

高 鹏, 沈宇帆, 张 扬, 等. 喷雾蒸发法制备 Al 和 Ta 掺杂锆酸镧锂固态电解质工艺研究[J]. 煤炭转化, 2025, 48(2): 16-23. DOI: 10.19726/j.cnki.ebcc.202502002.

GAO Peng, SHEN Yufan, ZHANG Yang, et al. Preparation of Al and Ta doped lithium lanthanum zirconate solid electrolyte by spray evaporation[J]. Coal Conversion, 2025, 48(2): 16-23. DOI: 10.19726/j.cnki.ebcc.202502002.

喷雾蒸发法制备 Al 和 Ta 掺杂锆酸镧锂固态电解质工艺研究*

高 鹏¹ 沈宇帆¹ 张 扬^{1,2} 张 海¹ 刘 青¹

(1. 清华大学能源与动力工程系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 100084 北京;
2. 清华大学山西清洁能源研究院, 030000 太原)

摘 要 采用喷雾蒸发法制备石榴石型固态电解质锆酸镧锂 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), 并经过煅烧-烧结得到固态电解质片。喷雾蒸发法合成 LLZO 具有达到分子级别混合、不会产生大量废水、容易调控合成条件等优势。LLZO 常见的高锂离子电导率掺杂相包括 Al 掺杂 LLZO ($\text{Li}_{6.1}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.3}\text{O}_{12}$, Al-LLZO) 和 Ta 掺杂 LLZO ($\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$, Ta-LLZO)。然而, 喷雾蒸发法所用的前驱液绝大多数情况下是溶液, 因此合成 Ta-LLZO 存在一定困难, 目前还没有用喷雾蒸发法合成 Ta-LLZO 的相关报道。因此, 提出配置含有固态 Ta_2O_5 颗粒的悬浊液作为前驱液, 进而用喷雾蒸发法合成 Ta-LLZO 的办法, 并采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、电化学阻抗谱 (EIS) 分析等表征测试技术, 研究了 Al 掺杂和 Ta 掺杂对蒸发粉末和煅烧粉末的形貌及晶体结构以及对最终固态电解质片形貌、晶体结构、电导率的影响规律。结果表明: 对于 Al 掺杂, 在高蒸发温度、高浓度前驱液合成条件下, 蒸发粉末容易形成球壳结构, 反之容易形成实心结构, 对于 Ta 掺杂, 固态 Ta_2O_5 颗粒的存在使得蒸发粉末容易形成实心结构; Al 掺杂的煅烧粉末里含有较多的 LaAlO_3 杂质, 而 Ta 掺杂的煅烧粉末里含有较多的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 杂质; Al 掺杂的电解质片的锂离子电导率为 2.0×10^{-4} S/cm, Ta 掺杂的电解质片的锂离子电导率为 2.7×10^{-4} S/cm。

关键词 Al-LLZO, Ta-LLZO, 喷雾蒸发法, 形貌, 锂离子电导率

创新点

1. 实现了喷雾蒸发法制备 Ta-LLZO, 前驱液为含有 Ta_2O_5 的悬浊液。
2. 发现了悬浊液前驱液经过喷雾蒸发倾向于形成实心结构喷雾蒸发粉末。

中图分类号 O6-333

DOI: 10.19726/j.cnki.ebcc.202502002

0 引 言

传统的锂离子电池已应用于储能、汽车等领域。然而, 传统的锂离子电池存在锂枝晶生长、电解液泄漏和电池易燃等安全问题。使用固态电解质代替电解液的全固态锂离子电池有望克服上述

安全问题, 备受学术界关注。固态电解质包括有机固态电解质、硫化物固态电解质和氧化物固态电解质。典型的有机固态电解质 PEO 的离子电导率在 10^{-6} S/cm 量级, 可塑性好, 但机械强度和电化学稳定性较差^[1]。典型的硫化物固态电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 的离子电导率在 10^{-3} S/cm ~ 10^{-2} S/cm 量级, 电导率很高, 接近甚至超过了有机电解液的离子电导

* 国家自然科学基金项目 (52176116) 和华能集团总部科技项目基础能源与科技研究专项项目 (HNKJ23-U23YYJC01)。

第一作者: 高 鹏, 博士生, E-mail: gao-p21@mails.tsinghua.edu.cn; 通信作者: 张 扬, 博士、副教授, E-mail: yang-zhang@mail.tsinghua.edu.cn
收稿日期: 2024-10-25; 修回日期: 2024-12-05

