝晶生长方面存在一定的挑战。尽管 LLZO 石榴石型固体电解质被认为具有疏锂性, 但在实际应用中, 其界面问题导致的锂枝晶生长仍是一个难题。为解决这一问题, 研究人员采取了多种策略: 提高电解质致密度、降低孔隙率、减少界面缺陷, 以及构建具有离子/电子混合导电界面或者电子绝缘高离子电导界面层, 从根源上抑制锂枝晶生长。

2.3 低成本石榴石型固体电解质研发进展

研究人员通过元素掺杂来的方法已经可以将石榴石氧化物固体电解质稳定在立方相, 目前离子电导率最高的石榴石固体电解质可达 $2.06\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 但是对应掺杂元素价格偏高, 表 1 为不同掺杂元素的价格以及对应的离子电导率。另外, 锂石榴石从四方相转变为立方相的温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 能耗高, 耗时长, 这增加了工业生产成本^[46]。研究人员致力于开发低能耗, 快速烧结的低成本烧结技术。Balaish 等^[82]系统讨论了固态电池(solid-state battery, SSB)制备的研究现状以及其成本因素, 并从厚陶瓷和薄陶瓷的性能参数方面比较了 SSB 氧化物电解质材料和加工选择。作者认为, 对于未来的 SSB 设计来说, 除了电化学窗口以及离子电导率, 还需要关注氧化物固态电解质(包括锂磷氧氮(LiPON)、钠超离子导体、钙钛矿和石榴石结构)的热加工成本和物相稳定成本, 如图 5 所示。最终过渡到固态电解质膜厚度接近锂离子电池隔膜厚度, 从而为低温陶瓷制备和潜在的成本降低提供机会。因此, 石榴石型固体电解质的成本控制包括原材、烧结工艺能耗、环境控制等多方面。以此组装电池后相对应的电芯性能也属于潜在成本。

1) 在成本控制上, 元素的选择尤为重要。Ma 等^[43]利用低成本的氧化铝作为原料进行掺杂, 通过简单的后掺法优化了 Al 掺杂 LLZO 的制备工艺, 所制备的 LLZO- Al 在室温下显示出 $5.331\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高锂离子电导率和 0.25 eV 的活化能。Sun 等^[83]利用 Ca 元素的低熔点, 并配和高价元素 W 进行双掺杂, 研究表明, Ca^{2+} 在 La^{3+} 位和 W^{6+} 在 Zr^{4+} 位的部分取代可以有效地稳定立方相, 同时降低合成过程中的吸热焓, 在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 12 h 即可获得立方石榴石陶瓷片。此外, Ca - W 双取代通过增加 Li^+ 在 96h 位点的占位来调节局部 Li^+ 骨架, 这可以显著降低 Li^+ 迁移势垒, 从而使离子电导率提高 2 个数量

表 1 LLZO 常见掺杂元素及对应离子电导率和价格

Table 1 Common doping elements of LLZO and their corresponding ion conductivity and prices

Material	Doped elements	Raw materials	Price (RMB/100g)	Ionic conductivity $\times 10^4 / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	Reference
LGLZNO	Nb	Nb_2O_5	162.90	92.8	[85]
	Ga	Ga_2O_3	899.90		
LLZCWO	W	WO_3	126.90	5.74	[83]
	Ca	CaO	11.98		
LALZTO	Al	Al_2O_3	61.90	1.51	[86]
	Ti	TiO_2	15.58		
LLZTO	Ta	Ta_2O_5	549.90	11	[79]
LLZNO	Nb	Nb_2O_5	162.90	7.00	[45]
LGLZO	Ga	Ga_2O_3	899.90	20.6	[47]

Taking aladdin 99% as an example.

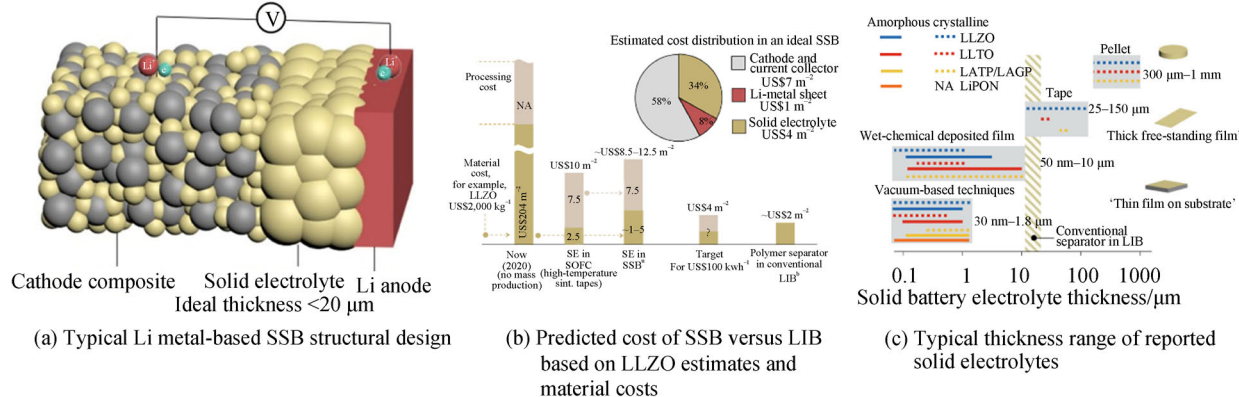


图 5 以锂金属为基础的 SSB 的成本及其设计考虑 [82]

