

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

锂镧钛氧(LLTO)固态电解质复杂微观结构研究进展

赵丽君¹, 年瑶^{1,2}, 韩优^{1,3}

(¹ 天津大学化工学院, 天津 300072; ² 天津市物质绿色创造与制造海河实验室, 天津 300192; ³ 化学工程与低碳技术全国重点实验室, 天津 300350)

摘要: 锂镧钛氧 ($\text{Li}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, 简称 LLTO) 作为典型钙钛矿型氧化物固态电解质, 凭借室温下高达约 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的优异体相离子电导率与出色的环境稳定性, 成为下一代全固态锂离子电池 (ASSLBs) 核心候选材料之一。但实际应用中, LLTO 材料的结构远偏离理想模型, 多晶 LLTO 的总离子电导率较体相电导率低 2~3 个数量级, 严重制约其产业化应用。本文系统综述 LLTO 的晶体结构特征与锂离子迁移机制, 重点阐释合成与应用过程中产生的各类微观结构缺陷的结构特征及其对离子传输性能的影响, 全面总结晶格工程、晶界工程与界面工程等缺陷精准调控策略的最新研究进展, 旨在为高性能 LLTO 基固态电解质的设计、制备与优化提供理论支撑与研究方向。

关键词: LLTO; 晶体缺陷; 微观结构; 锂离子传输; 改性调控

中图分类号: TM 911

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-15

Research Progress on Complex Microstructure of Lithium Lanthanum Titanate (LLTO) Solid Electrolytes

ZHAO Lijun¹, NIAN Yao^{1,2}, HAN You^{1,3}

(¹ School of Chemical Engineering and Technology Tianjin University Tianjin 300072, China; ² Haihe Laboratory of Sustainable Chemical Transformations, Tianjin 300192, China; ³ State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, Tianjin 300350, China)

Abstract: Lithium lanthanum titanate ($\text{Li}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, hereafter designated LLTO), a prototypical perovskite-type oxide solid electrolyte, has garnered considerable attention as a prime candidate for next-generation all-solid-state lithium-ion batteries (ASSLBs) on account of its outstanding bulk ionic conductivity of approximately $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at ambient temperature and its remarkable environmental resilience. In practical implementations, however, the actual structure of LLTO deviates substantially from the ideal crystallographic model, and the total ionic conductivity of polycrystalline LLTO is typically two to three orders of magnitude inferior to its bulk counterpart—a disparity that severely impedes its industrial adoption. This article presents a systematic overview of the crystal structural attributes and lithium-ion migration mechanisms intrinsic to LLTO, with particular emphasis on delineating the structural characteristics of diverse microstructural imperfections that arise during

收稿日期: 2026-04-14 修回日期: 2026-07-07

通信作者: 年瑶(1993—), 女, 博士, 副研究员, ynian@tju.edu.cn; 韩优(1981—), 女, 博士, 教授, yhan@tju.edu.cn

第一作者: 赵丽君(2002—), 女, 硕士研究生, 2024207042@tju.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(22508290, T2441001); 天津市自然科学基金项目(24JCQNJC01140); 国家重点研究计划项目(2024ZD1200303)

引用本文: 赵丽君, 年瑶, 韩优. 锂镧钛氧(LLTO)固态电解质复杂微观结构研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–15

Citation: ZHAO Lijun, NIAN Yao, HAN You. Research Progress on Complex Microstructure of Lithium Lanthanum Titanate (LLTO) Solid Electrolytes [J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–15

synthesis and service, along with their consequential influence on ionic transport behavior. Moreover, the review consolidates recent advancements in precision defect-manipulation methodologies—spanning lattice engineering, grain boundary engineering, and interface engineering—with the aim of furnishing a robust theoretical foundation and charting prospective research trajectories for the design, fabrication, and refinement of high-performance LLTO-based solid electrolytes.

Keywords: LLTO; crystal defects; microstructure; lithium-ion transport; defect regulation

引 言

在便携式电子设备普及与电动汽车规模化发展的双重驱动下,储能技术向高安全、高能量密度、长循环方向迭代升级,对电池体系提出了更为严苛的性能要求^[1]。传统锂离子电池以易燃有机液态电解质为核心组分,存在热失控安全隐患、能量密度提升受限、低温性能不佳等问题,难以满足电动汽车与大规模储能场景的应用需求^[2-3]。具体而言,液态电解质易发生泄漏,且与锂金属负极持续发生副反应,诱发锂枝晶生长,最终导致电池内部短路甚至热失控,成为制约传统锂离子电池发展的关键瓶颈^[4]。

为突破液态电解质的固有缺陷,全固态电池(ASSBs)成为电池领域的研究热点,而固态电解质作为全固态电池的核心组件,直接决定电池的安全性、离子传输效率与循环稳定性^[3]。目前主流固态电解质可分为聚合物基、硫化物基与氧化物基三类,三类材料各具优势与局限^[5-6]。聚合物固态电解质(SPEs)柔韧性优异,与电极界面接触良好,但室温离子电导率偏低、电化学窗口较窄^[3,5];硫化物固态电解质(SSEs)室温离子电导率可达 10^{-2} S/cm,与液态电解质相当,且机械延展性良好,却对湿气敏感、与锂金属负极界面稳定性差、制备成本高昂^[7-10]。