率,但机械强度较差,容易被空气氧化^[2]。典型的氧化物固态电解质锆酸镧锂($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO)具有锂离子电导率高、电子电导率低、热稳定性高、化学稳定性高以及机械稳定性高的优点^[3-4]。LLZO包括两种常见的晶相,分别是低温稳定的四方相t-LLZO和高温稳定的立方相c-LLZO,其中四方相的锂空位较少而立方相的锂空位较多,这种结构差异导致t-LLZO电导率比c-LLZO电导率低两个数量级^[1]。实验研究发现,通过 $\text{Al}^{[4-5]}$ 和 $\text{Ta}^{[6]}$ 等元素掺杂有利于t-LLZO转变为c-LLZO,Al是Li位掺杂,通过取代一个Li位形成两个Li空穴,Ta是Zr位掺杂,通过取代一个Zr位形成一个Li空穴,Ta-LLZO的电导率性能一般优于Al-LLZO的电导率性能。

LLZO的制备方法包括固态反应法^[7]、共沉淀法^[8-9]、溶胶凝胶法^[10]、火焰合成法^[11]和喷雾蒸发法^[12]等。固态反应法是将 Li_2CO_3 、 La_2O_3 和 ZrO_2 以特定比例混合,然后进行球磨和高温处理。该方法具有成本低和操作简单的优点,但难以实现分子级别混合。相比之下,共沉淀法是先配置好 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 的混合溶液,之后 La^{3+} 和 Zr^{4+} 在碱性环境中共沉淀,在得到的沉淀物质中加入 Li_2CO_3 ,然后进行球磨和高温处理。该方法实现了La和Zr的分子级别混合,但Li依然难以实现分子级别混合,此外,会产生大量废水。火焰合成法是制备 LiNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 的混合溶液,通过火焰合成装置获得样品,该方法确保了所有元素的分子级别混合并避免了废水的生成,但具有火焰不稳定和产物质量难以控制的缺点。喷雾蒸发法也是制备 LiNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 的混合溶液,通过喷雾蒸发装置获得样品。这种方法结合了火焰合成法的优点,同时解决了火焰不稳定性问题,而且反应区温度比火焰合成法的反应区温度低。

DJENADIC et al^[12]采用喷雾蒸发法制备Al-LLZO($\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$),发现喷雾蒸发粉末呈现空心结构,研究了不同掺Al量对晶格尺寸和LLZO电导率的影响,结果表明,掺Al量 x 在0~0.25范围内,晶格尺寸随掺Al量 x 增加而减小,当掺Al量 x 为0.15时,电导率最高,但仅有 4.4×10^{-6} S/cm,而一般的c-LLZO电导率在 10^{-4} S/cm量级。BOTROS et al^[13]也采用喷雾蒸发的方法合成LLZO,研究了掺Al量 x (0.15, 0.17, 0.20)对晶相和电导率的影响,结果表明,烧结得到的样品既含有四方相又含有立方相,当掺Al量 x 为0.17时,立方相相对含量最高,而且电导率也最高,达到了

3.3×10^{-4} S/cm。综上所述,对于喷雾蒸发法制备LLZO,没有特别关注对喷雾蒸发粉末形貌的调控。此外,用喷雾蒸发法制备Ta-LLZO目前鲜见相关报道。

因此,基于上述考虑,本研究的目的是使用喷雾蒸发法制备Al-LLZO和Ta-LLZO,并对比Ta掺杂和Al掺杂对样品形貌、晶体结构和电导率的影响,以期能为喷雾蒸发法合成LLZO固态电解质工艺提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

对于Al-LLZO($\text{Li}_{6.1}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.3}\text{O}_{12}$),采用 LiNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为实验原料。称取13.272 g LiNO_3 、32.475 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、21.466 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和1.7857 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配置250 mL混合硝酸溶液,在50℃条件下加热搅拌直至溶液澄清。这时得到溶液的金属阳离子浓度大致为1.2 mol/L,将溶液稀释,可以得到浓度分别为0.8 mol/L和0.4 mol/L的溶液。

对于Ta-LLZO($\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$),由于不存在常温常压下能稳定溶于水的Ta化合物,难以配置含有Ta的溶液,所以用喷雾蒸发法制备Ta-LLZO存在一定困难。因此,本研究提出采用含有 Ta_2O_5 的悬浊液作为前驱液的技术方案。具体而言,采用 LiNO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 Ta_2O_5 作为实验原料。称取13.272 g LiNO_3 、32.475 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、15.026 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配置250 mL混合硝酸溶液,在50℃条件下加热搅拌直至溶液澄清,随后加入3.31 g Ta_2O_5 搅拌得到悬浊液。

以上实验原料全部从上海迈瑞尔公司采购,材料纯度为99.9%,达到了本实验要求的精度。

1.2 实验流程

喷雾蒸发法制备LLZO的实验流程如图1所示。将配置好的溶液或悬浊液通过喷雾蒸发装置,得到喷雾蒸发粉末;随后把得到的喷雾蒸发粉末在马弗炉里高温煅烧,得到煅烧粉末;之后把煅烧粉末装在热压磨具里,在热压炉热压烧结,烧结后的样品经过切割和抛光等机械加工,得到LLZO固态电解质片。

