

## 上海硅酸盐所固态电解质陶瓷材料研究获进展

固态电解质陶瓷是构筑固态锂金属电池的核心材料，能够解决液态电解液引起的燃烧爆炸等安全问题。其中，石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) 固态电解质具有高室温离子电导率 ( $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

和对锂金属的稳定性，被广泛应用于固态电池研究。然而，LLZO易与空气中的水和二氧化碳反应，在表面生成离子绝缘的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 层，造成大的界面阻抗，阻碍LLZO基固态锂金属电池的应用推进。此外，固态电解质没有浸润性，不能像液态电解质一样浸入正极去构筑离子传输通道，从而导致正极内部离子传输阻塞。因此，需要设计新方法以增强LLZO空气稳定性，并通过构筑离子传输通道来实现锂离子在正极内部的快速均匀传输。

以消除石榴石型LLZO表面惰性 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 并增强锂离子在正极内部的传输速率为目标，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员张涛团队提出基于表面锂供体反应的固态电解质陶瓷材料

制备及固态正极内部界面适配策略。利用LLZO粉体近表面层及其表 $\text{Li}_2\text{CO}_3$

、 $\text{LiOH}$ 等自发反应惰性层作为锂供体，提供反应锂源，与特定金属氧化物反应，在LLZO表面生成空气稳定的活性功能衍生层，从根源上解决了石榴石型固态电解质空气稳定性差的问题。研究人员将其适配正极活性物质，实现锂离子在正极内部的快速均匀扩散，降低极化电压，提高电池的循环性能。相关研究成果以On-surface Lithium Donor Reaction Enables Decarbonated Lithium Garnets and Compatible Interfaces within Cathodes为题，发表在Nature Communications上。上海硅酸盐所在读博士研究生杨亚南为论文第一作者，张涛为论文通讯作者。

该研究从金属氧化物 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 出发，通过两步固相烧结法，实现 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$

(LLZTO) 表面惰性 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 向活性 $\text{LiCoO}_2$ 的转化。其中锂供体反应技术的关键在于在一次烧结中LLZTO内部晶格锂及其表面 $\text{Li}_2\text{CO}_3$

同时作为锂源，参与化学反应合成 $\text{LiCoO}_2$ ，但由于内部锂的

缺失，造成锆酸镧杂相。为消除杂相，研究人员通过二次烧结补充额外锂源 ( $\text{Li}_2\text{O}$ )，将锆酸镧缺锂相还原回LLZTO

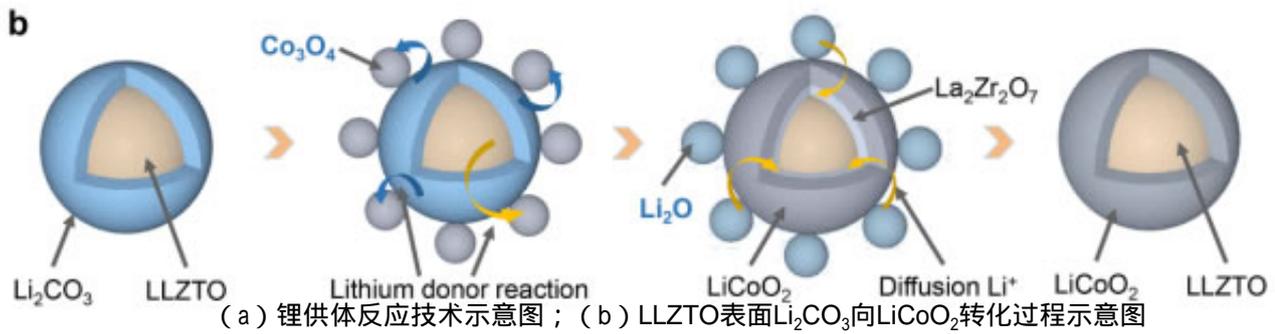
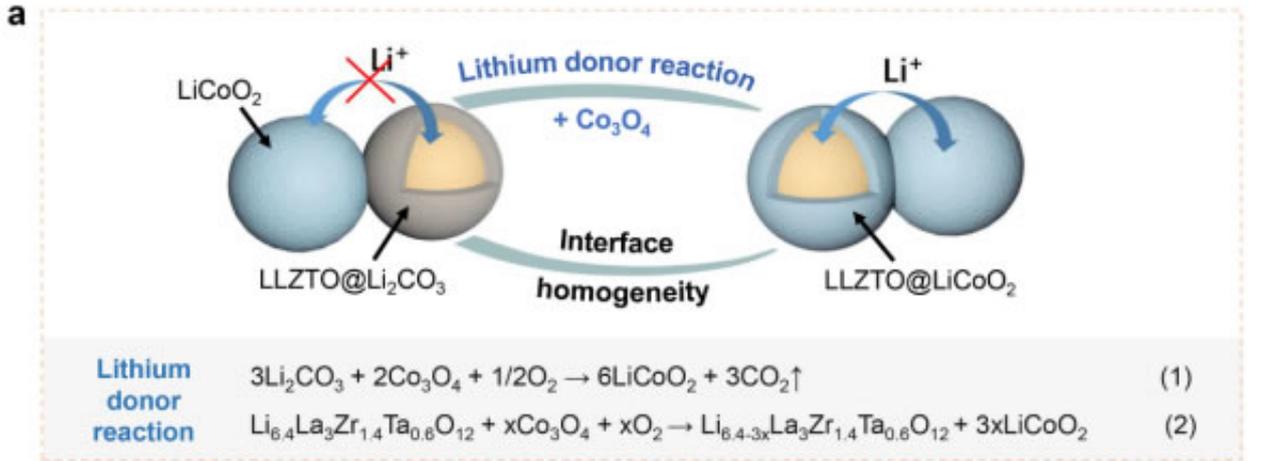
结构，从而制备出纯净的LLZTO包覆 $\text{LiCoO}_2$

(LLZTO@LCO) 材料。该锂供体反应技术还可拓展应用于合成其他LLZTO@功能层材料，研究已制备出LLZTO@ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

材料。制备的LLZTO@LCO复合材料具有更好的离子传输性能，以及较好的空气稳定性，空气条件下暴露四个月未见 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 产生。将其作为离子导体匹配商业 $\text{LiCoO}_2$ 活性材料制备复合正极 (LCO-LLZTO@LCO)，围绕LLZTO@LCO颗粒构筑高速离子传输通道，加锂离子在正极内部的纵向传输，同时得益于正极内部颗粒间界面的适配，实现锂离子在整个正极的快离子传输。基于LCO-

LLZTO@LCO复合正极组装的固态锂金属电池在室温下稳定循环180圈，极化电压低于0.08 V，容量保持81%，固态电池室温电化学性能提高。

相关研究工作得到国家自然科学基金的支持。



原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/163295.html>