相较于前两类电解质,氧化物固态电解质兼具高离子电导率、优异热/电化学稳定性与良好空气稳定性,综合性能突出^[5]。其中,钙钛矿型锂镧钛氧($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, LLTO)凭借三维开放钙钛矿骨架、室温 10^{-4} – 10^{-3} S/cm的体相锂离子电导率与宽电化学窗口,成为全固态锂电池最具应用前景的固态电解质之一^[1,3]。相关研究表明,LLTO体相锂离子电导率最高可达 4.0×10^{-3} S/cm,远优于多晶LLTO材料^[5]。

尽管LLTO具备优异的本征性能,但其在实际制备与电池应用中仍面临诸多技术难题。为深入解析LLTO内部锂离子传输规律,破解离子电导率

偏低的核心问题,本文系统梳理LLTO晶体缺陷、微观结构特征,总结近年来缺陷调控与性能优化的关键技术策略,以期高性能全固态电池用LLTO固态电解质的开发与应用提供理论参考。

1 LLTO理想晶体结构与离子运输机制

液体电解质主要依靠溶剂分子形成的溶剂化结构与离子链实现锂离子的迁移;而氧化物固态电解质不含溶剂、无流动相,锂离子主要借助材料自身的晶格缺陷与空位,在刚性晶格中以跳跃方式进行传输。相比其它典型的氧化物型电解质,LLTO在体相离子电导率和环境稳定性方面具有显著优势,如表1。因此,深入理解LLTO的晶体结构及其离子传输机制,对设计高电导率固态电解质、优化界面传输性能、推动其在固态锂电池中的实际应用至关重要。

1.1 晶体结构

LLTO隶属于 ABO_3 型钙钛矿材料家族,晶体结构具有典型的钙钛矿特征,是理解其离子传输性能的基础^[15-16]。理想LLTO钙钛矿结构由角共享 TiO_6 八面体构建三维刚性骨架,A位由 Li^+ 、 La^{3+} 与晶格空位共同占据,B位为 Ti^{4+} ,A位阳离子与空位填充于八面体间隙形成的十二面体空隙中^[16]。其化学通式为 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, x 取值范围为 $0.04 < x < 0.16$,该组成范围内每分子式含有 $(1/3-2x)$ 个A位空位,这些空位是锂离子迁移的核心载体^[17]。

早期研究证实,LLTO存在立方、四方、正交三种晶相,室温下以立方相和四方相为主,晶相结构直接影响锂离子传输路径与效率^[18]。室温条件下, $x \approx 0.1$ 的LLTO通常为四方相,呈现La富集层与La贫乏层沿 c 轴交替堆叠的层状超结构,A位阳离子的有序排布直接调控锂离子扩散维度与迁移能垒^[19-21]。如图1所示,立方相LLTO中A位离子随机分布,而四方相中 La^{3+} 在富La层与贫La层的A

表1 典型氧化物固态电解质分类与性能优缺点

Table 1 Table Classification, Advantages and Disadvantages of Typical Oxide Solid Electrolytes

电解质类型	代表性材料	室温离子电导率 / $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	主要优点	主要缺点与挑战	文献
钙钛矿型	$\text{Li}_{1-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO)	$\sim 10^{-3}$	晶粒内部锂离子迁移率高、空气与水汽化学稳定性与热稳定性优异	晶界阻抗大、 Ti^{4+} 易被金属锂还原、对金属锂负极不兼容、稳定、固固接触阻抗大	[1]
石榴石型	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)	$\sim 10^{-4} \sim 10^{-3}$	对金属锂负极化学及电化学稳定、与金属锂负极界面接触差、界面阻抗高、制备工艺流程复杂、生产成本高昂	电化学窗口宽、室温高离子电导率	[11]
NASICON型	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)	$\sim 10^{-4} \sim 10^{-3}$	空气与水汽化学稳定性优异、电子电导率低	含Ti组分 (LATP) 在低电位下易被金属锂还原, 界面兼容性差、晶界电阻较高、含Ge组分 (LAGP) 成本高	[12-13]
非晶态型	$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (LiPON)	$\sim 10^{-8} \sim 10^{-6}$	不存在晶界阻抗、与金属锂界面兼容性良好、电化学稳定窗口宽	室温离子电导率偏低、机械强度不足、制备成本高、规模化难	[14]

位点分布不均,引发c轴晶胞参数倍增与 TiO_6 八面体倾斜,破坏锂离子传输通道的完整性^[22-23]。

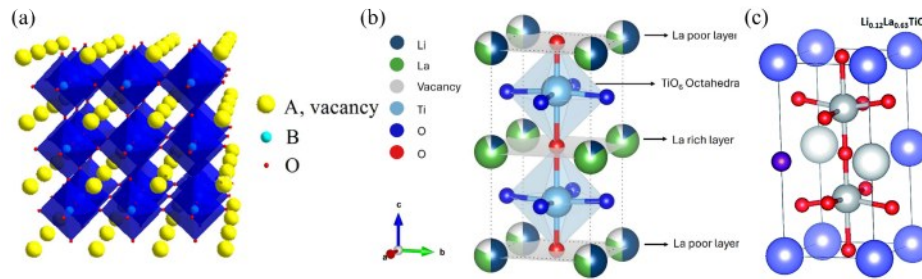


图1 LLTO结构示意图:(a)立方钙钛矿晶体结构^[23];(b)LLTO的四方钙钛矿结构^[24];(c)正交晶系 $\text{Li}_{0.12}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$,蓝色:镧;红色:氧;深灰色:钛;紫色:锂;浅灰色:阳离子空位^[25]