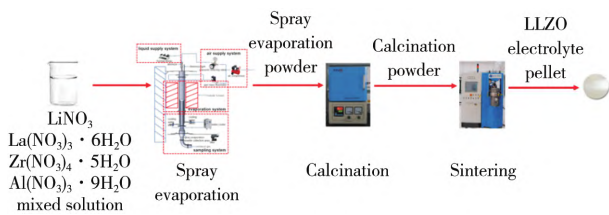


图1 喷雾蒸发法制备LLZO的实验流程

Fig. 1 Experimental process of LLZO synthesis by spray evaporation method

1.2.1 喷雾蒸发

喷雾蒸发是将制备好的溶液或悬浊液通过喷雾蒸发装置,最终得到喷雾蒸发粉末的过程。其过程类似于气流床^[14],实验系统如图2所示。由图2a可知,喷雾蒸发装置由供液系统、供气系统、蒸发系统和收集系统构成。供液系统:制备好的溶液通过

供液系统的注射泵流入双流道雾化器内。悬浊液中固体颗粒容易沉降,需要一直搅拌,在载气的协同作用下进入双流道雾化器内。供气系统:空气经过空压机和减压阀流入双流道雾化器内。溶液或悬浊液的速度与空气速度在双流道雾化器出口处差异巨大,产生的剪切力使得溶液或悬浊液雾化成 $10\ \mu\text{m}$ 左右的液滴。蒸发系统:雾化液滴随着载气进入蒸发系统的管式炉中,在高温条件下蒸发。收集系统:从蒸发系统出来的喷雾蒸发粉末在收集系统的样品收集处收集。对于Al-LLZO,设计了3个溶液浓度(0.4 mol/L, 0.8 mol/L, 1.2 mol/L)、2个蒸发温度(600 °C和700 °C),共6个工况。对于Ta-LLZO,浓度大致为1.2 mol/L,蒸发温度为700 °C。

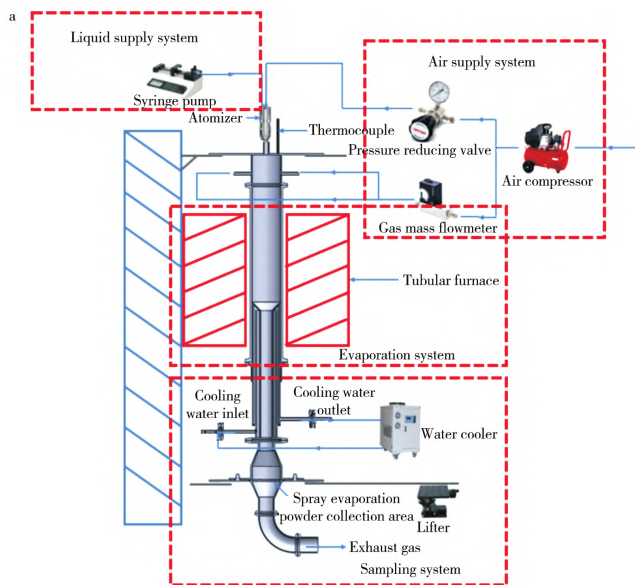


图2 喷雾蒸发装置

Fig. 2 Spray evaporation device

a—Schematic diagram; b—Actual photo

1.2.2 煅烧

煅烧是把喷雾蒸发粉末在马弗炉中煅烧最终得到煅烧粉末的过程。将收集到的Al或Ta掺杂的喷雾蒸发粉末放置于刚玉坩埚内,随后将坩埚放置于马弗炉中。设置升温速率为 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 的高温条件下煅烧10 h,然后随炉冷却,得到Al或Ta掺杂的煅烧粉末。

1.2.3 烧结

烧结是把煅烧粉末在热压炉中烧结最终得到固态电解质片的过程,所用设备如图3所示。将Al或Ta掺杂的煅烧粉末装填入如图3a所示的热压专

用磨具中,随后将热压磨具置于如图3b所示的热压炉中。设置升温速率为 $30\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 的高温条件下烧结2 h(压力为40 MPa),然后随炉冷却。烧结样品脱模后,经过切割和抛光等机械加工,得到Al或Ta掺杂的固态电解质片。

1.3 表征方法

使用D/max-2550型X射线衍射仪(日本理学株式会社)对粉末及固态电解质片进行XRD结构表征,测试范围为 $10^\circ\sim 60^\circ$,扫描速率为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。使用冷场发射扫描电子显微镜(德国ZEISS Merlin公

司)对粉末和固态电解质片进行形貌分析。将氧化物陶瓷表面抛光平整至反光,去除表面杂质,通过磁控溅射方法镀膜制备Ag阻塞电极,降低阻塞电极对样品电化学性能的影响。采用CHI660E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测试固态电解质片阻抗谱,设置电压振幅为10 mV,频率为100 000 Hz~100 Hz。测试得到的阻抗谱由高频区