Fig. 5 Cost of lithium metal-based SSBs and their design considerations [82]

级，为低能耗低成本生产石榴石材料提供解决策略。2)在烧结工艺能耗方面，利用先进烧结技术缩短烧结时间是降低能耗的重要途径。例如，Chen 等^[84]使用炭黑作为媒介，利用微波快速烧结技术，仅在 25 s 内即可获得立方相石榴石型电解质粉体。此外，这种快速烧结工艺能够有效降低 Li 元素在烧结过程中的挥发，这也潜在降低了原材料的成本。通过掺杂元素的选择和烧结工艺的改进都能够在一定程度上降低立方石榴石的成本，这使其在商用高能固态锂金属电池中具有广阔的应用前景。3)在环境控制上，使用更环保的材料、优化生产流程以减少废弃物产生、采用高效的污染物处理技术等，可以降低环境控制成本。4)在电芯性能方面，通过提高电芯的一致性和稳定性、延长其循环寿命、优化电芯结构设计等方式，可以降低因性能不佳带来运行和维护成本的增加。

3 石榴石型固体电解质的应用现状

在当前已装车量产的锂电池中，使用高镍三元与硅碳负极匹配时，使用有机电解液作为电解质仍然是锂电池头部企业如宁德时代、比亚迪等的主要选择。目前，麒麟电池所使用电芯能量密度高

达 $330 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，装车后的电池系统仍然有 $255 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的能量密度。但传统的液态锂电池热稳定性差，存在电解液泄露，易燃等风险，并且有机电解液在电化学循环过程中不断被消耗，各种添加剂的存在会产生复杂的副反应使电池内部产气或者电解质/负极界面(SEI)膜增厚，具有不可燃特性的固态电解质代替有机电解液成为最具有前景的策略之一。而且在 2024 年 2 月，国家对锂电池行业规范进行了进一步调整，增加了对固态电池的要求。固态电池固然有优势，但仍然有技术性方面的难题亟待攻克。美国 QuantumScape 在固态电池结构设计中取消传统负极材料层，以兼具隔膜/负极作用的固态陶瓷电解质取代电解液，充电时集流器将沉积锂离子形成锂金属负极，提升体积、能量密度，而固态电解质满足高导电性的同时可抗枝晶，防止内部短路。该公司开发双重固态电解质材料体系，并以 LLZO 石榴石型氧化物体系为主要产品。

表 2 为目前使用氧化物路线布局固态电池的部分企业。由表 2 可以看出，目前石榴石型氧化物固体电解质可以应用于固态电池。总之，石榴石型固体电解质在锂电池中主要应用于隔膜复合、正极掺混、负极掺混等 3 个方面。

表 2 氧化物路线固态电解质企业布局
Table 2 Layout of oxide route solid electrolyte companies

Corporation	Main business	System	Capacity layout
Qingtao (Kunshan) Energy Development Group Co., LTD.	Solid-State Batteries	LATP/LLTO/LLZO	Production capacity exceeds 1300 tons (LLZO exceeds 3000 tons, LLTO exceeds 1000 tons).
Ganfeng Lithium	Lithium products and processing batteries	LATP/LLZO/NASI CON	Various types of oxide solid electrolytes with production capacity exceeding 100 tons.
Liyang Tianmu Pilot Battery Material Technology Co., LTD.	Solid electrolyte materials, silicon-based anode	LATP	Production capacity reaches 3000 tons (solid powder materials).
LionGo New Energy Co., LTD.	Solid electrolyte materials	LATP/LLZO/NASI CON	Solid electrolyte powder production capacity reaches 7000 tons.
XTC New Energy Materials (Xiamen) Co., LTD.	Positive electrode materials, solid electrolytes		
Ronggu New Materials Technology (Shaoxing) Co., LTD.	Solid electrolyte materials	LATP/LLZO/NASI CON	LLZO production capacity 100 tons.
Yibin Nanmu Nano Technology Co., LTD.	Solid electrolyte materials	LATP/LLZO/NASI CON	
Shanghai EMPEROR of Cleaning Hi-Tech Co., LTD.	Water treatment	LLZTO	Planned investment in a production line exceeding ten tons.
Quantumscape	Solid-State Batteries	LLZO/LGPS	

