

全固态锂电池锂镧锆氧陶瓷电解质的强化与薄膜化

包成帅^{1,2}, 温佳杰¹, 吴梅芬^{1,2}, 郑楚均^{1,2}, 温兆银^{1,2}

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 能量转换材料重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 石榴石型固体电解质(LLZO)以其优异的热稳定性和耐高压性能、快速的锂离子传输特性以及对锂金属良好的兼容性, 被认为是高安全性、高能量密度固态锂金属电池极具潜力的电解质材料。在 LLZO 陶瓷电解质微观结构中, 晶界对电解质的离子电导率、电子电导率以及机械性能有重要的影响, 这些因素进一步决定了电池的长期稳定性; 将陶瓷电解质薄膜化是实现固态锂金属电池高能量密度的重要条件。本文综述了陶瓷晶界对电池体系的作用机制以及相应的改性策略, 并对目前 LLZO 陶瓷电解质的薄膜化进展进行了总结, 最后对 LLZO 陶瓷基电解质的未来发展趋势进行了展望, 为推动 LLZO 陶瓷电解质在固态锂金属电池中的实际应用提供参考。

关键词: 石榴石型固体电解质; 晶界改性; 电解质薄膜

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1655-17

网络出版时间: 2025-5-16



随着便携式电子设备、新能源汽车以及大规模储能电网的快速发展, 具有更高能量密度和安全性能的下一代可充电二次电池引起了产研界的高度关注^[1-2]。目前商用的锂离子电池在各个领域已得到广泛应用, 但也面临着若干挑战: 一方面, 由于采用有机电解液, 在恶劣环境下存在漏液, 燃烧甚至爆炸的危险^[3-4]; 另一方面, 由于采用插层石墨作为负极材料, 能量密度有限(石墨比容量 $<400\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)^[5]。因此, 采用高安全性的固体电解质以及具有最高比容量的金属锂作为负极的固态锂金属电池在下一代可充电二次电池中具有广阔的应用前景^[6-7]。

固体电解质作为固态锂金属电池中的关键材料, 对推动固态锂金属电池的发展具有重要作用。目前, 常见的固体电解质包括有机聚合物电解质、氧化物固体电解质、硫化物固体电解质以及卤化物固体电解质^[8-12], 其中, 氧化物固体电解质具有最为优异的安全性能, 同时具有比聚合物更高的离子电导率, 相比于硫化物、卤化物还具有更好的空气稳定性^[1, 13-15]。氧化物固体电解质主要包括 NASICON 型, 结构通式为 $\text{AM}_2(\text{PO}_4)_3$, 式中: A 为 Li、Na 或 K, M 为 Zr 或 Ti^[16], 典型的例如

$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$; 钙钛矿型, 结构通式 ABO_3 , 式中: A 为 Ca、Sr 或者 La, B 为 Al 或者 Ti, 典型的例如 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3(\text{LLTO})$ ^[17]; 立方石榴石型, 典型的例如 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}(\text{LLZO})$ ^[18]。其中, 石榴石型 LLZO 固体电解质在各类氧化物固体电解质中表现出最优异的锂离子传输性能, 良好的正负极稳定性, 近年来被广泛研究和报道^[19-22]。

采用固体电解质取代液态电解液, 同时匹配锂金属负极, 在提升电池安全性能以及能量密度的同时, 也带来了相应的问题。一方面, 液态电解液通常具有更高的锂离子电导率($>10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 而 LLZO 离子电导率约为 $10^{-3}\sim10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[23-24], 有限的离子电导率不仅会影响离子的快速传输, 降低电池性能, 导致电池极化增大, 诱发负极侧锂枝晶生长, 还将导致锂离子在陶瓷晶界处的累积, 进一步与晶界处的电子结合, 形成枝晶^[25-27], 导致枝晶在电池内部的扩展, 缩短电池寿命; 另一方面, 由于 LLZO 陶瓷电解质相比电解液, 密度更大, 同时由于陶瓷的脆性, 目前研究报道的 LLZO 陶瓷电解质大多基于较厚的陶瓷片(大于 $500\text{ }\mu\text{m}$), 相应的电池能量密度急剧下降^[28-29]。

收稿日期: 2025-01-03。 修订日期: 2025-01-23。

基金项目: 国家自然科学基金区域联合基金重点项目(U20A20248);

国家重点研发计划(2022YFB3807700)。

第一作者: 包成帅(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 温兆银(1963—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2025-01-03. Revised date: 2025-01-23.

First author: BAO Chengshuai (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: baochengshuai@qq.com

Correspondent author: WEN Zhaoyin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zywen@mail.sic.ac.cn

因此, 基于上述问题, 近年来大量的研究人员开展了相关的研究。针对锂枝晶生长, 从陶瓷电解质本身出发, 通过对陶瓷本体进行改性, 包括优化陶瓷内部的界面特性, 提升离子电导率, 促进离子在陶瓷内部的快速传输, 降低电池极化; 提升晶界结合强度, 提高电解质力学性能, 抑制枝晶生长; 降低晶界处的电子电导率, 降低锂枝晶在内部的成核趋势, 以及提高锂枝晶在内部生长的势垒^[30–31]。针对陶瓷薄膜化, 结合流延工艺进行陶瓷薄膜化研究, 通过不同的结构设计来降

低陶瓷在电池体系中的质量占比, 提升电池能量密度^[32–34](见图 1)。上述工作在基于 LLZO 陶瓷基固体电解质的固态锂金属电池性能改善及能量密度提升中已取得显著进展。

LLZO 陶瓷电解质晶界对于离子的快速传输, 阻断枝晶生长, 电池的高效长期平稳运行具有重要的影响。本文综述了陶瓷晶界对电池体系的作用机理以及相应的改性策略, 并对目前 LLZO 陶瓷电解质的薄膜化进展进行了总结, 最后对 LLZO 陶瓷基电解质的未来发展趋势进行了展望。

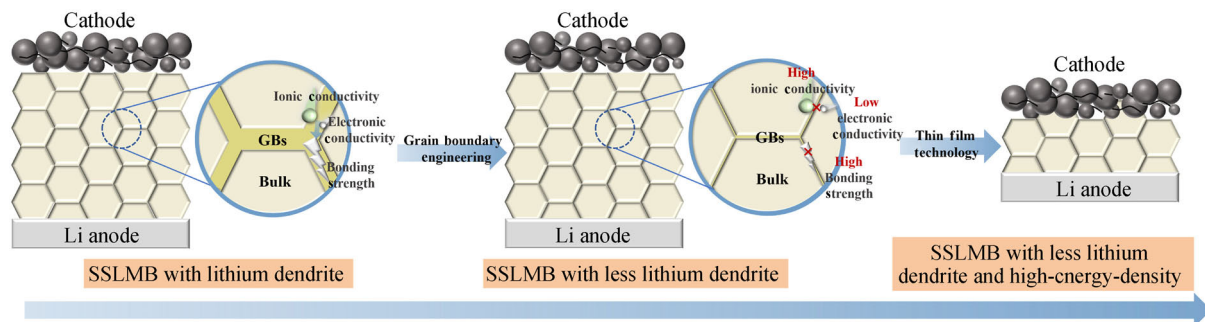


图 1 LLZO 陶瓷基固态锂金属电池的研究路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the research route of LLZO ceramic-based solid-state lithium-metal batteries

1 陶瓷晶界特性

在固态锂金属电池中, 枝晶生长引发的短路是导致电池失效的常见机制, 研究表明, LLZO 的微观结构, 例如晶粒尺寸和分布、晶界、陶瓷的致密度等对陶瓷的电子电导率、离子电导率、机械性能以及电化学性能均具有重要影响^[35–37], 且还会进一步诱发枝晶的形成和生长。与晶粒相比, 通常 LLZO 陶瓷内部晶界电子电导率更高, 离子电导率更低, 机械强度也更差, 往往会成为锂枝晶渗透的首选位点^[38–39]。

1.1 电子电导率

首先, 对于电子电导率, 晶界处较高的电子电导率将降低 Li^+ 与 LLZO 中电子的结合势垒, 使 Li^+ 更易被还原为 Li^0 , 导致锂金属在内部形核, 进而生长, 导致电池失效。Han 等^[26]采用时间分辨的中子深度分析技术发现(见图 2a), 在 LiPON、LLZO 和非晶态 Li_3PS_4 等 3 类典型的电解质中, LLZO 的电子电导率($5.5 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)比 Li_3PS_4 ($2.2 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和 LiPON ($10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)更高, 因此更容易在电解质中形成枝晶, 说明锂枝晶的生长趋势与电子电导率密切相关。Chen 等^[40]基于电化学–机械相场耦合模型解释了多晶固体电解质中锂枝晶的渗透机制, 即枝晶易在 Li/SE 界面上的晶界处成核, 随后沿晶界扩展; 此外, 晶界处过量捕获的电子成为孤立的 Li

成核位点, 增加 Li 的穿透深度(见图 2b)。最近 Chi 等^[41]发现不同于液态体系, LLZO 陶瓷晶界处较窄的带隙将为漏电流提供潜在的通道, 在电池运行阶段, Li^+ 将提前在晶界处与电子结合, 形成锂枝晶, 最终锂枝晶不断生长, 相互连通, 导致电池短路失效(见图 2c)。He 等^[42]的研究表明, 通过引入晶界添加剂来调控晶界附近的带隙宽度, 从而降低电子电导率, 可以有效抑制锂枝晶在陶瓷内部的渗透, 进而提高锂金属电池的循环寿命。上述结果表明: 电子电导率对于枝晶在陶瓷内部的形核以及生长具有潜在的影响, 晶界处电子电导率的调控对于延缓枝晶生长具有重要的作用。

1.2 机械性能

机械性能主要包括电解质的杨氏模量、断裂强度, 其主要受陶瓷致密度以及晶界结合强度的影响。Wen 等^[43]通过对不同致密度的陶瓷组装锂对称电池开展性能研究, 发现陶瓷的抗枝晶性能与陶瓷致密度存在明显的关系, 随着致密度的提高, LLZO 陶瓷的极限电流密度也可发生显著提升, 当致密度从 92% 提升至 97% 时, 电解质的极限电流密度可从 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提升至 $0.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Huang 等^[44]通过结合原子力显微镜与透射电镜(见图 2d), 对单个锂晶须的生长进行了原位观察以及应力测量, 发现在锂晶须的形成过程中, 产生的生长应力将达到