中RC用来拟合高频区半圆,CPE用来拟合低频区直线。经过拟合可以计算得到电解质片的电阻 $R(\Omega)$,结合被测样品的厚度 $l(\text{cm})$ 和直径 $d(\text{cm})$ 通过公式 $\sigma=4l/\pi R d^2$ 计算得到电解质片的锂离子电导率 $\sigma(\text{s/m})$ 。

2 结果与讨论

2.1 掺Al和掺Ta样品喷雾蒸发粉末形貌对比

图4所示为不同喷雾蒸发工况下掺Al喷雾蒸发粉末的形貌。由图4可以看出,蒸发温度越低,溶液浓度越低,越容易得到实心结构粉末。不同的蒸发速率和传质速率导致了不同的形貌^[15]。蒸发过程发生在液滴表面,随着液滴表面溶剂的蒸发,液滴表面溶质浓度就会提高,这样在液滴表面和液滴内部溶质会形成浓度差,溶质会从液滴表面向液滴内部传质。如果传质足够快,在液滴表面凝结出溶质前,溶质已经扩散到液滴内部,这样就会形成实心结构粉末。如果蒸发足够快,溶质不能及时从液滴表面扩散到液滴内部,会直接在液滴表面析出,这样就会形成球壳结构粉末。温度越低,蒸发速率越慢,浓度越低,溶质能够在更短时间内从液滴表面扩散到液滴内部,越容易形成实心结构,这与实验现象一致。实心结构粉末有助于在后续煅烧-烧结过程中形成致密的LLZO电解质片。

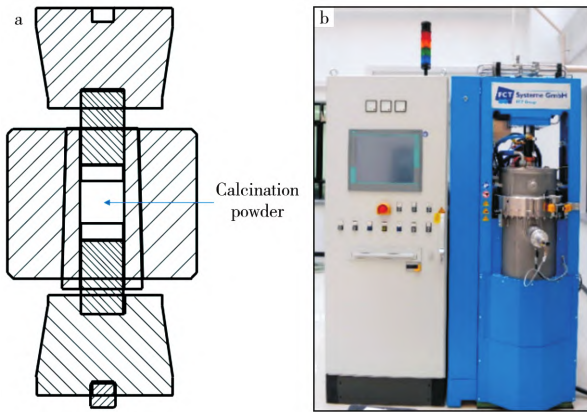


图3 热压烧结设备

Fig. 3 Hot-press sintering device

a—Hot-press sintering mold; b—Hot-press sintering furnace

半圆和低频区直线组成,高频区半圆由晶粒的电阻和晶粒之间的电容形成,低频区直线由阻塞电极形成。因此,阻抗谱可用RC-CPE等效电路拟合,其

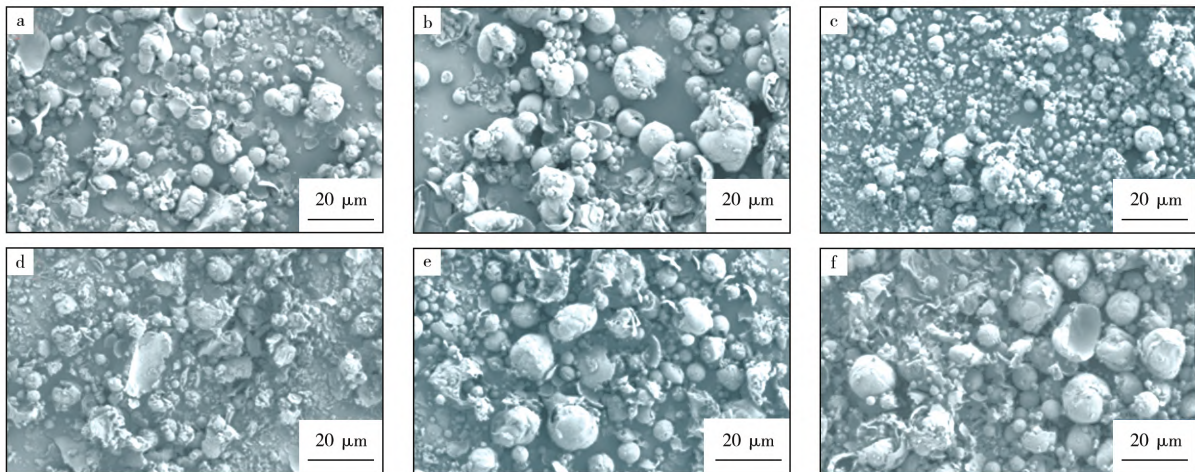


图4 不同溶液浓度和不同蒸发温度工况下掺Al喷雾蒸发粉末的形貌

Fig. 4 Morphology of Al doped spray evaporation powder in different solution concentrations and evaporation temperatures

a—600 °C, 1.2 mol/L; b—600 °C, 0.8 mol/L; c—600 °C, 0.4 mol/L; d—700 °C, 1.2 mol/L; e—700 °C, 0.8 mol/L; f—700 °C, 0.4 mol/L