在柔性复合电解质膜领域, Zhai 等^[87]借助二维氟化石墨烯构筑稳定电解质/负极界面(SEI)和正极/电解质界面(CEI),使柔性膜兼顾金属锂界面接触和高压正极稳定,均匀分散的氟化石墨烯诱导了独特的晶粒细化效应,在不过度增加聚合物电解质厚度的情况下有效地提高了机械性能。聚合物晶粒尺寸的显著减小有助于增强界面锂离子稳定传输并均匀锂离子通量,从而提高锂离子电导率。氟化石墨烯参与构建的人工界面,有效阻止了锂金属负极与溶剂化分子之间的副反应,可在 Li / Li 对称电池中实现长时间的锂沉积/剥离,并在 1.0 C 下实现 Li/NCM 全电池的循环,平均库伦效率高达 99.5%。Zhang 等^[88]首次开发了一种可以通过纤维方向和各向异性来精确控制纤维素薄膜的厚度的纤维素分层模板,其制备示意图如图 6 所示。利用这种模板可以制备具有垂直通道的 LLZO 陶瓷电解质基体,在基体中填充聚合物(PEO)将其纳入 LLZO 结构中,制备得到柔性复合固态电解质(CSEs),并表现出优异的力学强度、高离子电导率($2.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)以及与锂负极优良的界面兼容性。以该 CSEs 组装的 LiFePO₄/Li 全电池在 200 圈循环后仍能达到 172.3 mA·h·g⁻¹ 的放电容量,库伦效率超过 99%,容量保持率为 93.1%。

在正极掺混研究方面, Bunyanidhi 等^[89]通过一步法无溶剂机械熔融工艺成功制备了 LLZO-NMC811。扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)技术证实, LLZO-NMC811 界面处形成 LaNiO₃, Ni-La 存在化学相互作用。LLZO 与 LaNiO₃ 界面表现出协

同效应,提供了锂离子扩散通道,并在高压下保护富 Ni 表面免于与电解质产生副反应。原位 XRD 证实, LLZO 可以调节 NMC 颗粒表面的 Li 浓度梯度,提高了 NMC 倍率性能。基于 NMC-LLZO 的 18650 电池可以循环 500 圈以上,在 1 C 倍率下容量保持率为 84%。此外, NMC-LLZO 电池可在高达 7.5 C 的倍率下。

在负极掺混方面, LLZO 主要作用是提高电池的离子导电性和电化学性能, LLZO 是一种高离子电导率的固体电解质,能够在负极中形成连续的离子传导路径,从而促进锂离子的迁移。Oh 等^[90]通过纤维素模板法制备的互连型 LLZO 颗粒具有更高的离子导电性($0.85 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比传统的球形 LLZO 颗粒($0.74 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), 互连型 LLZO 在负极中的分散性更好,能够形成三维的离子传导网络,显著提高了锂离子的传导效率。此外, LLZO 的掺入可以优化负极的微观结构,减少电极内部的空隙,从而提高电极的致密性。这种优化的微观结构有助于提高电池的循环稳定性。结果表明,使用互连型 LLZO 的复合负极(ILCE)在 50 次循环后,容量保持率为 93.1%,而引入球形 LLZO 的复合负极(CLCE)的容量保持率仅为 85.7%。这表明互连型 LLZO 能够更好地维持电极的结构稳定性,减少循环过程中的容量衰减。

目前 LLZO 氧化物固体电解质已经有量产案例。融固新材已经掌握关键技术包括高性能固体电解质粉体的制备、离子导电电解质膜材料的设计以及固态锂二次电池组装等。在固态锂电池关键

材料研发方面积累了一系列成功经验, 针对氧化物固体电解质开展一系列的新产品研发和推广工作。特有的产品主要包括氧化物固体电解质粉体材料、电解质膜和固态锂二次电池。公司致力于在新型固体电解质材料与固态储能技术等方面取得革命性突破。清陶能源也已突破 LLZO 固体电解质的生产技术, 并可以通过高速分散、流延成

型等方式, 制备含氧化物颗粒在聚合物骨架上均匀分散的复合电解质膜, 拥有粉体、浆料、电解质涂覆等完整工序, 率先实现了半固态电池的量产。清陶已于 2019 年建成第一代固态锂电池研发生产中试线, 2021 年 12 月举行首批搭载固液混合锂电池的东风 E70 电动汽车试车仪式(实测续航 426 公里)。