Fig. 1 Schematic diagram of LLTO structure: (a) Crystal structure of cubic perovskite^[23]; (b) Tetragonal perovskite structure of LLTO^[24]; (c) Orthorhombic $\text{Li}_{0.12}\text{La}_{0.63}\text{TiO}_3$, Blue: lanthanum; Red: oxygen; Dark grey: titanium; Purple: lithium; Light grey: cation vacancy^[25]

LLTO的晶型转变受多重因素调控,其中Li含量与烧结条件是核心影响因素^[26]。随着Li含量x增大,LLTO晶体从正交相逐步转变为四方相乃至准立方相,晶格对称性提升、晶胞体积小幅减小^[27]。Geng等系统研究不同锂含量LLTO的相演变规律,发现x=0.1时LLTO可实现最优体相电导率^[28]。同时,合成温度与冷却工艺直接决定晶相结构:高温烧结后快速淬火易获得立方相,缓慢冷却则倾向形成四方相^[29]。Harada等通过1350℃高温淬火制备立方相LLTO,A位离子与空位在八面体通道内均匀分布,无明显层状偏聚,室温离子电导率($\sim 10^{-3} \text{ S/cm}$)显著高于四方相($\sim 10^{-4} \text{ S/cm}$)^[30]。

近年来,合成路径对LLTO晶型的影响被进一步揭示,Chambers等发现LLTO多晶型选择存在“记忆效应”,相同烧结条件下,不同前驱体(如 $\text{La}_2\text{LiO}_3\text{H}$ 、 Li_2TiO_3)制备的LLTO晶型存在显著差异,颠覆了“合成温度是晶型唯一决定因素”的传统认

知,凸显前驱体化学在结构调控中的重要价值^[31]。

1.2 离子迁移机制

离子迁移机制是LLTO固态电解质导电性能的核心科学问题,明确锂离子扩散规律,是定向设计高导电LLTO材料的关键前提^[32]。基于实验表征与理论计算,现有研究已系统阐明LLTO中锂离子的转运行为,为性能优化提供理论依据。

LLTO中锂离子迁移遵循空位机制,这是其离子传导的核心路径^[29]。如图2所示,锂离子从一个A位跃迁到相邻空位A位时,需穿过由四个氧离子围成的“瓶颈”结构,该瓶颈尺寸直接决定离子跃迁能垒高度:瓶颈越大, Li^+ 迁移势垒越低,扩散系数越高^[29,33]。爬坡弹性带法(Nudged Elastic Band Method,简称NEB)能垒计算进一步细化扩散路径,证实锂离子跃迁过程需克服两个势垒峰,分别对应进入与离开瓶颈区域的关键步骤^[29]。

除单离子独立跳跃外,协同扩散机制是提升

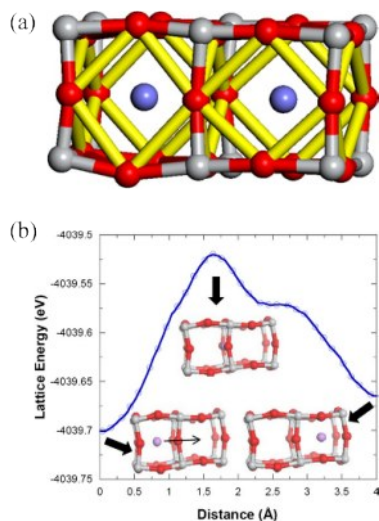


图2 (a) 锂镧钛氧化物(LLT)的瓶颈结构;(b) LLT中A位锂离子扩散过程的能垒及相应结构^[29](灰色球代表钛,红色球代表氧,蓝色球代表锂。瓶颈结构以黄色键示意)

Fig.2 (a) Bottleneck structure of lithium lanthanum titanate (LLTO); (b) Energy barrier and corresponding structure for the diffusion of A-site lithium ions in LLTO^[29]

LLTO 离子电导率的重要补充,揭示了离子-离子、离子-晶格的耦合作用。目前已发现两种核心协同扩散模式:一是“推挤扩散”,即一个 Li^+ 跳跃至另一 Li^+ 占据位点,将后者推挤至相邻空位;二是“离子-晶格-离子协同扩散”,即单个 Li^+ 跳跃引发 O4 方窗变形,改变相邻方窗的稳定性,驱动后续 Li^+ 扩散。研究证实,协同扩散的势垒低于单原子跃迁,可显著提升离子传输效率^[34]。

此外,锂离子迁移机制具有显著的温度依赖性。Hasegawa 等通过脉冲场梯度核磁共振(PFG-NMR)实验,在 273 - 723 K 宽温域内测量 $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ 的锂扩散系数,发现 NMR 扩散系数与电导率扩散系数高度一致,且均呈现非阿伦尼乌斯行为^[35]。Wang 等利用从头算元动力学模拟,进一步证实 LLTO 中锂离子跳跃机制随温度发生质性转变,为温度调控离子传输提供理论支撑^[36]。

2 LLTO 固态电解质微观结构

LLTO 的离子传输性能不仅取决于理想晶体结构与本征迁移机制,材料内部及界面的微观结构缺陷更是影响其实际电导率的关键因素^[37]。各类缺陷的存在是多晶 LLTO 总电导率远低于体相电导率的核心原因,因此,系统剖析 LLTO 晶格、内部及界面的微观缺陷特征,明确其作用机制,是破解性能瓶