图5所示为1.2 mol/L, 700 °C工况下,掺Ta喷雾蒸发粉末的形貌和元素分布。由图5a可知,粉末呈现出实心结构,而在同样工况下,掺Al喷雾蒸发粉末为球壳结构。这是因为掺Ta的前驱液是悬浊液,含有 Ta_2O_5 固体颗粒,每个颗粒都可以是蒸发核

心, Ta_2O_5 固体颗粒在液滴内部分布均匀,这样液滴蒸发在表面和内部同时发生,得到实心结构。由图5b~图5e可知,元素呈现出均匀分布。La, Zr, O元素均匀分布是因为La和Zr是以离子形式存在,Ta元素分布均匀是因为 Ta_2O_5 固体颗粒为1 μm级别,

而液滴直径为 $10\ \mu\text{m}$ 级别, Ta_2O_5 固体颗粒在液滴内 部分布均匀。

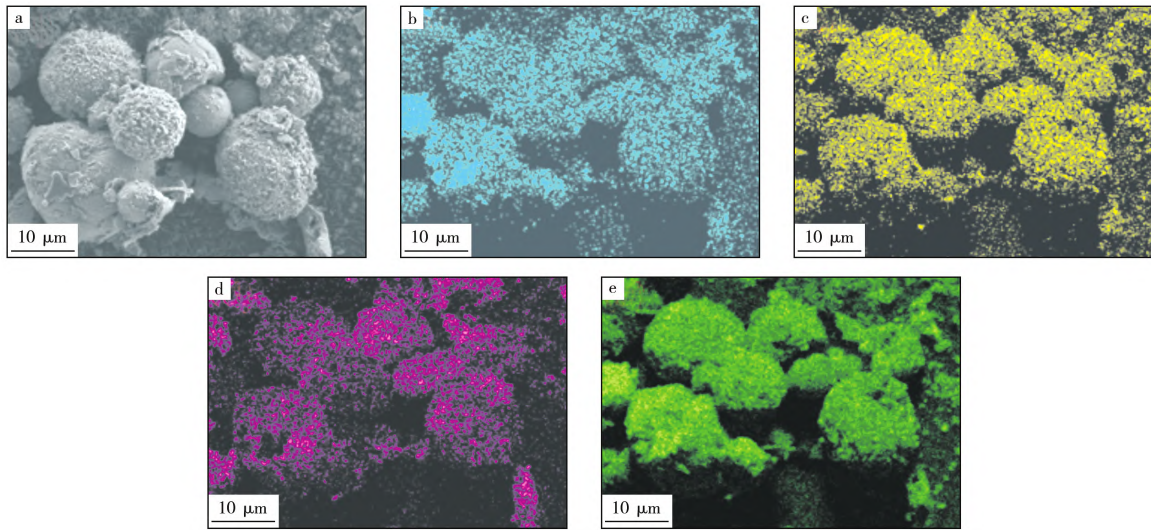


图5 1.2 mol/L, 700 °C 工况下掺 Ta 喷雾蒸发粉末形貌和元素分布

Fig. 5 Morphology and element distribution of Ta doped spray evaporation powder at 1.2 mol/L and 700 °C
a—Morphology of Ta doped spray evaporation powder; b—Ta(Mα); c—La(Mα); d—Zr(Lα1); e—O(Kα1)

2.2 掺 Al 和掺 Ta 样品煅烧粉末形貌与晶相对比

图6所示为掺 Al 和掺 Ta 样品煅烧粉末的形貌与晶相。由图6a和图6b可以看出,掺 Al 和掺 Ta 样品得到的煅烧粉末形貌基本一致,都从单个独立的球形颗粒变成了黏结在一起的形貌,出现了明显的烧结颈,这表明结晶情况良好。由图6c可以看出,掺 Al 和掺 Ta 样品得到的煅烧粉末的晶相均为高电导率的立方相,二者都含有 Li_2CO_3 和 La_2O_3 杂质。此外,掺 Al 样品由于 Al 的存在含有 LaAlO_3 杂质,掺 Ta 样品含有极少的 LaAlO_3 杂质,Al 是刚玉坩埚引入的,同时含有较多的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 杂质,这可能是由于 Ta 掺杂是 Zr 位掺杂所导致。