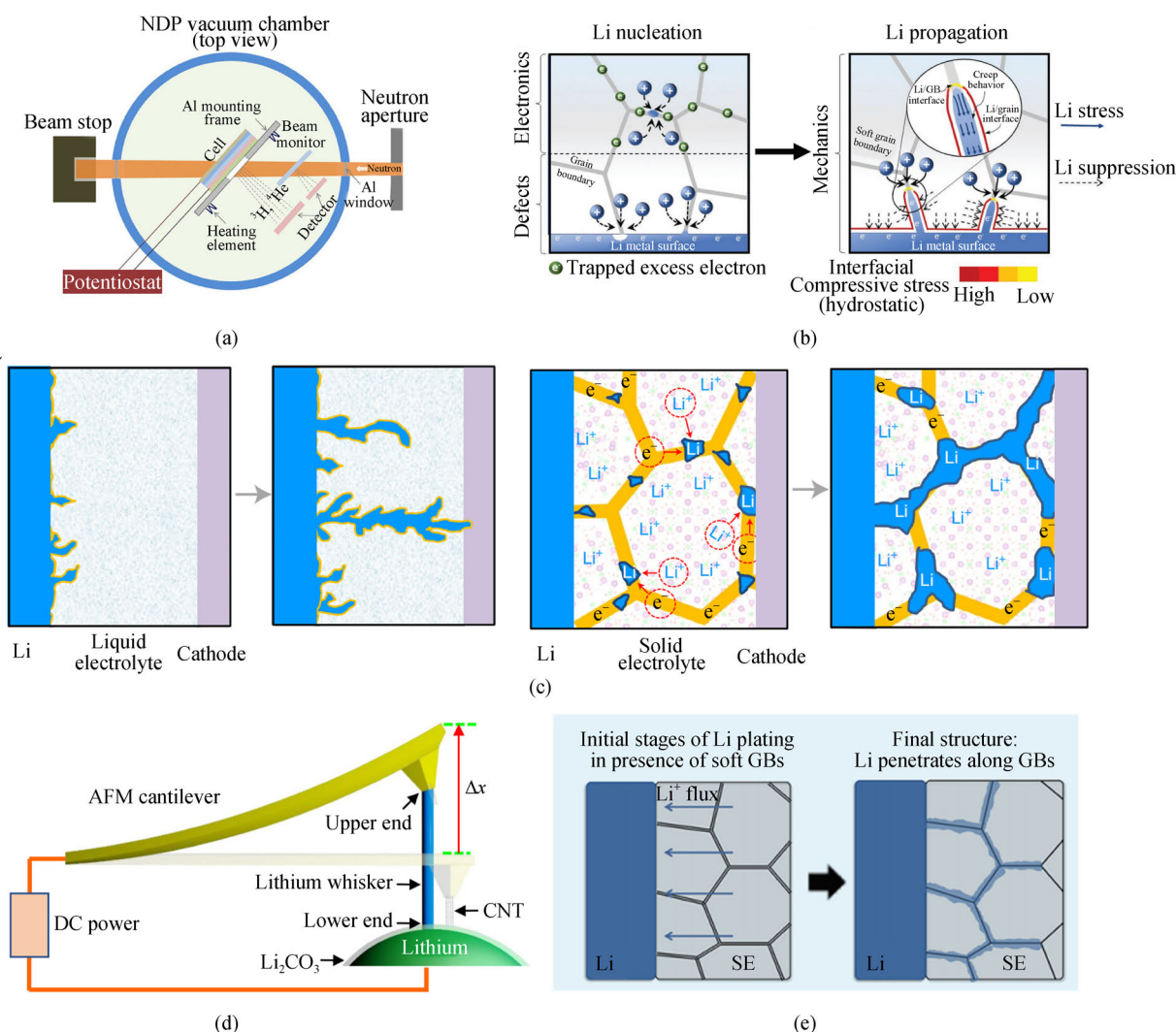


图 2 陶瓷晶界对电池性能的影响过程: (a) NDP 实验装置的示意图^[26]; (b) 锂枝晶沿晶界生长的示意图^[40]; (c) 液态电解液及固体电解质中锂枝晶生长对比的示意图^[41]; (d) AFM-TEM 联用观察锂晶须生长的示意图^[44]; (e) 锂离子在晶界处累积的示意图^[25]

Fig. 2 Mechanism of ceramic grain boundaries on battery performance: (a) Schematic diagram of the NDP experimental setup^[26]. (b) Schematic diagram of lithium dendrite growth along grain boundaries^[40]. (c) Comparison of lithium dendrite growth in liquid electrolyte and solid electrolyte^[41]. (d) Schematic diagram of AFM-TEM coupled observation of lithium whisker growth^[44]. (e) Schematic diagram of Li^+ accumulation at grain boundaries^[25]

130 MPa, 远大于之前报道的微米尺度下锂枝晶的生长应力。相比之下, LLZO 陶瓷电解质的断裂强度往往在 100 MPa 以下, 因此提高陶瓷致密度, 改善晶界结合强度, 从而提高 LLZO 的断裂强度, 对于抵抗枝晶具有十分重要的意义。

1.3 离子电导率

立方相 LLZO 相比四方相 LLZO 具有更高的离子电导率, 离子电导率作为 LLZO 电解质的基本属性, 对于离子的快速传输具有重要的作用。在多晶 LLZO 陶瓷电解质中, 通常晶界的离子电导率相比体相更低, Nasir 等^[45]的研究结果表明, 由粗晶粒 (~400 μm) 构成的 Ga 掺杂 LLZO 陶瓷由于晶界占比

较少, 其锂离子电导率可达到 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 相比之下, 由细晶粒 (约 6 μm) 构成的陶瓷, 其锂离子电导率为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Kataoka 等^[46]通过制备单晶 Nb 掺杂 LLZO 陶瓷, 也获得了大于 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的锂离子电导率。结果表明, 尽管 LLZO 陶瓷的晶界相比其他氧化物陶瓷的晶界具有更高的锂离子电导率, 其离子传输速率仍低于晶粒内部的传输速率。因此, 当总的离子电导率较低时, 不仅会提高电池的总阻抗, 同时, 陶瓷内部缓慢传输的锂离子也更容易在晶界处累积 (见图 2e), 而晶界附近高浓度的 Li^+ 则会进一步与晶界处的电子结合, 促进锂金属的沉积, 导致锂枝晶在陶瓷内部的形成和扩展^[25]。基于此,

通过对陶瓷进行改性,提高晶界处的离子传输速率,缓解 Li^+ 在晶界附近的富集,对于 LLZO 陶瓷电解质的长期稳定运行同样具有重要的作用。

上述结果表明:LLZO 陶瓷电解质的微观结构对固态锂金属电池的枝晶生长和失效机制具有重要的影响。晶界处较高的电子电导率促进了锂离子与电子的结合,降低了形成锂枝晶的能垒,从而加速枝晶生长。因此,调控电子电导率对于延缓枝晶生长至关重要。同时,陶瓷的致密度和晶界结合强度直接影响其机械性能,提高致密度有助于提高抗枝晶穿透的能力。较高的离子电导率有助于减缓 Li^+ 在晶界的积聚,降低枝晶形成的风险。因此,通过优化 LLZO 陶瓷的微观结构,可有效提升电池的稳定性与安全性。

2 晶界工程

2.1 烧结制度

陶瓷的致密度、晶界结合强度、离子/电子电导率对于电池的长期稳定运行都具有重要的影响,其中致密度作为陶瓷的基本属性,是其他性能得以发挥的重要基础,致密度高意味着晶粒间孔隙少,晶粒间结合更加紧密,晶界强度更高,从而可提升陶瓷的力学以及电化学性能。陶瓷的制备工艺直接决定陶瓷的致密度,通过对制备工艺,包括粉体制备方法、陶瓷烧结温度、时间、气氛等的控制,可有效地提升陶瓷的致密度。LLZO 陶瓷制备流程一般包括如下步骤:首先是 LLZO 粉体的制备,通常包括固相反应法以及湿化学法^[47–48];然后是粉体的进一步处理,包括细化、造粒;然后素坯成型,主要有干法压制成型以及湿法流延成型,前者主要应用于较厚的块体陶瓷制备,后者主要用于陶瓷薄膜制备;最后则是烧结过程,根据使用设备不同包括有常压烧结、热压烧结、等离子体放电烧结等^[49–51],不同于常规陶瓷烧结,由于 LLZO 在高温烧结过程中存在严重的锂挥发问题,因此,氧化锂气氛的控制对于 LLZO 陶瓷的致密化过程十分重要。

首先对于粉体的制备,粉体的合成方法对烧结后获得的 LLZO 陶瓷电解质的微观结构、机械性能以及电化学性能均有影响。Barai 等^[52]通过同步 X 射线衍射技术对 LLZO 陶瓷烧结过程中的晶粒生长和致密化过程进行了分析,发现双峰分布的小尺寸颗粒能极大地改善烧结后 LLZO 陶瓷的致密度(见图 3a)。Allen 等^[50]基于溶胶-凝胶法合成的 LLZO 粉体,结合热压烧结获得了致密度为 91%

的 LLZO 陶瓷。Kokal 等^[53]采用溶胶凝胶法制备了未掺杂的高活性纳米四方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粉体。Diao 课题组^[54]采用共沉淀法在制备了四方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粉体,SEM 结果表明:其粒径分布集中在 500~1000 nm 之间,随后进一步通过高温煅烧,获得的 LLZO 陶瓷电解质在 30 °C 时离子电导率为 $2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (见图 3b)。一般而言,湿化学法获得的粉体结晶性高,粒度小,烧结活性强,但由于在制备过程中需要使用大量的有机试剂或者有机金属盐,后续排除有机组分的过程易产生气体或其他污染,且产量较低,限制了规模化应用^[55]。相比之下,固相合成法具有工艺简单,可大规模制备的潜力,近年来逐渐成为 LLZO 粉体的主流制备方法,Huang 等^[56]采用高温固相法制备的微米级 LLZO 粉体($\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$),D50 为 3.362 μm ,随后在 1200 °C 烧结获得了致密度大于 90% 的 LLZO 陶瓷,25 °C 时的离子电导率为 $5.84 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (见图 3c)。

陶瓷烧结过程中,烧结温度、保温时间、压力以及氧化锂气氛对 LLZO 陶瓷的致密化过程影响显著。Sakamoto 等^[57]系统分析了烧结后陶瓷的致密度对陶瓷硬度、离子传输性能以及断裂强度的影响,发现随着致密度提升,陶瓷断裂方式由沿晶断裂逐步转变为穿晶断裂,说明晶界结合强度的提高,离子电导率随致密度的提升而增加,最终致密度 98% 的 Al 掺杂 LLZO 陶瓷具有 $3.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率。常压烧结作为一种简便、高效的烧结方法,已被广泛应用于石榴石电解质的制备。Huang 等^[58]通过在混料中额外加入过量锂用于补偿烧结过程中的锂损失,在 1250 °C,通过常压烧结保温 40 min 获得了致密度约 96% 的 LLZO 陶瓷电解质。EIS 测试结果表明,随着致密度的提升,陶瓷的晶界阻抗显著降低,25 °C 时离子电导率可达到 $6.47 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (见图 3d)。除了常压烧结,其他一些先进的烧结技术也被广泛应用于 LLZO 陶瓷的制备,包括超快烧结^[59]、热压烧结^[50]、场辅助烧结^[60]、微波辅助烧结^[61]等。Wolfenstine 等^[62]通过在 40 MPa、1050 °C 条件下对 LLZO 素坯进行加压烧结,获得了致密度高达 98% 的四方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 陶瓷,室温离子电导率为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,活化能为 0.41 eV。Zhang 等^[63]则通过电场辅助烧结技术,系统研究了烧结温度对物相组成、微观结构以及离子电导率的影响,通过该技术,以 $300 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温,当保温温度从 1000 °C 提升至 1150 °C 时,陶瓷的晶界阻抗从上万 Ω

显著降低至几 Ω , 最终在 1150 $^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min 获得了纯的立方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 陶瓷, 致密度大于 99%, 室温锂离子电导率为 $5.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。随后, Yamada 等^[51]采用放电等离子烧结技术, 研究了压力对陶瓷烧结性能的影响, 通过对烧结压力的优化, 获

得了致密度约为 96% 的 Ta 掺杂 LLZO 陶瓷, 室温离子电导率为 $6.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (见图 3e)。采用加压烧结可以在更低的烧结温度、更短的时间内获得质量更高的 LLZO 陶瓷, 但较低的产率以及较大的功耗限制了它的规模化应用。

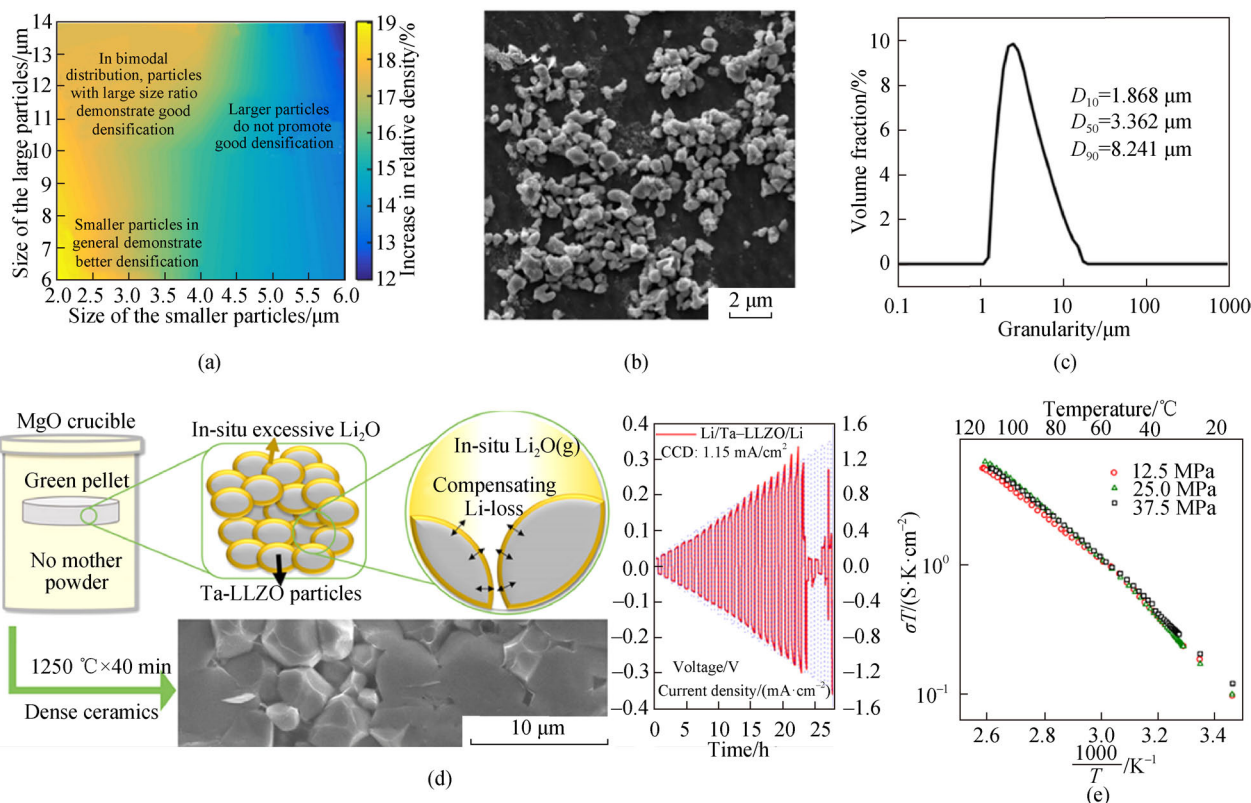


图 3 LLZO 粉体及陶瓷的烧结工艺研究: (a)LLZO 粒径与陶瓷致密度的关系^[52]; (b)共沉淀法制备的 LLZO 粉体形貌^[54]; (c)固相法合成的 LLZO 粉体粒径分布^[56]; (d)添加过量锂补偿锂损失烧结的示意图^[58]; (e)不同压力烧结样品的离子电导率^[51]