颈、实现定向优化的必要前提。

2.1 LLTO 晶格上的微观结构

LLTO 的晶格微观结构决定离子传输通道的完整性,其中晶格空位缺陷与 O4 瓶颈结构是调控锂离子迁移的核心晶格特征,直接影响离子传导效率。

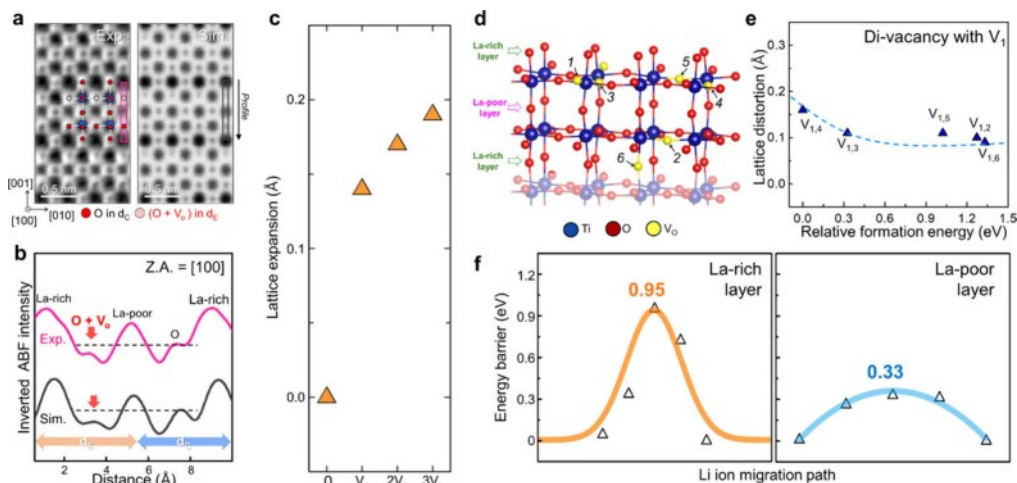
2.1.1 晶格空位缺陷 晶格空位缺陷是 LLTO 钙钛矿结构的固有组成,包括 A 位(Li^+ 、 La^{3+})空位与 O^{2-} 空位,是调控离子传输的关键缺陷类型^[38]。早期研究发现,LLTO 为层状钙钛矿结构,富镧层与富锂层交替排布,A 位空位集中于富锂层,该结构直接限定锂离子传输行为:有序 LLTO 仅允许 Li^+ 在富锂层内二维传导,而有序结构可打破维度限制,使电导率提升约一个数量级,传输趋于各向同性^[39]。由此可见,A 位阳离子有序程度是调控 LLTO 离子电导率的核心因素,高温诱导 A 位无序可将 Li^+ 传导从二维限域转变为三维各向同性传输,大幅提升电导率。同时,锂离子扩散效率与 A 位空位浓度直接相关,电导率随组分 x 呈拱形变化。分子动力学模拟结果显示,最优空位浓度($x=0.067$,锂空位约 40%)下, Li^+ 扩散能垒最低可达 0.22 eV^[29]。

氧空位是 LLTO 另一类重要晶格缺陷,高温下锂元素挥发引发锂空位生成,为维持电荷平衡,晶格伴随氧原子流失形成氧空位(VO)。如图 3,扫描透射电镜表征与理论计算证实,氧空位倾向于沿平行 c 面方向有序排布,引发晶格调制性膨胀,构建更顺畅的 Li^+ 定向迁移通道,显著降低离子迁移活化能,提升输运效率^[40]。

2.1.2 O4 瓶颈 O4 瓶颈是 LLTO 晶格的关键结构单元,对离子电导率起决定性作用,是 Li^+ 传输的核心通道。LLTO 中 Li^+ 主要通过四个氧原子构成的 O4 方窗实现位点跃迁,方窗尺寸直接决定迁移势垒:尺寸越大,迁移势垒越低,局部扩散率越高^[33]。

O4 方窗尺寸并非固定不变,受局部化学环境与晶格结构动态调控,其中 TiO_6 八面体倾斜是核心影响因素^[34]。A 位 La/Li 分布改变 TiO_6 八面体倾斜程度,进而调整 O4 方窗尺寸:La 离子占据率增加, La^{3+} 与 O 原子库仑相互作用增强,导致 O4 方窗尺寸减小,阻碍 Li^+ 迁移。这种八面体倾斜的各向异性,会造成 O4 方窗尺寸分布不均,进一步扰乱 Li^+ 扩散路径。

除静态结构因素外, TiO_6 八面体的动态畸变对离子传输具有重要驱动作用,即“晶格挤压效应”^[41]。

图3 氧空位(VO)的择优占位及相关密度泛函理论(DFT)计算结果^[40]Fig.3 Preferred occupation of VO and the related DFT calculations^[40]

动态晶格畸变引发 O4 方窗变形, 升高 Li^+ 占据位点能量, 降低扩散势垒, 促进离子跳跃。但需注意, 并非所有八面体畸变都利于离子传输, 局部 Ti 离子偏离中心位置会导致 Li^+ 扩散局域化, 阻碍长程传输^[42]。Wang 等通过调控 LLTO 中 BO_6 八面体几何扭转, 证实八面体畸变、氧空位与离子/电子传输存在深层耦合关系, 为晶格结构调控提供新思路^[43]。

2.2 LLTO 电解质内部的微观结构

LLTO 电解质内部的晶界、畴界、堆垛层错等微观缺陷, 是造成实际电导率大幅衰减的主要原因, 也是锂枝晶极易成核与生长的关键位点^[44], 深入解析这些缺陷的结构特征与作用机制, 对性能优化至关重要。