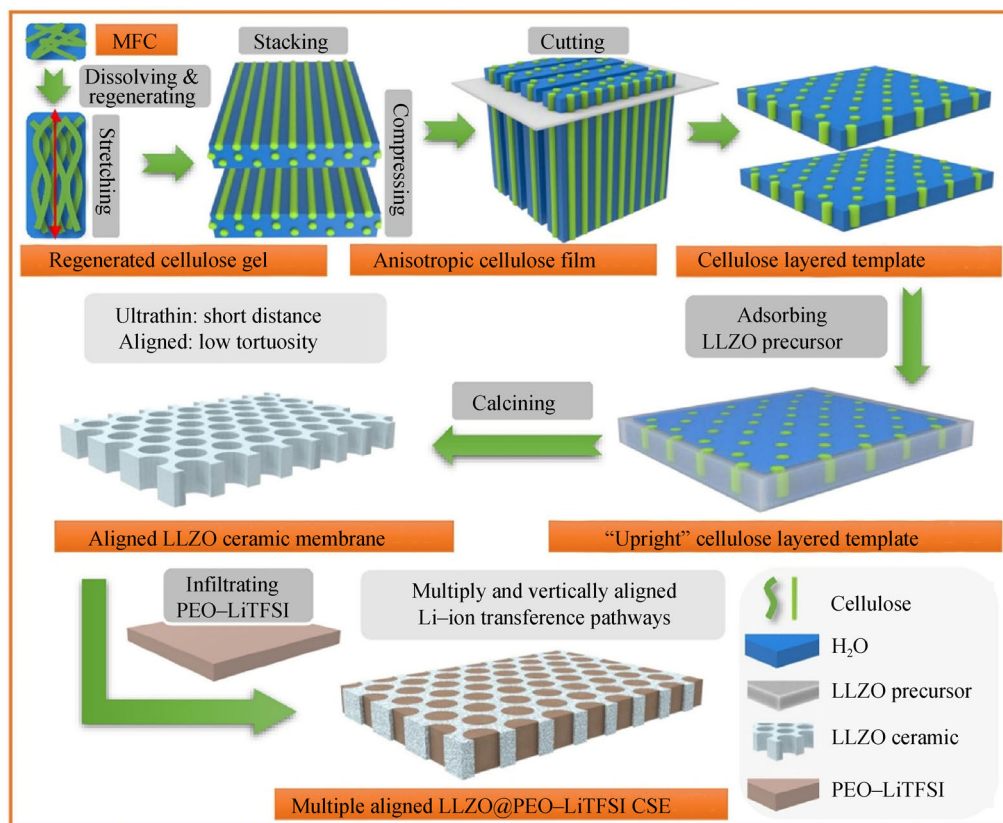


图 6 具有垂直通道的陶瓷电解质制备示意图^[88]

Fig. 6 Schematic diagram of ceramic electrolyte preparation with vertical channels^[88]

4 总结与展望

石榴石型氧化物固体电解质因其高离子电导率、宽电化学窗口在固态电池中应用前景广阔。然而, 实现规模化生产依然面临严峻挑战: 1) 差的空气稳定性导致表面形成碳酸锂; 2) 难以抵御负极界面处锂枝晶生长; 3) 材料加工成本需要优化。上述问题均制约石榴石型全固态电池的应用, 未来石榴石氧化物固体电解质材料开发应当聚焦以下问题。

1) 一方面, 表面碱性以及碳酸锂形成的机理需要用先进的手段表征; 另一方面, 要控制锂元素在材料合成前的添加, 尽管过量锂可以补充升温过程中的锂损失, 但易表面富锂, 因而在烧结补锂与表面残锂间寻求平衡点。此外, 碳酸锂的生成是一个

动态过程, 仅将碳酸锂去除不能彻底解决这一问题, 需要将碳酸锂转化为一层既传导锂离子又空气稳定的保护屏障。

2) LLZO/Li 界面处抵御锂枝晶的生长目前已有众多报道。主要集中于合成人工 SEI 膜或添加缓冲层, 这种缓冲层能够均匀电场分布, 使锂金属均匀沉积在界面处。此外, 制备高致密度, 晶界完全融合和无孔隙的 LLZO 是缓解锂枝晶生长的重要途径。

3) 石榴石型氧化物固体电解质在材料方面选用含 Li 的高纯碳酸锂、氢氧化锂或者硝酸锂作为锂源, 价格高昂; 为提高离子电导率, 多采用稀有元素掺杂以获得不同功能属性的石榴石氧化物固体电解质, 这使得原材料成本进一步增加。目前国内外研究者都在积极开发低成本元素掺杂的 LLZO, 包

括 Si、Fe、Ca、W 等元素，这些元素在一定程度上有降低成本的潜力。此外开发低能耗的烧结工艺也是一个重要途径，通过添加助烧剂缩短烧结时间，从而节约加工成本。

石榴石型固体电解质产业化应继续关注上述问题，随着材料科学和电池技术的不断发展，全固态电池在高能量密度、长寿命以及安全性等方面展现出巨大潜力，未来有望持续推动能源存储领域的技术革新。

参考文献:

- [1] CHEN Y, WEN K H, CHEN T H, et al. Recent progress in all-solid-state lithium batteries: The emerging strategies for advanced electrolytes and their interfaces[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 401–433.
- [2] 赵宁, 穆爽, 郭向欣. 石榴石型固态锂电池中的物理问题[J]. *物理学报*, 2020, 69(22): 187–204.
ZHAO Ning, MU Shuang, GUO Xiangxin. *Acta Phys Sin*, 2020, 69(22): 187–204.
- [3] 张念, 任国玺, 章辉, 等. 石榴石型固态电解质表界面问题及优化的研究进展[J]. *物理学报*, 2020, 69(22): 224–233.
ZHANG Nian, REN Guoxi, ZHANG Hui, et al. *Acta Phys Sin*, 2020, 69(22): 224–233.
- [4] HU L, REN Y L, WANG C W, et al. Fusion bonding technique for solvent-free fabrication of all-solid-state battery with ultrathin sulfide electrolyte[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(29): e2401909.
- [5] 张赛赛, 赵海雷. 石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固态锂金属电池的界面问题研究进展[J]. *储能科学与技术*, 10(3): 863–871.
ZHANG Saisai, ZHAO Hailei. *Energy Storage Sci Technol*, 10(3): 863–871.
- [6] LIANG H M, WANG L, WANG A P, et al. Tailoring practically accessible polymer/inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries: A review[J]. *Nanomicro Lett*, 2023, 15(1): 42.
- [7] XIAO P T, YUN X R, CHEN Y F, et al. Insights into the solvation chemistry in liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(15): 5255–5316.
- [8] WANG, ZHAO 赵 N 宁, GUO. Long-cycle lithium batteries with $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathodes above 4.5V enabled by uniform coating of nanosized garnet electrolytes[J]. *Chin Phys Lett*, 2024, 41(7): 078201.
- [9] 许晓雄, 邱志军, 官亦标, 等. 全固态锂电池技术的研究现状与展望[J]. *储能科学与技术*, 2013, 2(4): 331–341.
XU Xiaoxiong, QIU Zhijun, GUAN Yibiao, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2013, 2(4): 331–341.
- [10] YOU Y W, ZHANG D X, CAO X R, et al. Exploring high-valence element doping in LLZO electrolytes: Effects on phase transition and lithium-ion conductivity[J]. *J Power Sources*, 2024, 612: 234831.
- [11] LI X Y, ZHOU Y J, TANG J W, et al. Optimizing $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ particle sizes toward high ionic conductivity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(30): 36289–36300.
- [12] LUO C W, YI M, CAO Z J, et al. Review of ionic conductivity properties of NASICON type inorganic solid electrolyte LATP[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2024, 6(2): 641–657.
- [13] ZHU X, LU P S, WU D X, et al. Experimental corroboration of lithium orthothiorate superionic conductor by systematic elemental manipulation[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(22): 10290–10296.
- [14] 赵争光, 陈振营, 翟光群, 等. Sc/O 掺杂硫化物固态电解质的制备及全固态电池性能[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(8): 2412–2423.
ZHAO Zhengguang, CHEN Zhenying, ZHAI Guangqun, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2023, 12(8): 2412–2423.
- [15] SONG Z Y, WANG T R, DAI Y M, et al. A sintering-free cathode for garnet-based all-solid-state Li metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(20): 2304543.
- [16] SUN X L. VIGLAS: A novel solution for inorganic solid-state batteries[J]. *Sci Bull*, 2023, 68(22): 2682–2683.
- [17] YANG Q H, KONG D T, FU L, et al. Investigation on the mechanical integrity of a PEO-based polymer electrolyte in all-solid-state lithium batteries[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26(10): 8125–8140.
- [18] WANG Z, TAN J W, CUI J W, et al. A novel asymmetrical multilayered composite electrolyte for high-performance ambient-temperature all-solid-state lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(7): 4231–4239.
- [19] LIU F Q, GAO L, ZHANG Z P, et al. Interfacial Challenges, processing strategies, and composite applications for high voltage all-solid-state lithium batteries based on halide and sulfide solid-state electrolytes[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 64: 103072.
- [20] ZHANG Q W, YANG R, LI C, et al. *In-situ* coupling construction of interface bridge to enhance electrochemical stability of all solid-state lithium metal batteries[J]. *J Energy Chem*, 2024, 89: 18–26.
- [21] JIE Y L, WANG S Y, WENG S T, et al. Towards long-life 500 Wh kg^{-1} lithium metal pouch cells via compact ion-pair aggregate electrolytes[J]. *Nat Energy*, 2024, 9(8): 987–998.
- [22] 杨纳川, 王玉, 帅毅, 等. 低成本硫化物固态电解质 $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_x$ 的制备与性能研究[J]. *电化学*, 2020, 26(6): 885–889.
YANG Nachuan, WANG Yu, SHUAI Yi, et al. *J Electrochem*, 2020, 26(6): 885–889.
- [23] CHEN Y Y, OUYANG B, LI X B, et al. Gradient nitrogen doping in the garnet electrolyte for highly efficient solid-state-electrolyte/Li interface by N_2 plasma[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(38): 44962–44973.
- [24] JI W X, ZHANG X X, ZHENG D, et al. Practically accessible all-solid-state batteries enabled by organosulfide cathodes and sulfide electrolytes[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(27): 2202919.
- [25] LI P Y, WANG S Y, HAO J J, et al. Efficiencies of various *in situ* polymerizations of liquid electrolytes and the practical implications for quasi solid-state batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(38): e202309613.
- [26] TONG R A, HUANG Y L, FENG C, et al. *In-situ* polymerization confined PEGDME-based composite quasi-solid-state electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(30): 2315777.
- [27] CARENA E, MEZZOMO L, VALLANA N, et al. PVDF-HFP based, quasi-solid nanocomposite electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Small*, 2024, 20(30): 2311805.
- [28] XU Y N, WANG K, ZHANG X D, et al. Improved Li-ion conduction and (electro)chemical stability at garnet–polymer interface through metal-nitrogen bonding[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(14): 2204377.
- [29] HE M H, CUI Z H, HAN F, et al. Construction of conductive and flexible composite cathodes for room-temperature solid-state lithium batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 762: 157–162.
- [30] MA X J, MAO D X, XIN W K, et al. Flexible composite electrolyte membranes with fast ion transport channels for solid-state lithium