Fig. 3 Research on LLZO powder and ceramic sintering process: (a) Relationship between LLZO particle size and sintering density^[52]. (b) Morphology of LLZO powder prepared by the co-precipitation method^[54]. (c) Particle size distribution of LLZO powder synthesized by solid-phase method^[56]. (d) Schematic diagram of sintering with addition of excess lithium to compensate for the loss of lithium^[58]. (e) Ionic conductivity of samples sintered under different pressures^[51]

2.2 烧结助剂

目前, LLZO 最常用、简单、低成本的制备方式仍是常压烧结, 相比于加压烧结, 其烧结时间往往更长, 烧结温度也更高。立方相 LLZO 的烧结温度通常在 1100~1250 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 保温时间通常在 30 min 到数小时, 因此, 长时间的高温过程极易导致锂的损失: 一方面, 会导致 LLZO 陶瓷内部形成第二相(例如 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), 降低离子电导率; 另一方面, 还会阻碍 LLZO 陶瓷的致密化过程, 导致烧结后 LLZO 陶瓷的致密度下降。因此, 近年来为抑制或补偿锂在高温下的损失, 各类烧结助剂得到了广泛研究, 其作用包括降低陶瓷烧结温度, 以及调节烧结过程中氧化锂气氛。

通过添加低熔点添加剂可在一定程度上降低陶瓷烧结温度, 从而减少锂在高温下的损失。液相烧结可通过在高温过程提供液相来促进物质的快速传输, 促进陶瓷的致密化, 因此, 通过引入低熔点的玻璃相在 LLZO 烧结过程中构筑液相环境可以显著降低 LLZO 陶瓷的烧结温度。Xie 等^[64]以 Li_3BO_3 作为烧结助剂, 其中, Li_3BO_3 与 LLZO 粉体摩尔比为 5:4, 结果表明 Li_3BO_3 的加入显著降低了陶瓷的烧结温度, 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 保温 24 h 后获得了纯立方相 LLZO 陶瓷, 致密度 93.4% (见图 4a)。Rosero-Navarro 等^[65]研究了 $\text{LiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (LBSCA) 和 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (BBSCA) 多元体系添加剂对 Nb 掺杂 LLZO 烧结行为的影响, 发现相较

于 LiF, Li_2CO_3 , LiOH 等简单的低熔点含锂化合物, LBSCA 以及 BBSCA 具有更好的助烧作用, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 10 h 后, 添加 4%(质量分数) LBSCA 的 LLZO 陶瓷片致密度为 90%, 离子电导率为 $0.8\times 10^{-5}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (见图 4b)。Zhang 等^[66]在 $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{W}_{0.35}\text{O}_{12}$ 粉体中加入 2%质量分数的氧化铜作为烧结助剂, 将 LLZO 的烧结温度降低至 $1120\text{ }^\circ\text{C}$, 并获得了致密度大于 97%的 LLZO 陶瓷电解质, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 离子电导率为 $1.88\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (见图 4c)。

虽然上述低熔点添加剂可以降低陶瓷烧结温度, 减少锂在高温下的损失, 但这些添加剂大多不具备离子传输特性, 烧结完成后添加剂将残留在 LLZO 陶瓷的晶界处, 对离子传输并无积极作用, 甚至会阻碍离子传输。因此, 通过外部或者内部补偿锂, 不仅可以确保 LLZO 陶瓷的致密化, 还可以避免惰性烧结助剂对离子传输产生的不利影响。除此之外, 研究还表明, 烧结过程中过低的 Li_2O 气氛会导致陶瓷电解质致密度和离子电导率的降低, 而过多的 Li_2O 气氛又会导致陶瓷内部出现异常晶粒生长现象, 引起陶瓷内部微观结构的不均匀, 力学性能下降^[67]。因此, 精确控制 Li_2O 的量对于 LLZO 烧结非常重要。对于存在高温物质损失的陶瓷烧结, 使用埋粉包埋烧结是目前常见的策略, 利用埋粉在高温下释放 Li_2O 来弥补 LLZO 陶瓷片中 Li_2O 的损失。Dobretsov 等^[68]研究了不同锂过量埋粉以及氧化铝板对 LLZO 陶瓷烧结性能的影响, 最终获得了致密度为 96%, 离子电导率为 $5\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 的 LLZO 陶瓷电解质 (见图 4d)。随后, Zheng 等^[69]提出使用 Li_2ZrO_3 作为埋粉添加剂来可逆调节烧结气氛, 利用 Li_2ZrO_3 和 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在不同氧化锂分压时的可逆反应, 来调节高温过程的氧化锂分压, 从而拓宽烧结时埋粉使用量的范围要求, 提高 LLZO 陶瓷制备的一致性。结果发现, 加入 Li_2ZrO_3 后, 即使使用 12 倍以上过量的埋粉, 也可获得断面致密, 晶粒轮廓明显和无异常晶粒长大的 LLZO 陶瓷电解质, 致密度大于 96%, 离子电导率大于 $7\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (见图 4e)。

采用埋粉直接包埋烧结可以提供充足的 Li_2O 气氛, 但使用与 LLZO 具有相似组分的埋粉也提高了 LLZO 陶瓷的烧结成本。因此, Huang 等^[70]采用价格低廉的 Li_2CO_3 作为氧化锂气氛补偿剂, 并将 Li_2CO_3 与 LLZO 陶瓷片放置在坩埚不同位置, LLZO 置于更高的位置以吸收下方 Li_2CO_3 分解产生的 Li_2O , 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后, 可获得离子电导率为

$2.9\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、密度为 $4.4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 Ta 掺杂 LLZO。随后, Huang 等^[71]延续了上述的锂源-素坯分离的烧结思路, 发现以 $(\text{Li}_2\text{O})_{0.733}(\text{ZrO}_2)_{0.267}$ 作为烧结助剂, 在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 h 后可以获得致密度为 98%, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 锂离子电导率为 $5.7\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的 LLZO 电解质陶瓷, 达到了与使用 LLZO 埋粉包埋烧结类似的性能 (见图 4f)。

采用埋粉或其他富锂物质进行辅助烧结可以有效地改善 LLZO 的烧结行为, 但由于此类方法需要 Li_2O 从外部传输至 LLZO 素坯内部, 因此, 往往需要更长的烧结时间。近年来, 研究人员发现, 采用内源气氛补偿的工艺可以更好地改善 LLZO 的烧结行为, 即将富锂添加剂直接与 LLZO 粉体混合, 压制素坯, 随后进行烧结, 利用富锂添加剂在高温下的分解原位产生 Li_2O 气氛, 从而促进 LLZO 陶瓷致密化。Zheng 等^[72]采用 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 作为富锂添加剂取代埋粉, 并将 3 类烧结方式: 直接烧结、添加埋粉烧结以及添加内源烧结助剂烧结进行对比, 如图 4g 所示, 直接烧结样品的晶粒结合松散, 添加内源烧结助剂进行烧结后获得的样品不仅具有较高的致密度, 同时晶界处残留的 Li_2ZrO_3 还可提高晶界结合强度。测试结果表明, 当 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与 LLZO 粉体质量比为 4:100 时, 利用 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在高温下分解原位产生 Li_2O 促进 LLZO 完成致密化过程, 烧结后获得的 LLZO 电解质片具有 97.21%的致密度以及 $6.64\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的离子电导率 ($25\text{ }^\circ\text{C}$), 组装的锂对称电池在 $0.3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下可稳定循环超过 2000 h。

2.3 多功能晶界改性添加剂

研究人员发现, 即使 LLZO 陶瓷具有很高的致密度, 其中仍会出现枝晶生长甚至刺穿陶瓷片的现象。枝晶生长除了与陶瓷致密度、离子电导率有关外, 与陶瓷的电子电导、断裂韧性等同样关系密切。因此, 在改善 LLZO 陶瓷烧结品质, 提高致密度与离子电导率的同时, 其他多功能添加剂也得到报道, 用以调节 LLZO 陶瓷内部晶界处的组成、微观结构以及物理、电化学特性。Zheng 等^[73]通过添加 Li_2WO_4 作为多功能添加剂, 一方面, Li_2WO_4 具有低熔点化合物的特性, 可降低 LLZO 的烧结温度; 另一方面, 在高温下还可分解产生 Li_2O 。结果表明, 在 LLZO 素坯中添加 2%(质量分数)的 Li_2WO_4 可将 LLZO 的烧结温度范围扩展至 $1130\sim 1230\text{ }^\circ\text{C}$, 且该温度范围内烧结获得的 LLZO 致密度均在 98%以上, 无异常晶粒长大现象。不仅如此, W 还可进入

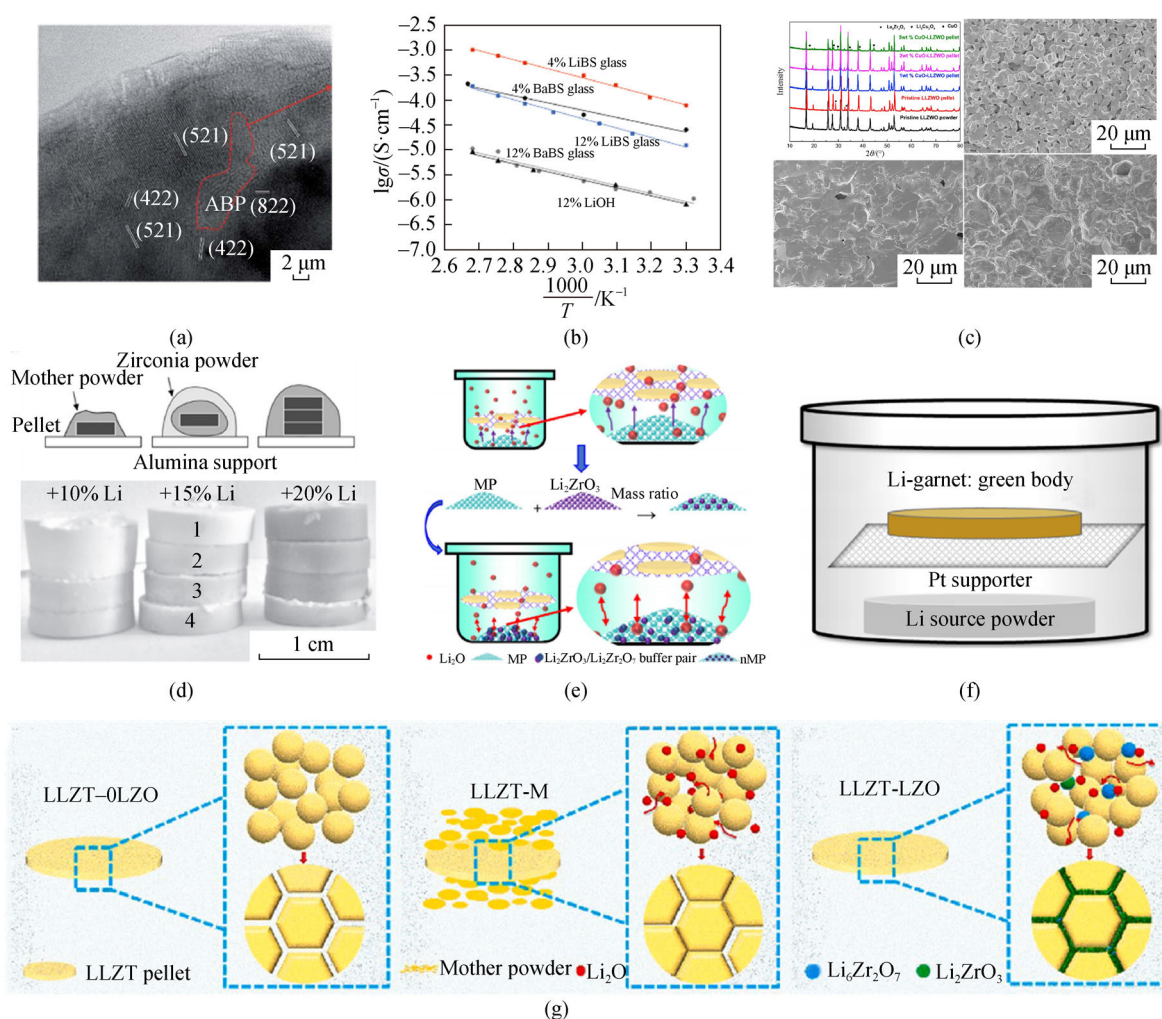


图 4 烧结助剂的研究进展: (a)LLZO/LBO 电解质的 TEM 照片^[64]; (b)不同含量及种类多元低熔点添加剂对陶瓷性能的影响^[65]; (c)不同质量分数烧结剂 CuO 对 LLZO 晶体结构及显微结构的影响^[66]; (d)包埋烧结的示意图^[68]; (e)可逆气氛控制 Li_2ZrO_3 埋粉添加剂的烧结示意图^[69]; (f)锂源-陶瓷分离烧结思路的示意图^[71]; (g)内源烧结助剂 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的作用示意图^[72]