2.2.1 晶界与畴界缺陷 晶界是多晶 LLTO 最核心的本征缺陷, 也是离子传输的主要阻碍层^[45]。Gao 等通过球差校正扫描透射电子显微镜 STEM 表征发现, 传统烧结 LLTO 晶界为原子紊乱排列界面, 存在 La 富集、Li 亏损现象, 形成空间电荷层, 导致晶界电导率较体相低两个数量级^[46]。Sasano 等研究 $\Sigma 5$ 和 $\Sigma 13$ 晶界发现, $\Sigma 5$ 晶界原子构型与体相相近, 无明显带电缺陷, 对电导率无显著影响; 而 $\Sigma 13$ 晶界因氧空位形成带正电荷, 在晶界附近构建 Li^+ 耗尽层, 大幅降低离子电导率, 空间电荷层效应是氧化物固态电解质晶界高阻抗的主要来源^[47]。

晶界几何结构直接决定 Li^+ 传导性能, 传统阻抗谱仅能测宏观平均性能, 无法揭示单晶界结构与局域电导率的关联^[47]。研究人员根据晶格匹配度, 将晶界分为随机晶界与重合位置晶格(CSL)晶界, 证实 CSL 晶界晶格匹配度高, 缺陷、成分偏移与结构

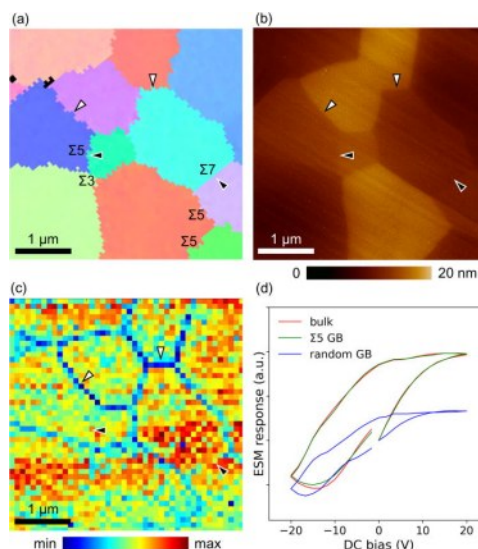


图4 (a) $(\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56})\text{TiO}_3$ 材料的电子背散射衍射(EBSD)晶体取向放大图。各晶界的几何重合特征由对应 Σ 值标注, 其余为无规晶界。(b) 原子力显微镜(AFM)表面形貌图, 以及(c) 在 20 V 电压下测得的电化学应变显微镜(ESM)回线面积图, 二者均取自 (a) 中完全相同的区域。(d) 分别从晶粒内部、 $\Sigma 5$ 晶界及无规晶界处获得的、最大电压为 20 V 的 ESM 电滞回线^[47]

Fig.4 (a) The enlarged EBSD crystallographic orientation map of the $(\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56})\text{TiO}_3$. The geometric coincidence of each grain boundary is indicated by the respective Σ values, and the others are random grain boundaries. (b) AFM surface topographic image and (c) ESM loop area map at the voltage of 20 V, obtained from exactly the same area of (a). (d) ESM hysteresis loops at the maximum voltage of 20 V obtained from the bulk, $\Sigma 5$ grain boundary, and random grain boundary^[47]

畸变少, Li^+ 传导活化能上升幅度小, 电导损失小, 电导率接近体相水平, 表明提高 CSL 晶界占比是提升

LLTO 电导率的有效策略^[48-49]。

LLTO 晶间区域又可分为化学计量比晶界、A 位缺陷晶界、晶间孔隙三类典型结构,如图 5,通过第一性原理 DFT 模拟证实,晶间孔隙是 LLTO 内部锂金属相唯一形核位点^[50]。晶间孔隙具有 p 型导电特性,中性 Li^0 缺陷形成能低于 Li^+ ,可在孔隙表面富集;而化学计量比晶界电子绝缘、A 位缺陷晶界 Li^+ 迁移能垒高,均无法形核锂金属相。

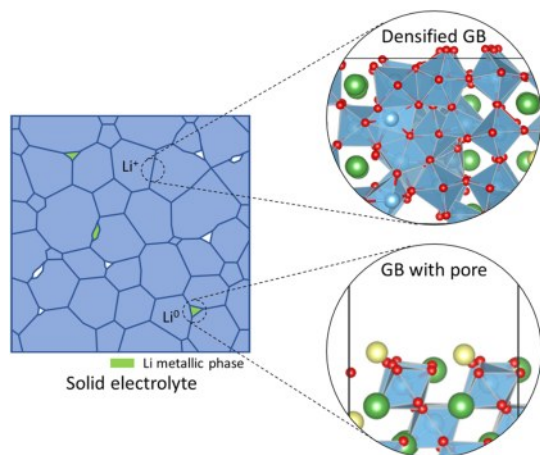


图5 晶间区域(致密化晶界与含孔洞晶界)对锂金属相形核影响的示意图^[50]

Fig.5 Illustration of the impact of the intergranular region (densified GB and GB with a pore) on lithium metallic phase nucleation^[50]