- batteries[J]. *Polymers*, 2024, 16(5): 565.
- [31] LV R X, KOU W J, GUO S Y, et al. Preparing two-dimensional ordered $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ crystal in interlayer channel of thin laminar inorganic solid-state electrolyte towards ultrafast Li^+ transfer[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(7): e202114220.
- [32] YAO Z R, ZHU K J, ZHANG J, et al. LiF-assisted synthesis of perovskite-type $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ solid electrolyte for rechargeable lithium-metal batteries[J]. *J Electron Mater*, 2022, 51(2): 736–744.
- [33] CHATTERJEE A, GANGULY D, SUNDARA R, et al. High-entropy cubic perovskite oxide-based solid electrolyte in quasi-solid-state Li–S battery[J]. *Energy Technol*, 2024, 12(1): 2300576.
- [34] GO W, PARKINSON D Y, OROPEZA D, et al. Scalable surface micro-texturing of LLZO solid electrolytes for battery applications[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(6): 2867–2875.
- [35] WANG Y Z, LIU S Q, GUO X W, et al. Elements gradient doping in Mn-based Li-rich layered oxides for long-life lithium-ion batteries[J]. *J Mater Sci Technol*, 2025, 207: 266–273.
- [36] GOODENOUGH J B. How we made the Li-ion rechargeable battery[J]. *Nat Electron*, 2018, 1: 204.
- [37] SONG Y X, SU M, XIANG H Y, et al. PEO-based solid-state polymer electrolytes for wide-temperature solid-state lithium metal batteries[J]. *Small*, 2025, 21(3): 2408045.
- [38] ZOU S H, YANG Y, WANG J R, et al. *In situ* polymerization of solid-state polymer electrolytes for lithium metal batteries: A review[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(13): 4426–4460.
- [39] LI S H, CHEN B L, SHI Z Y, et al. Optimizing strategies for high Li^+ transference number in solid state electrolytes for lithium batteries: A review[J]. *J Energy Storage*, 2024, 102: 114210.
- [40] ZHANG X, LIU T, ZHANG S F, et al. Synergistic coupling between $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ and poly(vinylidene fluoride) induces high ionic conductivity, mechanical strength, and thermal stability of solid composite electrolytes[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(39): 13779–13785.
- [41] CHENG L, CRUMLIN E J, CHEN W, et al. The origin of high electrolyte-electrode interfacial resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(34): 18294–18300.
- [42] SU D L, CUI J, ZHAI P B, et al. Mechanism Study on Garnet-type Li Regulating the Solid Electrolyte Interphases of Si/C Anodes[J]. 2022, 37(7): 802–808.
- [43] MA J, JIANG Y D, CHEN W Y, et al. A low-cost Al-doped garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with high ionic conductivity for high-energy solid-state lithium metal batteries[J]. 2022, 121(19): 193901.
- [44] 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.
- [45] LU W Z, WANG T, XUE M Z, et al. Improved $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ electrolyte and effects of atmosphere exposure on conductivities[J]. *J Power Sources*, 2021, 497: 229845.
- [46] GUO J Z, CHAN C K. Lithium dendrite propagation in Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZTO): Comparison of reactively sintered pyrochlore-to-garnet vs LLZTO by solid-state reaction and conventional sintering[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(4): 4519–4529.
- [47] QIN S Y, ZHU X H, JIANG Y, et al. 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[J]. 2018, 112(11): 113901.
- [48] JIA M Y, BI Z J, SHI C, et al. Air-stable dopamine-treated garnet ceramic particles for high-performance composite electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2021, 486: 229363.
- [49] KUO C H, WANG A Y, LIU H Y, et al. A novel garnet-type high-entropy oxide as air-stable solid electrolyte for Li-ion batteries[J]. 2022, 10(12): 121104.
- [50] ANDERSON E, ZOLFAGHAR E, JONDERIAN A, et al. Comprehensive dopant screening in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet solid electrolyte[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(20): 2304025.
- [51] VEMA S, BERGE A H, NAGENDRAN S, et al. Clarifying the dopant local structure and effect on ionic conductivity in garnet solid-state electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2023, 35(22): 9632–9646.
- [52] FENG Y T, YANG L, YAN Z H, et al. Discovery of high entropy garnet solid-state electrolytes via ultrafast synthesis[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 103053.
- [53] XIANG X, FANG Z C, CHEN F, et al. Crystal structure of cubic $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with space group of $\text{I}-43d$ [J]. *Ceram Int*, 2022, 48(7): 9371–9377.
- [54] ZHOU X R, HUANG L W, ELKEDIM O, et al. Sr^{2+} and Mo^{6+} Co-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with superior ionic conductivity[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 891: 161906.
- [55] AMARDEEP, KOBI S, MUKHOPADHYAY A. Mg-doping towards enhancing the composition-phase-structural stability of Li–La–zirconate based cubic garnet upon exposure to air[J]. *Scr Mater*, 2019, 162: 214–218.
- [56] NING Z Y, LI G C, MELVIN D L R, et al. Dendrite initiation and propagation in lithium metal solid-state batteries[J]. *Nature*, 2023, 618(7964): 287–293.
- [57] ZHENG Y, YAO Y Z, OU J H, et al. A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: Fundamentals, key materials and advanced structures[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(23): 8790–8839.
- [58] LI B, WANG C H, YU R Z, et al. Recent progress on metal–organic framework/polymer composite electrolytes for solid-state lithium metal batteries: Ion transport regulation and interface engineering[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(5): 1854–1884.
- [59] LIAO Y K, TONG Z Z, LIU S N, et al. Spontaneous *in situ* formation of lithium metal nitride in the interface of garnet-type solid-state electrolyte by tuning of molten lithium[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023.
- [60] YE R J, TSAI C L, IHRIG M, et al. Water-based fabrication of garnet-based solid electrolyte separators for solid-state lithium batteries[J]. *Green Chem*, 2020, 22(15): 4952–4961.
- [61] UMESH S, JAYARAMAN V K, PRAKASH A S. Elucidating the importance of quaternary dopants in stabilizing cubic LLZO at low temperature[J]. *J Phys Chem C*, 2024, 128(3): 985–993.
- [62] JAYARAMAN V K, POROB D G, PRAKASH A S. Misconception in the analysis of tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6(22): 11442–11447.
- [63] AWAKA J, TAKASHIMA A, KATAOKA K, et al. Crystal structure of fast lithium-ion-conducting cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Chem Lett*, 2011, 40(1): 60–62.
- [64] THOMPSON T, YU S, WILLIAMS L, et al. Electrochemical window of the Li-ion solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(2): 462–468.
- [65] CANEPA P, DAWSON J A, SAI GAUTAM G, et al. Particle morphology and lithium segregation to surfaces of the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