Fig. 4 Research progress on sintering additives: (a) TEM image of LLZO/LBO electrolyte^[64]. (b) The effect of different contents and types of low melting point additives on ceramic properties^[65]. (c) Effect of different mass fractions of sintering aid CuO on the crystal structure and microstructure of LLZO^[66]. (d) Schematic diagram of the embedding-sintering^[68]. (e) Reversible atmosphere-controlled schematic diagram of Li_2ZrO_3 mother powder additive^[69]. (f) Schematic diagram of lithium source-green body separation sintering^[71]. (g) Schematic diagram of the role of endogenous sintering additives $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[72]

Zr 的位点, 从而引入更多的 Li 空位并稳定立方相 (见图 5a)。随后, Zheng 等^[74]进一步采用 Li_2CuO_2 作为多功能添加剂, 一方面, Li_2CuO_2 可作为富锂添加剂在高温过程为 LLZO 提供额外的内源 Li_2O 气氛, 并同时还作为低熔点添加剂降低 LLZO 烧结温度, 结果表明, 添加 0.5% 的 Li_2CuO_2 后, 在 1100 °C 常压烧结 30 min 即可获得致密度大于 96% 的 LLZO 电解质陶瓷, 同时 Li_2CuO_2 还能与 LLZO 在晶界处反应起到晶界增强的作用 (见图 5b)。但实验中也发现 Li_2CuO_2 的引入会提升 LLZO 的电子电导, 对于 LLZO 的长期稳定运行并不有利。因此, Zheng 等^[30]采用 LaTiO_3 作为多功能添加剂, 利用 LaTiO_3 及其高温下的分解产物来抑制烧结过程中的晶粒异常

生长现象, 同时增强相邻晶粒间的结合强度, 提高陶瓷断裂韧性, 且晶界处残留的 LaTiO_3 还显著降低了 LLZO 的电子导电性。基于此, 烧结获得的 LLZO 陶瓷电解质具有 96.74% 的致密度, 室温锂离子电导率为 $5.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 断裂强度为 145.41 MPa, 组装的锂对称电池可在 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定运行超过 2000 h, 综合性能优异 (见图 5c~图 5d)。

在晶界工程中, 通过优化烧结条件以及添加烧结助剂, 采用常压烧结可以获得致密度大于 95% 的 LLZO 陶瓷片, 并实现接近 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的锂离子电导率。然而, 要保证电池足够的使用寿命, 往往需要陶瓷的致密度提高至 99% 以上。通过引入多功能

添加剂增强晶界的结合强度、降低晶界电子电导率并提高离子电导率, 可以提升 LLZO 陶瓷的整体性

能。因此, 烧结工艺与多功能添加剂的协同优化是实现高性能 LLZO 陶瓷的关键。

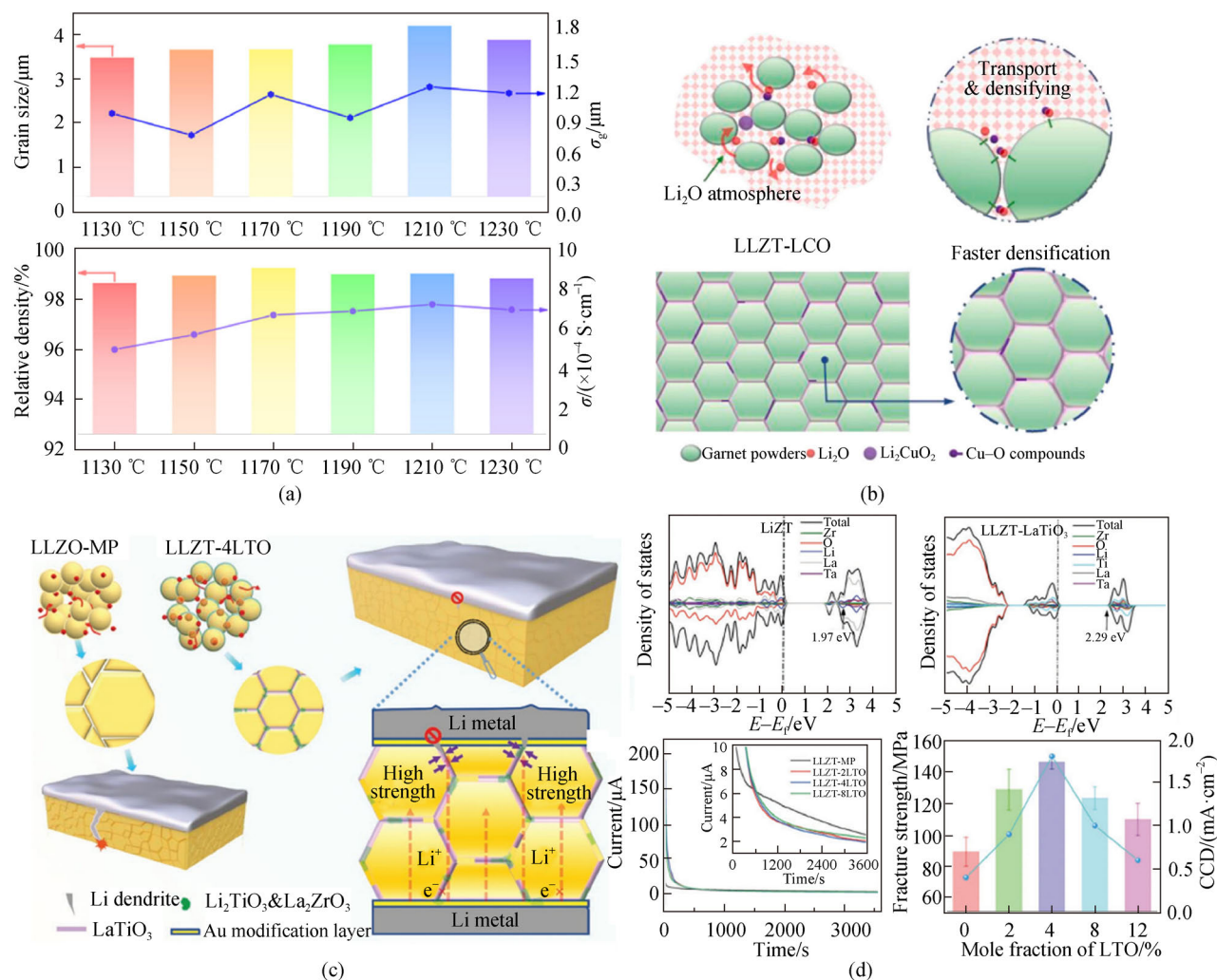


图 5 多功能添加剂的研究进展: (a) Li_2WO_4 对电解质晶粒尺寸、电导率及致密度的影响^[73]; (b) Li_2CuO_2 促进陶瓷致密化的机理示意图^[74]; (c) LaTiO_3 添加剂的作用机理^[30]; (d) LaTiO_3 对陶瓷电子电导率、断裂韧性的影响^[30]

Fig. 5 Research progress of multifunctional additives: (a) Effect of Li_2WO_4 on electrolyte grain size, conductivity, and densification^[73]. (b) Mechanism of Li_2CuO_2 to promote the densification of ceramics^[74]. (c) Mechanism of LaTiO_3 additives^[30] and (d) Effect of LaTiO_3 on the ceramic electronic conductivity and fracture toughness^[30]

3 LLZO 陶瓷薄膜化

电解质厚度对于电池能量密度有决定性的影响, Huang 等^[75]通过计算发现, 要实现较高的能量密度(大于 $400 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), 电解质厚度至少要小于 $25 \mu\text{m}$; 对于 LLZO 陶瓷电解质的前期研究大多基于较厚的 LLZO 陶瓷(厚度大于 $500 \mu\text{m}$), 对 LLZO 本身的属性, 包括致密度、离子电导率、电子电导率等以及 LLZO 与正负极间的界面开展研究。但对于 LLZO 的实际应用, 薄膜化具有更重要的意义。因此, 接下来对 LLZO 陶瓷的薄膜化研究进展进行综述, 对目前出现的一些新型的适用于陶瓷薄膜的制备工艺进行总结。

3.1 薄膜化研究进展

LLZO 陶瓷薄膜化后将导致陶瓷力学性能降低, 因此, 平衡电解质的厚度与强度之间的关系, 同时通过合理的结构设计来实现 LLZO 陶瓷的薄膜化对推动 LLZO 陶瓷的实际应用具有重要的意义。基于此, 不同结构的陶瓷薄膜, 包括单层致密陶瓷、多层陶瓷、单层多孔陶瓷均有研究和报道。

3.1.1 单层致密 LLZO 陶瓷的研究进展

Yi 等^[76]采用火焰喷涂热解法制备了 LLZO 纳米粉体, 随后采用流延法制备出厚度仅为 $30 \mu\text{m}$ 且具有一定韧性的 LLZO 陶瓷, 致密度为 94%, 离子电导率为 $2\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 研究还发现陶瓷薄膜与块体陶瓷的制备存在显著差异, 氧化锂气氛的控制对于薄膜的

致密度以及相纯度影响更大, 随着厚度的降低, 立方相 LLZO 占比降低、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 杂相增多(见图 6a~图 6c)。进一步, Yi 等^[77]采用喷雾热解法制备了 LLZO 纳米粉体, 并通过流延、1130 °C 烧结 20 min 后获得了厚度仅为 25 μm 的 LLZO 陶瓷薄膜, 25 °C 的离子电导率为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。但由于单层陶瓷薄膜力学性能较差, 因此, 上述制备的 LLZO 陶瓷薄膜并未进行电池组装。随后 Kim 等^[78]也基于流延工艺制备出厚度约为 74 μm 的 LLZO 陶瓷薄膜, 通过在 LLZO 表面修饰 Ag 层, 并与 Ag-C 修饰层进行等静压结合, 最后, 再通过等静压的方式将其与锂金属结合并匹配 NCM333, 组装的软包电池在 $1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电

流密度下有效地循环了 800 次, 验证了 LLZO 陶瓷薄膜在固态电池中的应用潜力(见图 6d~图 6f)。与此同时, Gallagher 等^[79]采用镀金后冷等静压贴锂的方式组装了 LLZO 陶瓷薄膜基(约 100 μm)锂金属电池, 研究了不同压力下电池的性能表现, 发现在 0.7 MPa 压力下电池具有最佳的性能(见图 6g~图 6h)。

3.1.2 多层 LLZO 陶瓷的研究进展 在单层陶瓷膜的基础上, 通过在电极侧增加多孔层, 一方面, 可以提高电解质强度; 另一方面, 该多孔层也可作为电极活性物质的载体, 提高活性物质载量, 致密的中间薄层则可以为离子传输提供较短的传导路径, 并