2.3 掺 Al 和掺 Ta 样品电解质片形貌和晶相及电导率对比

图7所示为最终制备的电解质片的分析测试结果。由图7a和7b可知,掺 Al 和掺 Ta 样品的固态电解质片均呈现出很致密的结构,经过测试相对密度,发现掺 Al 电解质片的相对密度为 97.4,掺 Ta 电解质片的相对密度为 97.3,二者十分接近,这也体现出热压烧结方法能够得到致密电解质片的优点。由图7c可知,掺 Al 和掺 Ta 电解质片的晶相都是高电导率的立方相,掺 Al 电解质片衍射峰略微向左偏移,根据布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ (d 为晶面区距,即晶体中相邻两个晶面的距离, nm; θ 为布拉格衍射

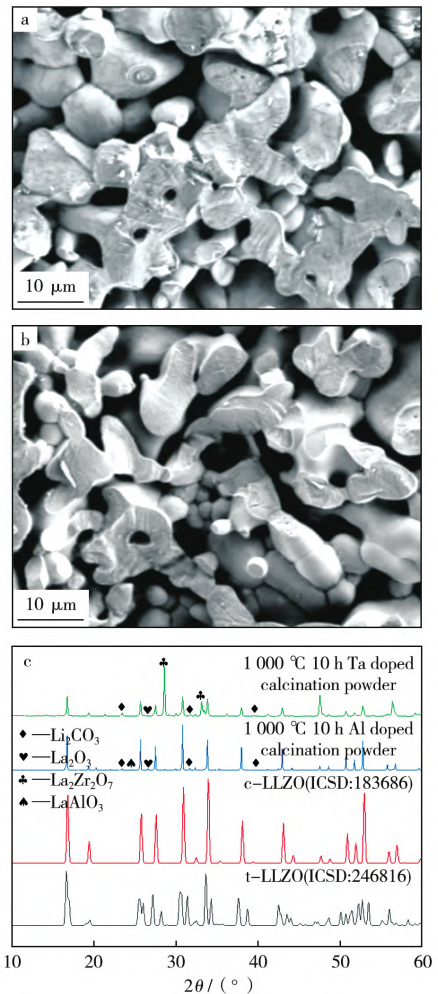


图6 掺 Al 和掺 Ta 样品煅烧粉末的形貌与晶相

Fig. 6 Morphology and crystalline phase of calcination powder for Al doped and Ta doped samples
a—Morphology of Al doped samples; b—Morphology of Ta doped samples; c—Crystalline phase of Al doped and Ta doped samples

角,即入射光与晶面之间的夹角,(\$^\circ\$); λ 为入射 X 射线的波长,nm; n 为衍射级数,表示衍射的强度和类型), d 应该更大,晶格常数应该更大。掺 Al 电解质片的晶格参数为 1.296 nm^[13],掺 Ta 电解质片的晶格参数为 1.290 nm^[16],掺 Al 电解质片的晶格参数

略大于掺 Ta 电解质片的晶格参数,与本研究的结论一致。通过 EIS 测试计算电导率,由图 7d 可知,掺 Ta 电解质片的电导率为 2.7×10^{-4} S/cm,掺 Al 电解质片的电导率为 2.0×10^{-4} S/cm,均达到较高的水平。

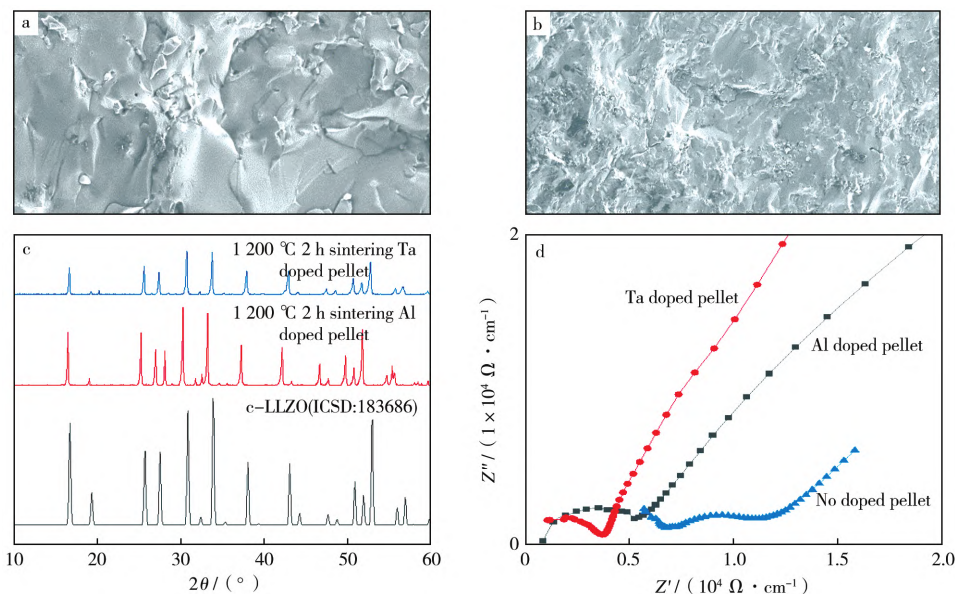


图 7 掺 Al 和掺 Ta 样品固态电解质片的形貌和晶相及电化学阻抗谱

Fig. 7 Morphology, crystalline phase and electrochemical impedance spectroscopy of solid electrolyte pellets of Al doped and Ta doped samples

a—Morphology of electrolyte pellet Al doped; b—Morphology of electrolyte pellet Ta doped; c—Crystalline phase of Al doped and Ta doped electrolyte pellets; d—Electrochemical impedance spectroscopy of Al doped and Ta doped electrolyte pellets