- solid electrolyte[J]. Chem Mater, 2018, 30(9): 3019–3027.
- [66] HUANG L, GAO J, BI Z J, et al. Comparative study of stability against moisture for solid garnet electrolytes with different dopants[J]. Energies, 2022, 15(9): 3206.
- [67] HUO H Y, CHEN Y, ZHAO N, et al. *In-situ* formed Li_2CO_3 -free garnet/Li interface by rapid acid treatment for dendrite-free solid-state batteries[J]. Nano Energy, 2019, 61: 119–125.
- [68] WANG N, JIA M Y, BI Z J, et al. Composite electrolytes with Li_2CO_3 -free garnets achieved by one-step poly(propylene carbonate) treatment for high-rate and long-life solid lithium batteries[J]. Adv Funct Materials, 2024, 34(36): 2401400.
- [69] BI Z J, SUN Q F, JIA M Y, et al. Molten salt driven conversion reaction enabling lithiophilic and air-stable garnet surface for solid-state lithium batteries[J]. Adv Funct Materials, 2022, 32(52): 2208751.
- [70] 吕寒梅, 陈昕, 孙麒富, 等. 纳米石榴石固体电解质粉体在聚合物电解质中的均匀分散[J]. 物理化学学报, 2024, 40(3): 52–53. (LÜ/LV/LU/LYU) Hanmei, CHEN Xin, SUN Qifu, et al. Acta Phys Chim Sin, 2024, 40(3): 52–53.
- [71] HUO H Y, LI X N, SUN Y P, et al. Li_2CO_3 effects: New insights into polymer/garnet electrolytes for dendrite-free solid lithium batteries[J]. Nano Energy, 2020, 73: 104836.
- [72] YOON K, LEE S, OH K, et al. Challenges and strategies towards practically feasible solid-state lithium metal batteries[J]. Adv Mater, 2022, 34(4): e2104666.
- [73] DIXIT M B, VISHUGOPI B S, ZAMAN W, et al. Polymorphism of garnet solid electrolytes and its implications for grain-level chemo-mechanics[J]. Nat Mater, 2022, 21(11): 1298–1305.
- [74] RAJ V, VENTURI V, KANKANALLU V R, et al. Direct correlation between void formation and lithium dendrite growth in solid-state electrolytes with interlayers[J]. Nat Mater, 2022, 21(9): 1050–1056.
- [75] LIU X M, GARCIA-MENDEZ R, LUPINI A R, et al. Local electronic structure variation resulting in Li ‘filament’ formation within solid electrolytes[J]. Nat Mater, 2021, 20(11): 1485–1490.
- [76] HUO H Y, CHEN Y, LI R Y, et al. Design of a mixed conductive garnet/Li interface for dendrite-free solid lithium metal batteries[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(1): 127–134.
- [77] GAO J, ZHU J X, LI X L, et al. Rational design of mixed electronic-ionic conducting Ti-doping $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for lithium dendrites suppression[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(2): 2001918.
- [78] BI Z J, SHI R D, LIU X N, et al. *In situ* conversion reaction triggered Alloy@Antiperovskite hybrid layers for lithiophilic and robust lithium/garnet interfaces[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(43): 2307701.
- [79] HUO H Y, GAO J, ZHAO N, et al. A flexible electron-blocking interfacial shield for dendrite-free solid lithium metal batteries[J]. Nat Commun, 2021, 12(1): 176.
- [80] JI W J, LUO B, WANG Q, et al. Interface engineering enabling thin lithium metal electrodes down to 0.78 μm for garnet-type solid-state batteries[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 9920.
- [81] BALAISH M, GONZALEZ-ROSILLO J C, KIM K J, et al. Processing thin but robust electrolytes for solid-state batteries[J]. Nat Energy, 2021, 6: 227–239.
- [82] SUN F R, YANG Y B, ZHAO S, et al. Local Li^+ framework regulation of a garnet-type solid-state electrolyte[J]. ACS Energy Lett, 2022, 7(8): 2835–2844.
- [83] CHEN S J, NIE L, HU X C, et al. Ultrafast sintering for ceramic-based all-solid-state lithium-metal batteries[J]. Adv Mater, 2022, 34(33): 2200430.
- [84] ABRHA L H, HAGOS T T, NIKODIMOS Y, et al. Dual-doped cubic garnet solid electrolytes with superior air stability[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(23): 25709–25717.
- [85] WU J N, LU Y, WU H C, et al. Preparation and electrochemical properties of LLZO co-doping with Al and Ti for all solid-state battery[J]. J Solid State Electrochem, 2023, 27(9): 2499–2507.
- [86] ZHAI P B, YANG Z L, WEI Y, et al. Two-dimensional fluorinated graphene reinforced solid polymer electrolytes for high-performance solid-state lithium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(42): 2200967.
- [87] ZHANG H, AN X Y, YANG Y L, et al. Vertical aligned solid-state electrolyte templated by nanostructured “upright” cellulose film layers for advanced cell performance[J]. EcoMat, 2023, 5(4): e12317.
- [88] BUNYANIDHI P, PHATTTHARASUPAKUN N, TOMON C, et al. Mechanofusing garnet solid electrolyte on the surface of Ni-rich layered oxide cathode towards high-rate capability of cylindrical Li-ion battery cells[J]. J Power Sources, 2022, 549: 232043.
- [89] OH J, SHIN D O, LEE M J, et al. Enhancing performance of all-solid-state battery by establishment of interconnected $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ network in graphite composite anode[J]. J Energy Storage, 2023, 68: 107761.