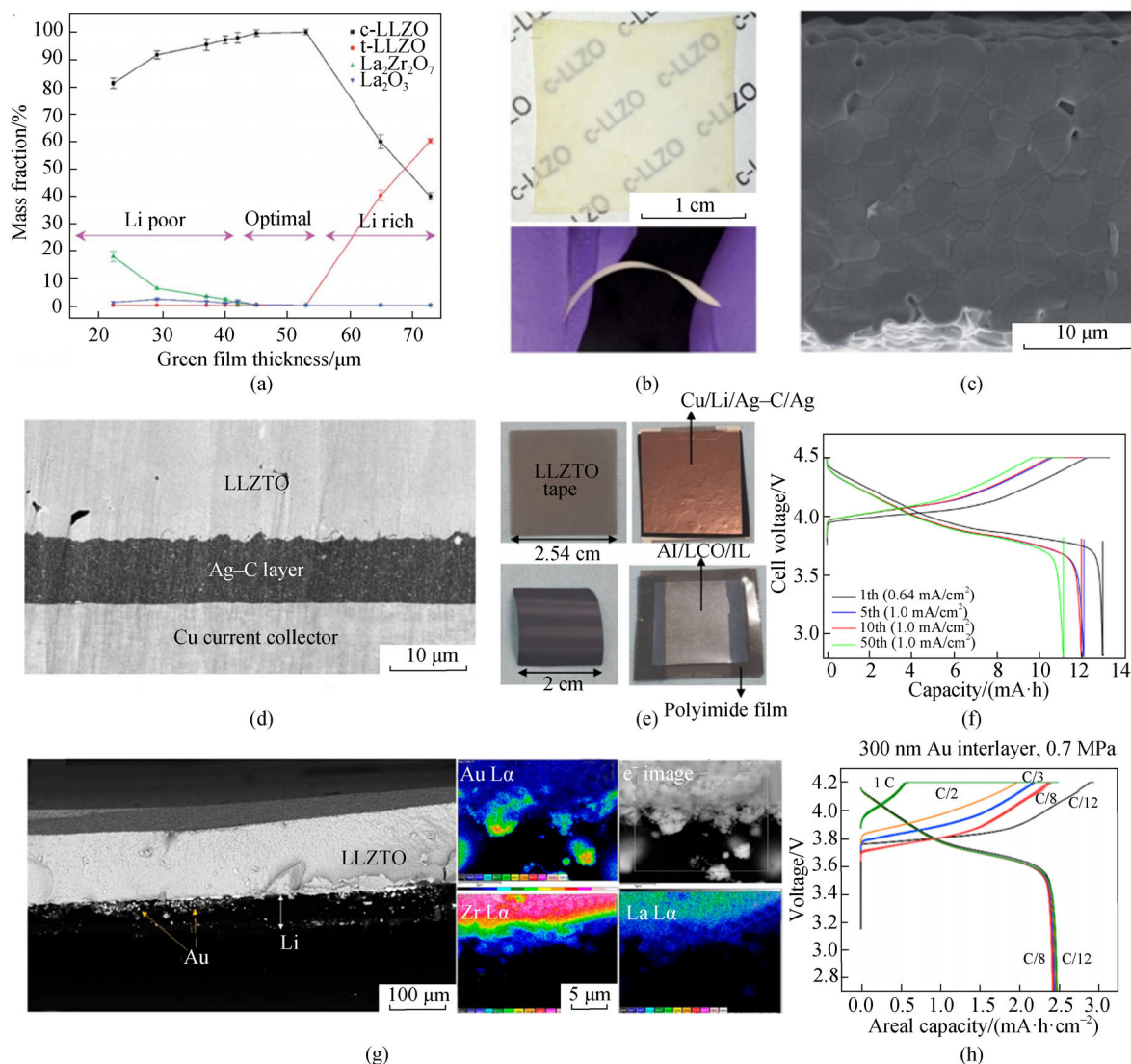


图 6 单层陶瓷薄膜的研究进展: (a) 相同烧结制度下不同厚度陶瓷薄膜的物相组成^[76]; (b-c) 30 μm 厚陶瓷薄膜的实物及断面 SEM 照片^[76]; (d) LLZO 陶瓷薄膜及 Ag-C 层的断面 SEM 照片^[78]; (e-f) 基于 74 μm 厚陶瓷薄膜的软包电池内部实物图及电化学性能^[78]; (g) Li/Au/LLZO 的断面 SEM 照片^[79]; (h) 100 μm 的陶瓷薄膜, 在 0.7 MPa 压力下的电化学性能表现^[79]

Fig. 6 Progress of single-layer ceramic films: (a) Phase composition of ceramic films with different thicknesses under the same sintering condition^[76]. (b-c) Digital images and cross-sectional SEM images of 30 μm thick ceramic film^[76]. (d) Cross-sectional SEM image of LLZO ceramic film and Ag-C layer^[78]. (e-f) Digital images of the inside of a battery based on 74 μm thick ceramic film and electrochemical performance^[78]. (g) Cross-section SEM image of Li/Au/LLZO^[79]. (h) Electrochemical performance based on 100 μm ceramic film at 0.7 MPa pressure^[79]

可有效地阻断枝晶生长。Hu 等^[80]设计了一种多层结构的陶瓷薄膜，其中致密层仅为 35 μm ，多孔层为 70 μm ，测试结果表明 22 $^{\circ}\text{C}$ 时致密层的离子电导率为 $2.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，随后将多孔层作为正极 S 载体，渗硫后组装固态 Li-S 电池，在 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高载量下，电池可稳定运行超过 30 圈(见图 7a)。随后其进一步延续了该结构^[81]，制备出多孔-致密-多孔的 3 层陶瓷结构，通过在多孔层沉积亲锂物质 ZnO 后通过融锂的方式组装锂对称电池，在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下可稳定循环超过 300 h，表明该多孔层可作为锂金属的三维离子传导框架(见图 7b)。在此基础上，Wachsman 等^[82]将上述 2 项工作进行结合，在一侧

多孔层渗硫作为复合正极，另一侧融锂作为复合负极组装 Li-S 电池，其硫正极实现了 $1244 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量(见图 7c~图 7d)。更进一步，Wachsman 等^[34]发现通过多孔层 LLZO 中掺入 Nb、Nd、Cr、Ce 等元素，可以将多孔层 LLZO 的电子电导率提升 3~4 个数量级，电子电导率的提升有利于在复合层构建离子-电子混合通道，从而调控锂金属在多孔层中的沉积-剥离行为，基于改性的多孔-致密-多孔结构组装的锂对称电池可以获得高达 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的临界电流密度，超过了以往所有报道的研究结果(见图 7e~图 7f)。但就目前，大面积 LLZO 陶瓷薄膜的规模制备仍面临挑战。

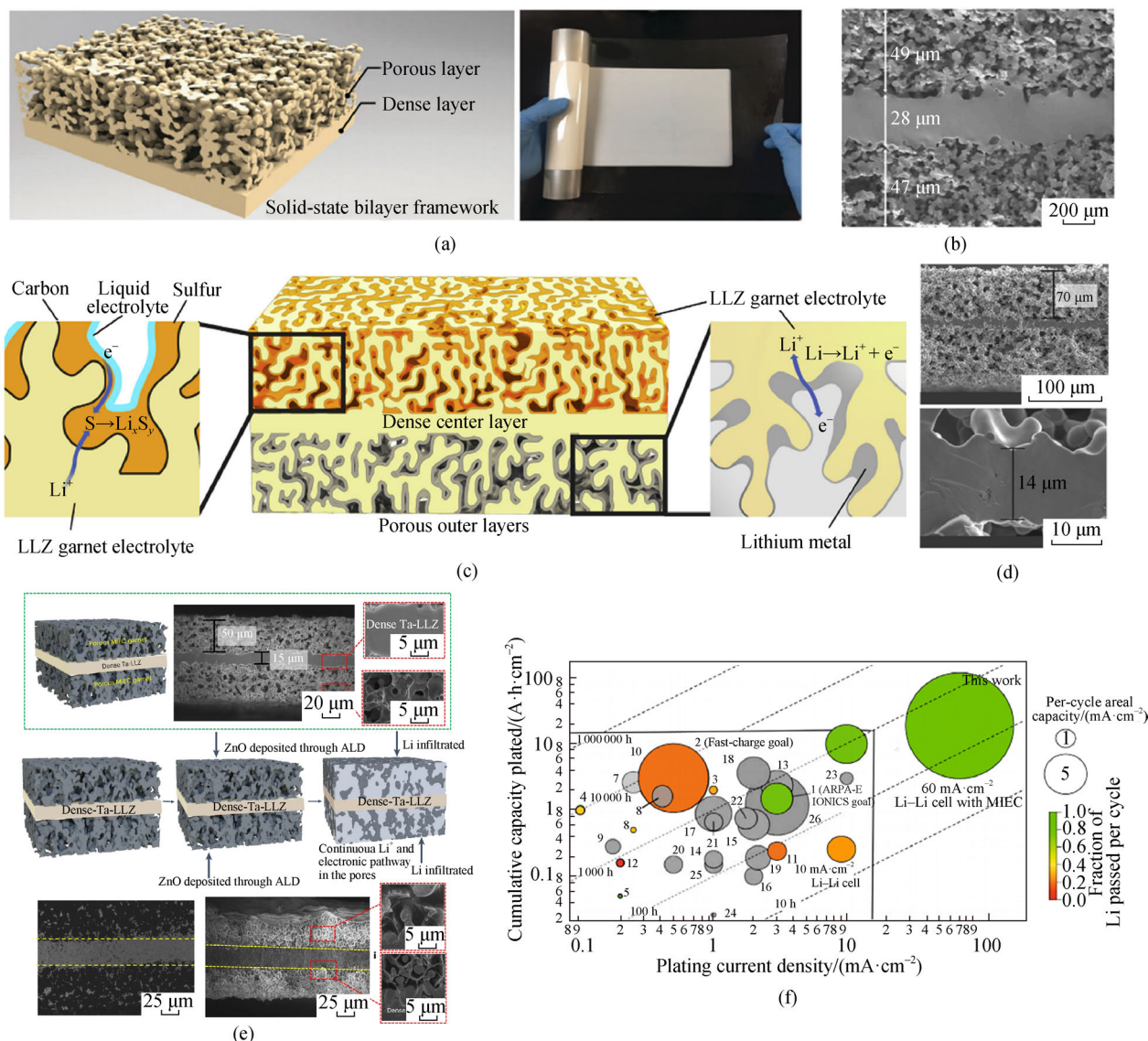


图 7 多层陶瓷薄膜的研究进展: (a) 致密/多孔双层 LLZO 陶瓷的示意图及流延素坯的实物图^[80]; (b) 多孔/致密/多孔 3 层 LLZO 陶瓷的断面 SEM 照片^[81]; (c-d) 基于多孔/致密/多孔 3 层 LLZO 陶瓷的锂金属电池示意图及陶瓷的断面 SEM 照片^[82]; (e) 3 层结构陶瓷及电池构型的示意图^[34]; (f) 锂对称电池的性能对比图^[34]

Fig. 7 Research progress of multilayer ceramic films: (a) Schematic diagram of dense/porous bilayer LLZO ceramic and digital image of green body^[80]. (b) SEM image of porous/dense/porous three-layer LLZO ceramic^[81]. (c-d) Schematic diagram of lithium-metal batteries based on porous/dense/porous three-layer LLZO ceramic and ceramic cross-section SEM images^[82]. (e) Three-layer structure of ceramic and cell configuration schematic^[34]. (f) Comparison of lithium-symmetric battery performance^[34]

3.1.3 单层多孔 LLZO 陶瓷的研究进展 Kovalenko 等^[83]通过对流延后素坯烧结制度的控制, 获得了厚度约 50 μm 的单层 LLZO 多孔陶瓷, 随后在 2 侧通过冷等静压的方式引入锂金属构成锂对称电池, 通过控制锂金属的用量确保中间部位仍为多孔结构, 基于此制备的锂对称电池的临界电流密度达到 1.15 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (见图 8a~图 8b)。除了上述的单层致密/多孔 LLZO 陶瓷薄膜以及多层结构 LLZO 陶瓷外, 通过流延法制备多孔陶瓷薄膜, 再将其与聚合物复合以弥补陶瓷的脆性也是目前 LLZO 陶瓷薄膜化重要的技术路线之一。Wen 等^[84]采用流延法制备了厚度仅为 12 μm 的多孔 LLZO 陶瓷, 并以此作为骨架, 通过原位固化法获得双连续相的复合薄膜固体电解质, 得益于连续的陶瓷骨架结构对离子传输的贡献, 复合电解质表现出 $1.19\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的离子电导率以及 0.83 的高离子迁移数, 基于该电解质匹配