LLTO 同时存在复杂畴结构,实验测得 Li^+ 迁移活化能(0.36–0.40 eV)高于理论计算值(0.24–0.31 eV),差异源于畴界的阻碍作用^[51]。Gao 等研究表明,LLTO 包含 90° 旋转畴界与反相畴界(APB)两类, 90° 旋转畴界是共享 La 位点的相干台阶状界面,为贫锂、富锂样品中的主流畴界;反相畴界仅短程存在、数量极少^[51]。畴界通过两种方式降低 Li^+ 迁移率:一是高 La 占位减少了 A 位空位,限制传输通道;二是 90° 旋转畴界存在晶格畸变与氧空位聚集,提升迁移能垒。Kobayashi 等研究 LLTO 单晶发现,晶畴取向不均匀, 90° 畴界会切断 ab 平面主传输路径,降低离子传导效率^[52]。

相关研究进一步明确,畴界电阻是 LLTO 体电导率的主导因素,其源于畴界处 La 偏析与晶格失配产生的应变,阻碍 Li^+ 迁移,优化方向为降低畴界晶格失配、抑制畴界浓度^[53]。此外,球差校正透射电镜与 DFT 计算发现,LLTO 单晶晶粒内存在沿 (110) 晶面分布的反相边界(APB)型面缺陷,该缺陷为富锂岩盐结构,提升 Li^+ 扩散能垒,降低体相扩散

系数^[54]。

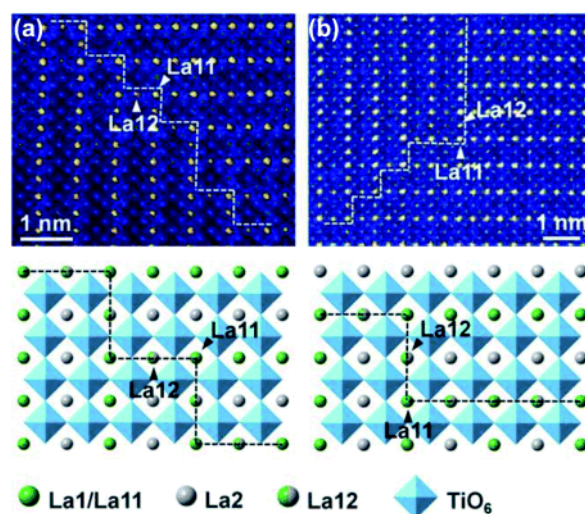


图6 高角环形暗场(HAADF)像(上)及对应示意图(下),分别展示了(a)贫锂与(b)富锂 LLTO 样品中,沿 $[100]$ 方向观察的 90° 畴界正侧视原子结构。该 90° 畴界由短台阶构成,均以虚线标出^[52]

Fig.6 HAADF images (top) and corresponding schematic diagrams (bottom), showing the edge-on atomic structures of the 90° DB along the $[100]$ direction in (a) Li-poor and (b) Li-rich LLTO samples, respectively. The 90° boundaries consist of short steps, all marked by dashed lines^[52]

2.2.2 杂质相、中间相以及第二相等形成的微观结构 LLTO 制备与应用过程中易形成杂质相、中间相及第二相,这些相结构通过破坏离子传输通道、构建传输阻挡层,显著影响材料电导率,是微观结构调控的重要对象。

本征层状堆垛层错缺陷是 LLTO 的固有面缺陷,源于高温烧结后的相变动力学^[55]。超过 1200°C 时 LLTO 为立方相,冷却过程发生立方相到四方相的转变,阳离子沿 $[001]_p$ 面有序化,不同取向畴生长相遇引发晶格滑移,形成堆垛层错,如图 7, 90° 分位错钉扎后形成闭合环状层错缺陷。该缺陷内部 La 贫化、两侧 La 偏析,伴随少量 Ti 空位,使 Li^+ 迁移活化能升至 1.92 eV (远高于体相 0.19 eV),成为离子传输阻挡层,闭合环结构还会封闭内部区域,使其无法参与整体输运,导致总电导率从 $1.05 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 降至 $3.33 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

瞬态 RP 型缺陷是高锂过量 LLTO 陶瓷中的典型缺陷,受热力学与组分共同驱动^[56]。低温下,富锂富镧的 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 型 RP 相比 LLTO 钙钛矿相更稳定,优先形核并以层状面缺陷存在于晶粒内部,呈现周期性 $n=2$ 型与非周期性两种结构,缺陷层 Li 富

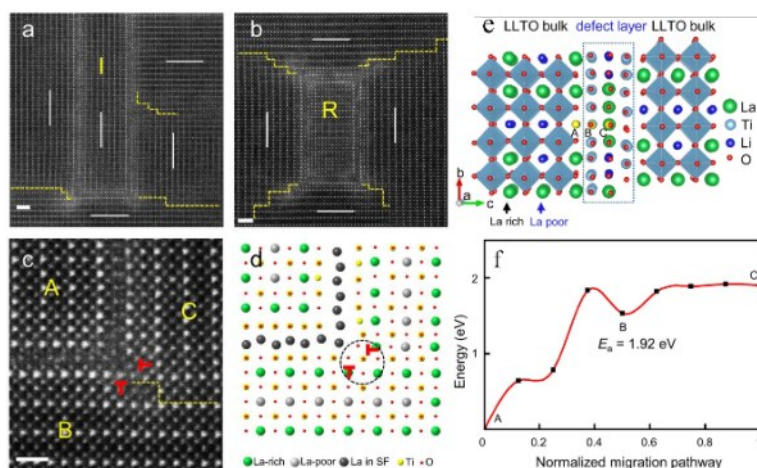


图7 LLTO 中闭环环的形貌及锂离子经层错迁移的第一性原理计算^[55]