2.4 与相关研究的电导率对比

将本研究获得的 LLZO 电解质片的锂离子电导率与文献中的类似研究的结果相比较(见表 1)。由表 1 可知,与其他文献相比,本实验的不同点在于采用了较高的煅烧温度、较长的煅烧时间和较高的烧

结温度、较短的烧结时间。这样的煅烧工况保证了喷雾蒸发粉末煅烧后能够充分发生晶相转变,得到高电导率的立方相煅烧粉末,同时较短的烧结时间能够尽量减少锂流失,这使得最终合成的固态电解质片电导率达到较好水平,具体原因仍需进一步研究确认。

表 1 不同方法合成的 LLZO 的电导率

Table 1 Conductivity of LLZO synthesized by different methods

Synthesis method	Calcination condition	Sintering condition	Chemical formula	Conductivity/(10^{-4} S·cm ⁻¹)
Solid-state reaction ^[17]	900 °C, 6 h	1 100 °C, 16 h	Li _{6.4} La ₃ Zr _{1.4} Ta _{0.6} O ₁₂	2.90
Co-precipitation ^[18]	850 °C, 10 h	1 180 °C, 10 h	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	2.00
Sol-gel ^[19]	900 °C, 5 h	900 °C, 4 h	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	0.03
Flame synthesis ^[11]	—	800 °C, 4 h	Li _{6.25} Al _{0.25} La ₃ Zr ₂ O ₁₂	1.80
Spray evaporation ^[12]	—	1 000 °C, 1 h	Li _{6.55} Al _{0.15} La ₃ Zr ₂ O ₁₂	0.04
This work	1 000 °C, 10 h	1 200 °C, 2 h	Li _{6.1} Al _{0.3} La ₃ Zr ₂ O ₁₂	2.00
This work	1 000 °C, 10 h	1 200 °C, 2 h	Li _{6.4} La ₃ Zr _{1.4} Ta _{0.6} O ₁₂	2.70

3 结 论

1) 在较高的蒸发温度和较高的前驱液浓度下, Al 掺杂的蒸发粉末容易形成球壳结构,反之容易形

成实心结构。

2) Ta 掺杂的蒸发粉末由于前驱液里含有 Ta₂O₅ 固体颗粒,基本上都是实心结构。

3) Al 掺杂和 Ta 掺杂的煅烧粉末形貌基本一

致,Al掺杂的煅烧粉末含有较多的 LaAlO_3 杂质,Ta掺杂的煅烧粉末含有较多的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 杂质。

4) Al掺杂和Ta掺杂的固态电解质片都呈现出致密的结构,二者的相对密度分别为97.4和97.3。

Al掺杂固态电解质片的晶格参数略微大于Ta掺杂固态电解质片的晶格参数。Al掺杂固态电解质片的电导率为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,Ta掺杂固态电解质片的电导率为 $2.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,均达到较好水平。