面载量 4 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 NCM83 正极以及 50 μm 的锂金属负极有望获得大于 350 $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以及 1150 $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ 的能量密度(见图 8c~图 8e)。随后 Wang 等^[85]同样基于该结构, 通过构建理论模型来揭示多孔 LLZO 陶瓷骨架对于复合凝胶电解质性能提升的关键作用, 结果表明, 高弹性模量的复合凝胶电解质可以通过调节枝晶尖端的电化学反应速率, 将负极表面锂枝晶重塑为粗壮和致密的形态, 延缓枝晶生长(见图 8f~图 8h)。此外, Chen 等^[86]通过在 LLZO 多孔骨架中复合 PEGDA, 复合电解质厚度约 50 μm , 电解液含量为 3% 时, 复合电解质的离子电导率为 $5\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 临界电流密度 3.4 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 再次证明了多孔骨架的快速离子传输特性及抗枝晶性能。多孔陶瓷骨架相对致密陶瓷, 烧结工艺更为简单, 同时可与聚合物进行复合, 综合两者的优势, 是 LLZO 陶瓷薄膜实用化的重要技术路线。

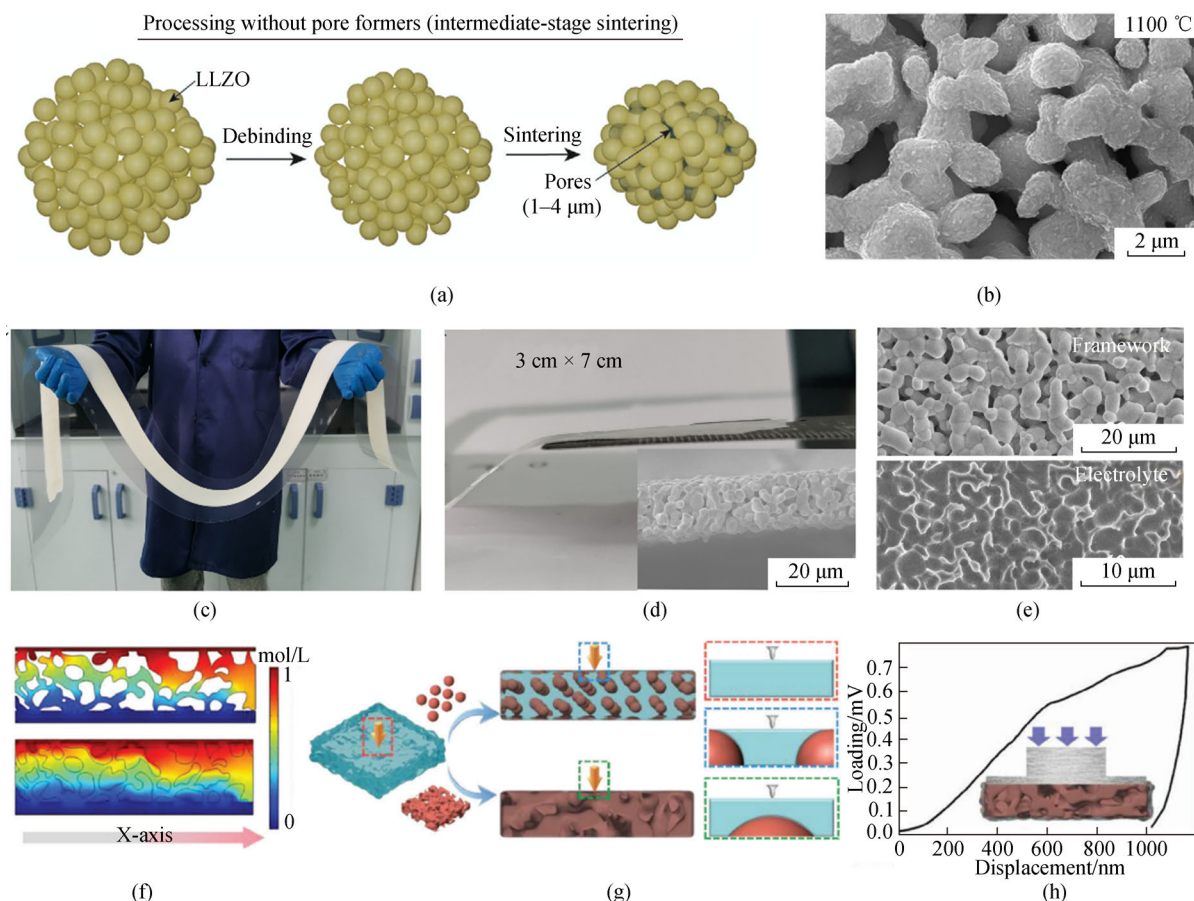


图 8 单层多孔陶瓷薄膜的研究进展: (a-b)多孔 LLZO 陶瓷制备的示意图及烧结后的 SEM 照片^[83]; (c-e)流延 LLZO 素坯的实物图, LLZO 陶瓷薄膜的实物图以及 LLZO 多孔陶瓷复合前后表面的 SEM 照片^[84]; (f)不同结构陶瓷填料的离子电导率差异对 Li^+ 浓度的影响^[85]; (g)基于不同结构陶瓷填料的模型示意图^[85]; (h)复合电解质的纳米压痕曲线^[85]

Fig. 8 Research progress of single-layer porous ceramic films: (a-b) Schematic diagram of the preparation of porous LLZO ceramic and SEM image after sintering^[83]. (c-e) Digital image of the LLZO ceramic green body, flexibility test of the LLZO ceramic skeleton (3 cm $\times$ 7 cm), and SEM images of the surfaces of LLZO porous ceramic before and after compositing^[84]. (f) Effect of the difference in ionic conductivity of ceramic fillers with different structures on the concentration of Li^+ ^[85]. (g) Schematic diagram of the model based on different structural ceramic fillers^[85]. (h) Nanoindentation curve of the composite electrolyte^[85]

3.2 新型陶瓷薄膜制备工艺的研究进展

流延法在 LLZO 陶瓷薄膜制备中已得到广泛应用,但由于 LLZO 烧结温度高,同时组成中的 Li、La、Zr、O 的挥发性能差异很大,因此,烧结前素坯的质量,包括均匀性、平整性、残余应力等,以及烧结制度对烧结后 LLZO 的相纯度、离子电导率、表面状态以及膜平整度具有显著的影响。

Hu 等^[87]针对传统陶瓷材料烧结时间长,存在易挥发组分导致烧结困难等问题,开发了一种超快烧结技术,通过在惰性气氛下利用焦耳热快速加热陶瓷素坯,极大地抑制了组分的挥发(见图 9a)。作者以 LLZO 为例,通过在 1227 °C 快速烧结 30 s 后获得的 Ta 掺杂 LLZO 陶瓷的致密度达到了 97%,室温离子电导率达到 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Hu 等^[88]

还对超快烧结过程中晶粒的演变过程以及不同部位烧结结束后陶瓷的显微组织进行了观察和分析,发现不同区域的晶粒尺寸具有良好的一致性(见图 9b)。随后, Hu 等^[89]采用该方法制备了 LLZO 陶瓷薄膜,随着烧结温度的提高,获得了从多孔到致密微观结构的 LLZO 陶瓷,厚度从十几微米到几微米不等(见图 9c)。除超快烧结外, Wu 等^[90]通过基于大气等离子喷涂技术(APS),并结合后退火处理成功制备了厚度在 30~300 μm 范围的石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)薄膜。测试结果表明,电解质在室温(25 °C)时的离子电导率为 $3.82 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,此外,厚度为 300 μm 的 LLZO 薄膜具有 157 MPa 的抗弯强度,该制备方法具有高效、低成本的优势(见图 9d~图 9e)。

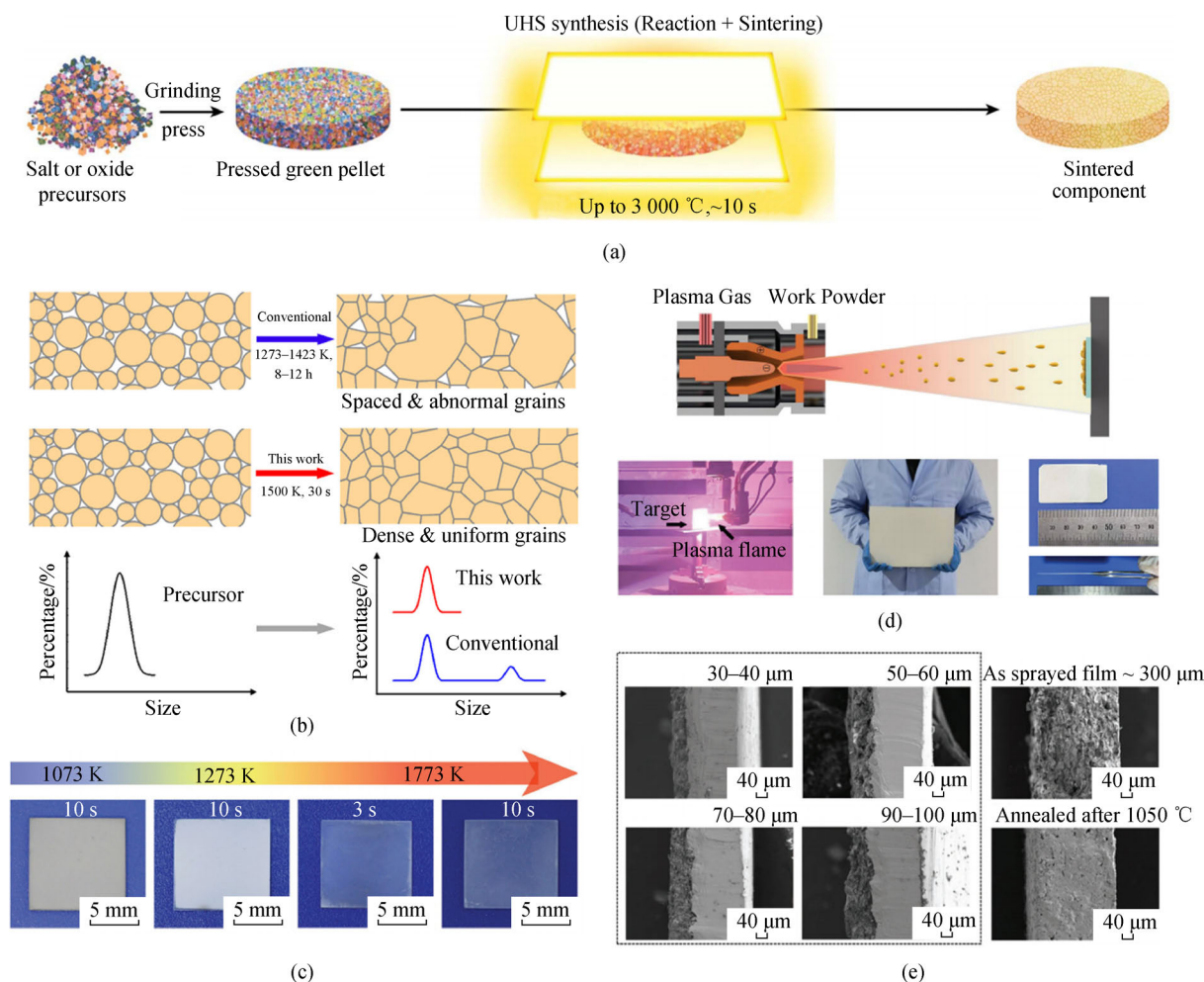


图 9 新型陶瓷薄膜制备工艺的研究进展: (a)超快烧结制备方法的示意图^[87]; (b)不同烧结方式陶瓷显微结构的差异示意图^[88]; (c)不同烧结温度 LLZO 陶瓷薄膜的实物图^[89]; (d)等离子体喷涂技术的示意图^[90]; (e)基于等离子体喷涂技术制备的不同厚度陶瓷薄膜的断面 SEM 照片^[90]

Fig. 9 Research progress of novel ceramic film preparation process: (a) Schematic diagram of ultrafast sintering^[87]. (b) Schematic diagram of ceramic microstructure differences between different sintering methods^[88]. (c) Digital images of LLZO ceramic films with different sintering temperatures^[89]. (d) Schematic diagram of plasma spraying technology^[90]. (e) Cross-section SEM images of ceramic films with different thicknesses prepared based on plasma spraying technology^[90]