Fig.7 Morphology of enclosed loops in LLTO and first-principles calculation of Li-ion transport through stacking fault^[55]

集、边缘 La 占位率高。1350℃烧结后 RP 缺陷完全 小,总电导率提升至 1×10^{-4} S/cm。
重结晶,晶粒粗化、晶界比例降低,离子传输阻力减

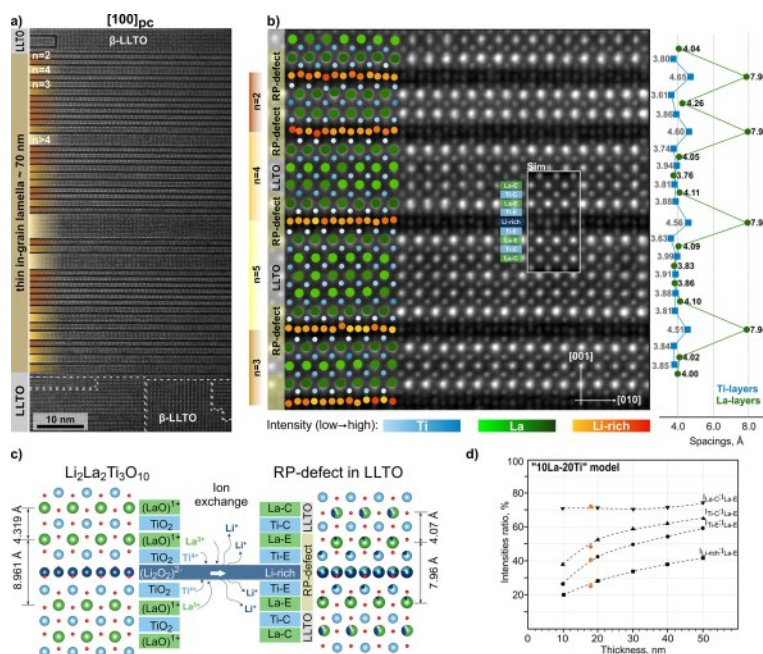


图8 (a)沿 $[100]_{pc}$ 晶带轴的晶粒内片层状非周期结构,富锂层分隔出厚度(n)可变的类钙钛矿块体。(b)非周期序列的高倍放大图像(左),叠加了 La、Ti 和富锂原子柱的强度分布;右侧标注了沿 $[001]$ 方向测得的相邻 La / 富锂层(绿色)与 Ti 层(蓝色)之间的间距。(c)基于 $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 结构构建的 RP 型缺陷初始模型(左);富锂层与相邻 La-E 层、Ti-E 层之间的离子交换(右)引发了 RP 缺陷周围原子层的弛豫。(d)通过图像模拟计算得到的不同厚度下“10La-20Ti”模型的强度比,实验值在约 18 nm 厚度(无非晶层)时拟合效果最佳^[56]

Fig.8 (a) In-grain lamella with nonperiodic structure along the $[100]_{pc}$ zone axes, where Li-rich layers separate pseudoperovskite blocks with variable thicknesses (n). (b) Higher magnification image of the nonperiodic sequence with overlaid intensities of the La, Ti, and Li-rich atomic columns (left). The measured distances between the subsequent La- and Li-rich layers (green) and Ti-layers (blue) in the $[001]$ direction are shown on the right. (c) The starting model of an RP-type defect is based on the $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ structure (left). Ion exchange between the Li-rich layer and the neighboring La-E and Ti-E layers (right) results in relaxations of the atomic layers around the RP-defect. (d) Intensity ratios for the “10La-20Ti” model at different thicknesses calculated from image simulations.

Experimental values fit best at a thickness of around 18 nm (without an amorphous layer).^[56]

瞬态 $(\text{La}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ 相是另一类关键中间缺陷,形成于 LLTO 反相畴界处,宽度约 4.6 nm,呈现 La 富集、Ti 亏损特征,与主相保持特定取向关系^[57]。烧结后期(1350 °C),部分 $(\text{La}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ 相融入主相,残留部分形成高阻抗区域, Li^+ 迁移能垒高达 1.32 eV,阻碍离子传输。

TiO_2 是 LLTO 中常见的二次相,其对电导率的影响具有特殊性^[58]。如图 9, TiO_2 二次相分布于晶界三重点与四重点,界面处形成高空位、高无序区域,构建低晶格失配的 LLTO/ TiO_2 界面,为 Li^+ 提供三维快速传输通道,降低晶界传输能垒,缓解晶界电导瓶颈,且含量越高,提升效果越显著。

此外,晶态与非晶态 LLTO 的导电特性存在本质差异^[59],受微观结构及界面状态的显著调控。本征晶态 LLTO 具有较高的离子电导率与极低的电子电导率,但当其与金属锂接触或存在晶界缺陷时,界面还原反应与空间电荷效应易引发电子泄漏,使材料转变为混合离子电子导体(MIEC)^[60]。非晶态 LLTO 的无定形网络结构可消除晶界的传导阻碍,在薄膜形态、无界面副反应且缺陷浓度较低条件下,可表现出优于晶态 LLTO 的电子绝缘稳定性与界面适配性^[61-62]。但非晶态 LLTO 在强电场或特定缺陷环境中同样会出现电子态离域现象^[63],引发电子电导率波动,因此该材料更适用于薄膜电解质或界面缓冲层场景。