参 考 文 献

- [1] XUE Zhigang, HE Dan, XIE Xiaolin, et al. Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(38):19218-19253.
- [2] WENZEL S, RANDAU S, LEICHTWEIB T, et al. Direct experimental observation of the interfacial instability of the fast ionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ at the lithium metal anode[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(7):2400-2407.
- [3] ZHAI Yanfang, YANG Guanming, HOU Wangshu, et al. Solvothermal synthesis of three-dimensional petaloid garnet electrolyte and its application in solid polymer electrolytes[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(3):905-913.
- [4] ZHUANG Libin, HUANG Xiao, LU Yang, et al. Phase transformation and grain-boundary segregation in Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16):22768-22775.
- [5] LANGER F, GLENNEBERG J, BARDENHAGEN I, et al. Synthesis of single phase cubic Al-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by solid state lithiation of mixed hydroxides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 645:64-69.
- [6] ZHANG Xingxing, TAE-SIK O, FERGVIS J W. Densification of Ta-doped garnet-type $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ solid electrolyte materials by sintering in a lithium-rich air atmosphere[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(15):A3753-A3759.
- [7] 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]. *Angewandte Chemie*, 2007, 46(41):7778-7781.
- [8] WANG Tuo, ZHANG Xin, YAO Zhongran, et al. Processing and enhanced electrochemical properties of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ solid electrolyte by chemical co-precipitation[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(8):4910-4915.
- [9] MANN M, KÜPERS M, HÄUSCHEN G, et al. Evaluation of scalable synthesis methods for aluminum-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *Materials*, 2021, 14: Article 6809.
- [10] TIAN Ying, ZHOU Ying, LIU Yang, et al. Formation mechanism of sol-gel synthesized $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and the influence of abnormal grain growth on ionic conductivity[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 354: Article 115407.
- [11] ALI M Y, ORTHNER H, WIGGERS H. Spray flame synthesis (SFS) of lithium lanthanum zirconate (LLZO) solid electrolyte[J]. *Materials*, 2021, 14: Article 3472.
- [12] DJENADIC R, BOTROS M, BENEL C, et al. Nebulized spray pyrolysis of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte for battery applications[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 263:49-56.
- [13] 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]. *Journal of Power Sources*, 2016, 309:108-115.
- [14] 赵文静,郭庆华,龚 岩,等. 气流床气化过程多结构单颗粒煤焦燃烧-气化反应特性数值模拟研究[J]. *煤炭转化*, 2024, 47(5):24-33.
ZHAO Wenjing, GUO Qinghua, GONG Yan, et al. Numerical simulation on combustion-gasification reaction characteristics of multi structured single particle of coal char in entrained-flow gasification process[J]. *Coal Conversion*, 2024, 47(5):24-33.
- [15] ESLAMIAN M, AHMED M, ASHGRIZ N. Modelling of nanoparticle formation during spray pyrolysis[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(6):1674-1685.
- [16] ZHANG Tianhang, CHRISTOPHER T D, HUANG Saifang, et al. Pressureless sintering of Al-free Ta-doped lithium garnets $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ and the degradation mechanism in humid air[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(16):20954-20960
- [17] HUANG Zeya, LIU Kai, CHEN Linhui, 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]. *Applied Ceramic Technology*, 2017, 14(5):921-927.
- [18] SHAO Chongyang, LIU Hanxing, YU Zhiyong, 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 Ionics*, 2016, 287:13-16.

- [19] 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 Ionics*, 2011, 185(1): 42-46.

Preparation of Al and Ta doped lithium lanthanum zirconate solid electrolyte by spray evaporation

GAO Peng¹ SHEN Yufan¹ ZHANG Yang^{1,2} ZHANG Hai¹ LIU Qing¹

(1. *Department of Energy and Power Engineering, Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, 100084 Beijing, China*; 2. *Shanxi Research Institute for Clean Energy, Tsinghua University, 030000 Taiyuan, China*)

ABSTRACT In this study, garnet-type solid-state electrolyte lithium lanthanum zirconate ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) was prepared using the spray evaporation method, and solid electrolyte pellets were obtained through calcination and sintering. The synthesis of LLZO via spray evaporation offers advantages such as achieving molecular-level mixing, generating minimal wastewater, and ease of controlling synthesis conditions. Common dopants for high lithium-ion conductivity phases of LLZO include Al-doped LLZO ($\text{Li}_{6.1}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.3}\text{O}_{12}$, Al-LLZO) and Ta-doped LLZO ($\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$, Ta-LLZO). However, since the precursor used in the spray evaporation method is predominantly solution, synthesizing Ta-LLZO presents certain difficulties, and to date, there have been no reports on the synthesis of Ta-LLZO using this method. This paper proposes a method for synthesizing Ta-LLZO by using a suspension containing solid Ta_2O_5 particles as the precursor. Characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed to investigate the effects of Al and Ta doping on the morphology of evaporation powders, the morphology and crystal structure of calcination powders, as well as the morphology, crystal structure, and ionic conductivity of the final solid electrolyte pellets. The results indicate that for Al doping, under conditions of high evaporation temperature and high precursor concentration, the evaporation powders tend to form a spherical shell structure, while conversely, a solid structure is more likely to form. For Ta doping, the presence of solid Ta_2O_5 particles leads to the formation of a solid structure in the evaporation powders. The calcination powders of Al doped LLZO contain more LaAlO_3 impurities, while the Ta doped calcination powders contain more $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ impurities. Ultimately, the lithium-ion conductivity of the Al doped electrolyte pellets is found to be 2.0×10^{-4} S/cm, and that of the Ta doped electrolyte pellets is 2.7×10^{-4} S/cm.

KEYWORDS Al-LLZO, Ta-LLZO, spray evaporation method, morphology, lithium-ion conductivity

HIGHLIGHT

1. The preparation of Ta-LLZO via the spray evaporation method has been achieved, utilizing a suspension containing Ta_2O_5 as the precursor.
2. It is observed that the suspension precursor tends to form solid structured spray evaporation powder upon undergoing the spray evaporation process.

(责任编辑 牛晓勇)