电解质薄膜化是电解质实用化过程中至关重要的一步, 已引起学术界的广泛关注, 并提出了包括单层致密陶瓷、多层陶瓷及单层多孔陶瓷等多种技术路线。研究表明, 单层陶瓷和多孔陶瓷的厚度通常集中在 50~100 μm 范围内, 进一步缩减厚度面临着制备工艺和陶瓷力学性能的双重限制。而单层多孔陶瓷通过与聚合物复合, 能够在较薄的厚度下仍保持优异的电化学性能。然而, 在这一体系中, 陶瓷的特性未能得到完全发挥。综上所述, 这 3 种技术路线各具优势, 但也存在一定的局限性。此外, 尽管超快烧结等新型烧结技术能有效缓解陶瓷在高温烧结过程中锂挥发的问题, 同时缩短了制备时间, 但大尺寸、表面平整光滑的 LLZO 陶瓷薄膜的制备仍然面临挑战。此外, LLZO 的原料成本较高, 亦是制约电解质薄膜实用化的关键因素之一。

4 结论与展望

石榴石型(LLZO)固体电解质因其优异的综合性能, 在固态锂金属电池中具有广阔的应用前景, 通过优化烧结制度, 添加烧结助剂或其他多功能添加剂对陶瓷电解质的晶界特性进行优化, 包括提高致密度, 改善晶界结合强度, 阻碍锂枝晶在陶瓷内部的扩展; 降低电子导电性, 抑制锂枝晶在陶瓷内部的成核趋势以及通过提高锂离子电导率避免锂离子在晶界处的累积, 以上策略通过对陶瓷本体进行改性, 在提升陶瓷电化学、力学性能方面已经取得了显著的进展。在此基础上, 在陶瓷薄膜化进程中, 研究人员提出了单层致密陶瓷、多层陶瓷、单层多孔陶瓷复合聚合物等多种技术路线以推动石榴石型固体电解质的实际应用, 也取得了较大的进展。

尽管如此, 实现石榴石型固体电解质在全固态锂电池中的实际应用仍面临着一系列的挑战, 今后还需重点对以下问题开展研究:

1) 利用人工智能、高通量计算等在陶瓷烧结添加剂优化方面的应用: 通过添加烧结助剂、晶界第二相等可以显著提升陶瓷的各项性能, 保证电池的平稳运行, 但通过人工方式进行实验, 效率太低。而通过人工智能、高通量计算快速筛选的方式有望在更短的时间内获得性能更为优异的添加剂, 从而快速提升陶瓷本体的性能。

2) 开发新型的陶瓷薄膜制备工艺: 尽管流延法已被广泛应用于陶瓷薄膜的制备, 但针对 LLZO 中存在的锂损失问题以及高温下强烈的反应特性, 仍需优化制造工艺, 开发新型的烧结工艺也是必要的。

此外, 2.1 节中指出粉体粒径对 LLZO 陶瓷烧结过程具有显著影响。相比块体陶瓷, 陶瓷薄膜具有更高的比表面积, 并且对烧结后晶粒的均匀性、膜表面的粗糙度、平整度以及力学性能提出了更高要求。因此, 调控粉体粒径和烧结活性, 是优化烧结陶瓷薄膜各项性能指标的重要举措。

3) 全电池的制备, 评估和分析: 叠层设计是全固态电池获得高电压、高能量密度比较理想和合理的路线, 由于陶瓷薄膜电解质具有较高的脆性, 会显著影响堆叠过程的操作, 对陶瓷膜的应力及其分布进行优化, 以防止薄膜出现破裂或裂纹尤为重要。与此同时, 陶瓷薄膜的表面刚性对电极与电解质之间的界面接触非常不利。通过热压工艺能够有效改善界面接触, 深入系统研究热压工艺, 有助于推动陶瓷薄膜固态电池的实际应用。此外, 基于陶瓷电解质固态电池的测试标准、表征技术、失效分析也需要同步进行, 为陶瓷基固态锂金属电池的实际应用建立基础。

参考文献:

- [1] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2(4): 16103.
- [2] CHEN R S, LI Q H, YU X Q, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6820–6877.
- [3] ZHANG J, JIN J, SHENG O W, et al. Achieving higher critical current density in LGPS-based lithium metal batteries via a synergistic interlayer for physical inhibition and chemical scavenging of lithium dendrites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(44): 60376–60386.
- [4] DUAN H, YIN Y X, SHI Y, et al. Dendrite-free Li-metal battery enabled by a thin asymmetric solid electrolyte with engineered layers[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(1): 82–85.
- [5] SUO L M, XUE W J, GOBET M, et al. Fluorine-donating electrolytes enable highly reversible 5-V-class Li metal batteries[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115(6): 1156–1161.
- [6] ZHA W P, RUAN Y D, WEN Z Y. A Janus $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ with high critical current density for high-voltage lithium batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132506.
- [7] WAN Z P, LEI D N, YANG W, et al. Low resistance-integrated all-solid-state battery achieved by $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{12}\text{O}_{12}$ nanowire upgrading polyethylene oxide (PEO) composite electrolyte and PEO cathode binder[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(1): 1805301.
- [8] WU J Y, RAO Z X, CHENG Z X, et al. Ultrathin, flexible polymer electrolyte for cost-effective fabrication of all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(46): 1902767.
- [9] CAI M L, JIN J, XIU T P, et al. *In-situ* constructed lithium-salt lithiophilic layer inducing bi-functional interphase for stable LLZO/Li interface[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 47: 61–69.
- [10] SEINO Y, OTA T, TAKADA K, et al. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable

- batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(2): 627–631.
- [11] LIANG J W, LI X N, ADAIR K R, et al. Metal halide superionic conductors for all-solid-state batteries[J]. *Acc Chem Res*, 2021, 54(4): 1023–1033.
- [12] 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.
- [13] ZHANG K, WU F, WANG X R, et al. 8.5 μm -thick flexible-rigid hybrid solid–electrolyte/lithium integration for air-stable and interface-compatible all-solid-state lithium metal batteries (adv. energy mater. 24/2022)[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(24): 2270100.
- [14] ZHAO J L, WANG X L, WEI T T, et al. Current challenges and perspectives of garnet-based solid-state electrolytes[J]. *J Energy Storage*, 2023, 68: 107693.
- [15] XU L, LU Y, ZHAO C Z, et al. Toward the scale-up of solid-state lithium metal batteries: The gaps between lab-level cells and practical large-format batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(4): 2002360.
- [16] ZHA W P, LI W W, RUAN Y D, et al. *In situ* fabricated ceramic/polymer hybrid electrolyte with vertically aligned structure for solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 36: 171–178.
- [17] JIANG Z Y, WANG S Q, CHEN X Z, et al. Tape-casting $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ ceramic electrolyte films permit high energy density of lithium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(6): 1906221.
- [18] JIANG T L, HE P G, WANG G X, et al. Solvent-free synthesis of thin, flexible, nonflammable garnet-based composite solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(12): 1903376.
- [19] RUAN Y D, LU Y, HUANG X, et al. Acid induced conversion towards a robust and lithiophilic interface for $\text{Li-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid-state batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(24): 14565–14574.
- [20] LI W W, SUN C Z, JIN J, et al. Realization of the Li^+ domain diffusion effect via constructing molecular brushes on the LLZTO surface and its application in all-solid-state lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(48): 27304–27312.
- [21] CAI M L, LU Y, YAO L, et al. Robust Conversion-Type Li/Garnet interphases from metal salt solutions[J]. *Chem Eng J*, 2021, 417: 129158.
- [22] XU L Q, LI J Y, DENG W T, et al. Garnet solid electrolyte for advanced all-solid-state Li batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(2): 2000648.
- [23] WANG D W, ZHU C B, FU Y P, et al. Interfaces in garnet-based all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(39): 2001318.
- [24] WANG L C, WU J X, BAO C S, et al. Interfacial engineering for high-performance garnet-based solid-state lithium batteries[J]. *SusMat*, 2024, 4(1): 72–105.
- [25] YU S, SIEGEL D J. Grain boundary softening: A potential mechanism for lithium metal penetration through stiff solid electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(44): 38151–38158.
- [26] HAN F D, WESTOVER A S, YUE J, et al. High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 187–196.
- [27] XIE X W, XING J J, HU D L, et al. Lithium expulsion from the solid-state electrolyte $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ by controlled electron injection in a SEM[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(6): 5978–5983.
- [28] CAO D X, ZHAO Y Y, SUN X, et al. Processing strategies to improve cell-level energy density of metal sulfide electrolyte-based all-solid-state Li metal batteries and beyond[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(11): 3468–3489.
- [29] PAOLELLA A, LIU X, DAALI A, et al. Enabling high-performance NASICON-based solid-state lithium metal batteries towards practical conditions[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(30): 2102765.
- [30] ZHENG C J, LU Y, SU J M, et al. Grain boundary engineering enabled high-performance garnet-type electrolyte for lithium dendrite free lithium metal batteries[J]. *Small Methods*, 2022, 6(9): e2200667.
- [31] SONG Y L, YANG L Y, ZHAO W G, et al. Revealing the short-circuiting mechanism of garnet-based solid-state electrolyte[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(21): 1900671.
- [32] XU S M, MCOWEN D W, WANG C W, et al. Three-dimensional, solid-state mixed electron-ion conductive framework for lithium metal anode[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(6): 3926–3933.
- [33] XU S M, MCOWEN D W, ZHANG L, et al. All-in-one lithium-sulfur battery enabled by a porous-dense-porous garnet architecture[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 458–464.
- [34] ALEXANDER G V, SHI C M, O'NEILL J, et al. Extreme lithium-metal cycling enabled by a mixed ion- and electron-conducting garnet three-dimensional architecture[J]. *Nat Mater*, 2023, 22: 1136–1143.
- [35] CHENG L, CHEN W, KUNZ M, et al. Effect of surface microstructure on electrochemical performance of garnet solid electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(3): 2073–2081.
- [36] BOTROS M, DJENADIC R, CLEMENS O, et al. Field assisted sintering of fine-grained $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ solid electrolyte and the influence of the microstructure on the electrochemical performance[J]. *J Power Sources*, 2016, 309: 108–115.
- [37] 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 Ion*, 2012, 206: 28–32.
- [38] HUANG W L, ZHAO N, BI Z J, et al. Can we find solution to eliminate Li penetration through solid garnet electrolytes?[J]. *Mater Today Nano*, 2020, 10: 100075.
- [39] SAMSON A J, HOFSTETTER K, BAG S, et al. A bird's-eye view of Li-stuffed garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes for advanced all-solid-state Li batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(10): 2957–2975.
- [40] TANTRATIAN K, YAN H H, ELLWOOD K, et al. Unraveling the Li penetration mechanism in polycrystalline solid electrolytes[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(13): 2003417.
- [41] 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.
- [42] BIAO J, HAN B, CAO Y D, et al. Inhibiting formation and reduction of Li_2CO_3 to LiC_x at grain boundaries in garnet electrolytes to prevent Li penetration[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(12): 2208951.
- [43] LU Y, HUANG X, RUAN Y D, et al. An *in situ* element permeation constructed high endurance Li–LLZO interface at high current densities[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(39): 18853–18858.
- [44] ZHANG L Q, YANG T T, DU C C, et al. Lithium whisker growth and stress generation in an *in situ* atomic force microscope–environmental transmission electron microscope set-up[J]. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15(2): 94–98.