Challenge and Solution of Garnet Oxide Solid Electrolyte for All-Solid-State Lithium Battery

MA Xiaojun, ZHAO Ning, GUO Xiangxin

(College of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong, China)

Extended Abstract

Garnet-type solid electrolytes are the most promising materials available, which attract much attention, due to their high ionic conductivity, wide electrochemical window, and stability with lithium. However, some challenges such as surface stability, lithium dendrite penetration, and cost remain critical for its industrialization. This review focuses on the crystal structure and ion conduction mechanisms of garnet-type oxide solid electrolyte ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) to investigate the formation mechanisms and removal strategies for surface passivation layers, including lithium carbonate and lithium hydroxide. For the lithium dendrite penetration of LLZO, potential solutions are explored in view of the bulk and surface properties electrolyte. For the industrialization, this review analyzes the cost optimization strategies for garnet-type solid electrolytes, aiming to provide valuable insights for industrial advancement.

Summary and prospects Garnet-type oxide solid electrolytes hold a significant promise for solid-state batteries due to their high ionic conductivity and wide electrochemical window. However, large-scale production faces several challenges, *i.e.*, 1) poor stability against air leading to the formation of lithium carbonate, 2) preventing the growth of lithium dendrites at the anode interface, and 3) high costs. These issues hinder the application of garnet-type all-solid-state batteries. Future development in garnet oxide solid electrolyte should focus on the following aspects. First, the surface alkalinity and the mechanism of lithium carbonate formation should be characterized accurately. It is crucial to contrude the excessive addition of lithium raw materials. While excess lithium can compensate for lithium losses during the heating and lead to lithium accumulation on the surface. Thus, a dynamic equilibrium must be established between the lithium supplement during sintering and the residual lithium on the surface. Furthermore, the formation of lithium carbonate is a dynamic process. Removing lithium carbonate is thus insufficient. Instead, it is indicated to convert lithium carbonate into a protective barrier that is both conductive to lithium ions and stable in air. Second, previous work proposed to mitigate the growth of lithium dendrites at LLZO/Li interface *via* incorporating the artificial solid electrolyte interphases (SEI) or buffer layers, which could facilitate a uniform electric field distribution and promote even lithium deposition at the interface. Moreover, the fabrication of highly densified LLZO represents an idea approach to alleviate the lithium dendrite growth. Third, , rare-earth elements are widely used for doping to improve the ionic conductivity, which increases the cost of raw materials. The existing low-cost element doping, such as Si, Fe, Ca and W, are developed. In addition, developing a low-carbon sintering method is also an important way to reduce the cost. All-solid-state lithium batteries show a great potential with the continuous research efforts.

Keywords garnet type solid electrolyte; solid-state batteries; ion transport mechanism; industrialization