- [45] NASIR M, PARK J Y, HEO P, et al. Li-La-Zr-O garnets with high Li-ion conductivity and air-stability by microstructure-engineering[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(35): 2303397.
- [46] KATAOKA K, NAGATA H, AKIMOTO J. Lithium-ion conducting oxide single crystal as solid electrolyte for advanced lithium battery application[J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 9965.
- [47] MARK WELLER J, WHETTEN J A, CHAN C K. Nonaqueous polymer combustion synthesis of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ nanopowders[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(1): 953–962.
- [48] XU D, SU J M, JIN J, et al. *In situ* generated fireproof gel polymer electrolyte with $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ As initiator and ion-conductive filler[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(25): 1900611.
- [49] HUANG X, LIU C, LU Y, et al. A Li-Garnet composite ceramic electrolyte and its solid-state Li-S battery[J]. *J Power Sources*, 2018, 382: 190–197.
- [50] 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.
- [51] YAMADA H, ITO T, HONGAHALLY BASAPPA R. Sintering mechanisms of high-performance garnet-type solid electrolyte densified by spark plasma sintering[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 222: 648–656.
- [52] BARAI P, FISTER T, LIANG Y J, et al. Investigating the calcination and sintering of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) solid electrolytes using operando synchrotron X-ray characterization and mesoscale modeling[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(12): 4337–4352.
- [53] KOKAL I, SOMER M, NOTTEN P H L, et al. Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-related type structure[J]. *Solid State Ion*, 2011, 185(1): 42–46.
- [54] SHAO C Y, LIU H X, YU Z Y, et al. Structure and ionic conductivity of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte prepared by chemical co-precipitation method[J]. *Solid State Ion*, 2016, 287: 13–16.
- [55] ROSENKIEWITZ N, SCHUHMACHER J, BOCKMEYER M, et al. Nitrogen-free Sol-gel synthesis of Al-substituted cubic garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)[J]. *J Power Sources*, 2015, 278: 104–108.
- [56] HUANG X, SHEN C, RUI K, et al. Influence of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ additive on densification and Li^+ conductivity for Ta-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet[J]. *JOM*, 2016, 68(10): 2593–2600.
- [57] KIM Y, JO H, ALLEN J L, et al. The effect of relative density on the mechanical properties of hot-pressed cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(4): 1367–1374.
- [58] HUANG X, LU Y, GUO H J, et al. None-mother-powder method to prepare dense Li-garnet solid electrolytes with high critical current density[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(10): 5355–5365.
- [59] XIANG W Y, MA R T, LIU X Y, et al. Rapid Li compensation toward highly conductive solid state electrolyte film[J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 108816.
- [60] ZHANG Y H, CHEN F, TU R, et al. Effect of lithium ion concentration on the microstructure evolution and its association with the ionic conductivity of cubic garnet-type nominal $\text{Li}_7\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *Solid State Ion*, 2016, 284: 53–60.
- [61] 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.
- [62] WOLFENSTINE J, RANGASAMY E, ALLEN J L, et al. High conductivity of dense tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *J Power Sources*, 2012, 208: 193–196.
- [63] ZHANG Y H, CHEN F, TU R, et al. Field assisted sintering of dense Al-substituted cubic phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2014, 268: 960–964.
- [64] XIE H L, LI C L, KAN W H, et al. Consolidating the grain boundary of the garnet electrolyte LLZTO with Li_3BO_3 for high-performance $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ hybrid solid batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(36): 20633–20639.
- [65] ROSERO-NAVARRO N C, YAMASHITA T, MIURA A, et al. Effect of sintering additives on relative density and Li-ion conductivity of Nb-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(1): 276–285.
- [66] ZHANG W Q, SUN C W. Effects of CuO on the microstructure and electrochemical properties of garnet-type $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{W}_{0.35}\text{O}_{12}$ solid electrolyte[J]. *J Phys Chem Solids*, 2019, 135: 109080.
- [67] HUANG X, LU Y, SONG Z, et al. Manipulating Li_2O atmosphere for sintering dense $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 207–217.
- [68] DOBRETISOV E A, MATEYSHINA Y G, UVAROV N F. Influence of lithium oxide excess and alumina on grain boundary resistance of $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ solid electrolyte[J]. *Solid State Ion*, 2017, 299: 55–59.
- [69] ZHENG C J, CHEN Y, DONG H X, et al. Dynamic lithium-compensation mechanism for densification of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte by Li_2O atmosphere buffer pair[J]. *Nano Res*, 2024, 17(7): 6184–6191.
- [70] HUANG Z Y, LIU K, CHEN L H, et al. Sintering behavior of garnet-type $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ in Li_2CO_3 atmosphere and its electrochemical property[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2017, 14(5): 921–927.
- [71] HUANG X, SONG Z, XIU T P, et al. Searching for low-cost Li_xMO_y compounds for compensating Li-loss in sintering of Li-garnet solid electrolyte[J]. *J Materiomics*, 2019, 5(2): 221–228.
- [72] ZHENG C J, RUAN Y D, SU J M, et al. Grain boundary modification in garnet electrolyte to suppress lithium dendrite growth[J]. *Chem Eng J*, 2021, 411: 128508.
- [73] ZHENG C J, SU J M, SONG Z, et al. Improvement of density and electrochemical performance of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for solid-state lithium metal batteries enabled by W and Ta co-doping strategy[J]. *Mater Today Energy*, 2022, 27: 101034.
- [74] ZHENG C J, SU J M, SONG Z, et al. Sintering promotion and electrochemical performance of garnet-type electrolyte with Li_2CuO_2 additive[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 933: 167810.
- [75] WU J Y, YUAN L X, ZHANG W X, et al. Reducing the thickness of solid-state electrolyte membranes for high-energy lithium batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(1): 12–36.
- [76] YI E, WANG W M, KIEFFER J, et al. Flame made nanoparticles permit processing of dense, flexible, Li^+ conducting ceramic electrolyte thin films of cubic- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (c-LLZO)[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(33): 12947–12954.
- [77] YI E, WANG W M, KIEFFER J, et al. Key parameters governing the densification of cubic- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Li^+ conductors[J]. *J Power Sources*, 2017, 352: 156–164.
- [78] KIM J S, YOON G, KIM S, et al. Surface engineering of inorganic solid-state electrolytes via interlayers strategy for developing long-cycling quasi-all-solid-state lithium batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 782.
- [79] THENUWARA A C, THOMPSON E L, MALKOWSKI T F, et al.

- Interplay among metallic interlayers, discharge rate, and pressure in LLZO-based lithium–metal batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(10): 4016–4023.
- [80] FU K, GONG Y H, HITZ G T, et al. Three-dimensional bilayer garnet solid electrolyte based high energy density lithium metal–sulfur batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(7): 1568–1575.
- [81] YANG C P, ZHANG L, LIU B Y, et al. Continuous plating/stripping behavior of solid-state lithium metal anode in a 3D ion-conductive framework[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115(15): 3770–3775.
- [82] HITZ G T, MCOWEN D W, ZHANG L, et al. High-rate lithium cycling in a scalable trilayer Li-garnet-electrolyte architecture[J]. *Mater Today*, 2019, 22: 50–57.
- [83] OKUR F, ZHANG H Y, KARABAY D T, et al. Intermediate-stage sintered LLZO scaffolds for Li-garnet solid-state batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(15): 2203509.
- [84] BAO C S, ZHENG C J, WU M F, et al. 12 μm -thick sintered garnet ceramic skeleton enabling high-energy-density solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(13): 2204028.
- [85] GOU J R, ZHANG Z, WANG S Q, et al. An ultrahigh modulus gel electrolytes reforming the growing pattern of Li dendrites for interfacially stable lithium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(7): e2309677.
- [86] CHEN L H, HUANG X Z, MA R T, et al. A nanocrystal garnet skeleton-derived high-performance composite solid-state electrolyte membrane[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 65: 103140.
- [87] WANG C W, PING W W, BAI Q, et al. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds[J]. *Science*, 2020, 368(6490): 521–526.
- [88] HONG M, DONG Q, XIE H, et al. Tailoring grain growth and densification toward a high-performance solid-state electrolyte membrane[J]. *Mater Today*, 2021, 42: 41–48.
- [89] WANG R L, DONG Q, WANG C W, et al. High-temperature ultrafast sintering: Exploiting a new kinetic region to fabricate porous solid-state electrolyte scaffolds[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(34): e2100726.
- [90] WU Y L, WANG K Y, LIU K, et al. Rapid processing of uniform, thin, robust, and large-area garnet solid electrolyte by atmospheric plasma spraying[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(30): 2300809.

Strengthening and Thin-Filming of Garnet-Type Solid-State Electrolyte Ceramic Electrolyte for All-Solid-State Lithium Batteries

BAO Chengshuai^{1,2}, WEN Jiajie¹, WU Meifen^{1,2}, ZHENG Chujun^{1,2}, WEN Zhaoyin^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

With the rapid advancement of portable electronic devices, electric vehicles, and large-scale energy storage grids, next-generation rechargeable batteries with higher energy densities and enhanced safety have attracted much attention. Solid-state lithium metal batteries with high-safety solid-state electrolytes and lithium metal at the maximum specific capacity as an anode hold a tremendous potential for the next generation of rechargeable batteries. As a critical component of solid-state lithium metal batteries, solid-state electrolytes play a pivotal role in advancing their development. The existing solid-state electrolyte materials (*i.e.*, organic polymer electrolytes, oxide electrolytes, sulfide electrolytes, and halide electrolytes) are systematically investigated, with the oxide solid-state electrolytes standing out due to their excellent overall performance. To achieve the practical application of oxide solid-state electrolytes, substantial research efforts are directed at modifying ceramic grain boundaries to improve ionic conductivity and mechanical properties and reduce electronic conductivity. Also, research on ceramic films is equally important to achieve a high energy density.

The sintering process of ceramics is a critical factor affecting material properties, especially for the improvement of grain boundary. Relative density, grain boundary strength, and ionic/electronic conductivity are dominant factors impacting the long-term stability of the battery, with relative density as the most fundamental performance of ceramic electrolyte that enables other characteristics to be manifested effectively. The regulation of the preparation process, including powder preparation method, ceramic sintering temperature, and atmosphere, can effectively enhance the ceramic relative density. The powder preparation route, in particular, has a considerable effect on the final properties of LLZO ceramic, such as grain size and size distribution, relative density, microstructure, and ionic/electronic conductivity. In the sintering, some parameters such as sintering temperature, dwelling time, pressure, and the lithium oxide atmosphere play a crucial role in promoting the densification of LLZO ceramic.

Atmospheric sintering is still the most common, simple, and low-cost method to prepare LLZO ceramics although it has a longer sintering time and a higher sintering temperature, compared to the pressurized sintering. The prolonged high-temperature process leads to lithium loss and the formation of impurity phases like $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in the electrolyte, which is detrimental to reducing the densification and ionic conduction behavior of the ceramics. To promote the densification and lower the sintering temperature, various kinds of sintering aids are adopted to assist the sintering process. A variety of low melting point additives, such as Li_3BO_3 , $\text{LiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$, *etc.*, are used as ceramic sintering aids. Subsequently, optimization of sintering processes and sintering aids are emerging, such as embedding-sintering, atmosphere-reversible control additives, lithium source-green body separation sintering, endogenous atmosphere sintering aids, *etc.* LLZO ceramics sintered in the endogenous atmosphere with sintering additive of $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ can realize the densities of up to 97.21% in the absence of mother powder and under atmospheric pressure.

In highly densified LLZO ceramics, dendrite growth and even piercing of the ceramic sheet are still inevitable, indicating that

dendrite growth is related to ceramic relative density and ionic conductivity and is also closely related to the electronic conductivity and fracture toughness of ceramics. Multifunctional additives are reported to regulate the compositions, microstructures, as well as physical and electrochemical properties at the internal grain boundaries of LLZO ceramic in addition to improving the relative density and ionic conductivity of the ceramics. Among them, $(\text{Li}_2\text{O})_{0.733}(\text{ZrO}_2)_{0.267}$, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2WO_4 , Li_2CuO_2 , LaTiO_3 , *etc.*, are considered as effective sintering additives.

To realize the high energy density of solid-state lithium metal batteries, thin-filming of ceramic electrolyte has attracted recent attention. Since the reduction of the thickness of LLZO ceramic leads to a decrease in the mechanical properties of the ceramics, a balance between the thickness and strength of the electrolyte is of great significance. Realizing the thin-film of LLZO ceramic through rational structural design is crucial to achieving a high energy density of solid-state batteries. In this case, ceramic films with different structures, such as single-layer dense ceramic, multilayer ceramic, and single-layer porous ceramic, are reported. A lithium-metal battery based on an interface-optimized 74 μm -thick single-layer dense LLZO ceramic has the excellent long-cycle stability of more than 800 cycles. A lithium-symmetric battery based on an optimized 115 μm -thick multilayer ceramic exhibits an ultra-high critical current density of 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A 12 μm -thick single-layer porous ceramic composited with a polymer electrolyte is expected to achieve energy densities of greater than 350 $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. In addition, the quality of the green body (*i.e.*, uniformity, flatness, and residual stress) and the sintering regime have a significant effect on the phase purity, ionic conductivity, surface state, and film flatness of LLZO after sintering due to the high sintering temperature of LLZO as well as the volatile properties of Li, La, Zr, and O in the composition. Therefore, some novel preparation processes to prepare ceramic films are developed in recent years. In particular, the combination of tape-casting and ultrafast-sintering has a promising application in the preparation of LLZO ceramic films.

Summary and prospects Although significant progress is made in the development of garnet-type solid-state electrolytes, their practical application in all-solid-state lithium batteries still faces challenges. Future research should focus on some key issues, *i.e.*, the application of artificial intelligence and high-throughput computing in ceramic sintering additives, the development of new preparation methods for ceramic thin films, and the preparation, evaluation, and analysis of the full battery. Moreover, it is essential for the practical application of ceramic-based solid-state lithium metal batteries to simultaneously adapt testing standards, characterization techniques and failure analysis methods.

Keywords garnet-type solid-state electrolyte; grain boundary; electrolyte film