2.3 LLTO 界面上的微观结构

LLTO 与电极、其他材料的界面微观结构,是决定固态电池整体性能的核心环节,界面阻抗、界面

反应、晶格匹配度直接影响 Li^+ 跨界面传输效率,是全固态电池应用的关键瓶颈^[64-65]。

采用极紫外二次谐波光谱与第一性原理模拟证实,LLTO 表面 Li 迁移率显著低于体相^[66]。其根本机理为:表面 50–150 cm^{-1} 低频振动模式被抑制, Li 与 TiO_6 八面体、La 的耦合振动减弱, Li^+ 迁移能垒从体相 0.2 eV 升至约 1 eV,熵值降低 40%,最终导致界面电阻大幅升高。

界面无序度与晶格失配度是调控 Li^+ 扩散的核心因素。Madrid 等^[58]分子动力学模拟证实,界面初始应变从 5.19% 降至 0.20%, Li^+ 均方位移显著增加、扩散系数指数级提升,小晶格失配可降低畸变与应力场,构建顺畅传输通道。晶格匹配反钙钛矿-钙钛矿体系研究进一步证实,优化晶格常数可减少界面非晶层,降低界面阻抗^[40]。

界面反应是引发 LLTO 性能衰减的重要原因,LLTO 与锂金属负极直接接触时, Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} ,氧原子向界面迁移形成氧空位,界面生成锂氧化物(Li_2O)^[67],如图 10。热力学计算表明,LLTO 在锂金属电位(0 V vs Li/Li^+)下热力学不稳定,低于 1.73 V 时 Ti^{4+} 易被还原,是界面分解的根本原因^[68]。图 11,AIMD 模拟显示, $\text{Li}/\text{LLTO}(\text{TiO}_2)$ 界面发生剧烈结构重构生成 Li_2O 、 La_2O_3 , Ti^{4+} 被还原至低价甚至金属态,界面本征不稳定。外加电场会加速界面反应,加剧界面不稳定性^[69]。

值得注意的是,LLTO 多晶电解质内的各类微观缺陷并非孤立存在,彼此通过耦合协同效应,共同构成影响锂离子传导的多尺度传输体系。高温烧结产生的氧空位易与锂空位形成强耦合复合缺陷,不仅改变局部静电势场,还可通过晶格极化扰动邻近锂离子的占位稳定性,成为阻碍锂离子体相迁移的重要微观屏障^[54]。晶粒相变形成的畴界不仅造成晶格取向突变与物理阻隔,还会诱发局部应力与电荷失衡,促使氧空位在畴界偏聚。偏聚的氧空位通过静电作用排挤锂离子,降低区域锂浓度,使畴界、氧空位与锂空位之间形成动态耦合的缺陷放大效应^[53]。晶界的缺陷协同机制更为复杂。高温制备过程中锂的挥发流失,会促使晶界析出低锂传导特性的富镧第二相^[56],直接阻断锂离子跨晶界传输通道。同时,第二相与 LLTO 基体形成的异质界面会引入额外化学势梯度,进一步扰乱离子输运行为^[58];晶界核心还会形成数纳米尺度的锂离子空间电荷层,在静电排斥作用下出现明显的锂离子耗尽

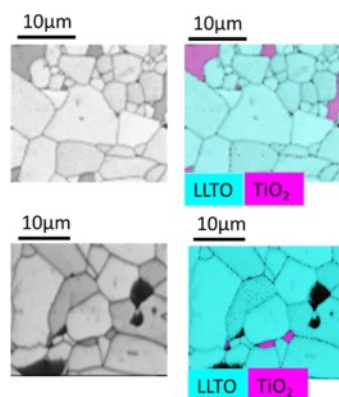


图9 $\text{Li}_{0.23}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_{0.52}$ 的电子背散射衍射(EBSD)图,展示了 TiO_2 相在三重晶界和四重晶界处的分布;黑色区域可能源于样品抛光过程中产生的损伤^[58]

Fig.9 EBSD of $\text{Li}_{0.23}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_{0.52}$, illustrating the distribution of the TiO_2 phase at triple and quadruple grain junctions; the black regions may be attributed to damage formed during polishing^[58]

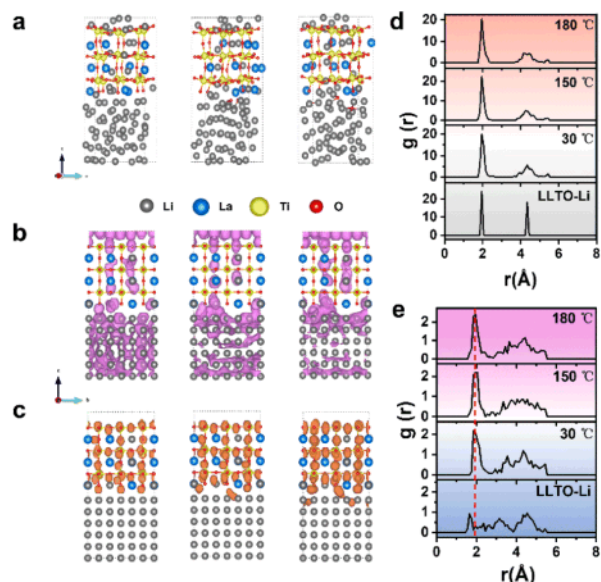


图10 经计算得到的界面反应机理。(a)分别为30℃、150℃和180℃条件下的界面结构模型;(b)锂原子、(c)氧原子的模拟扩散轨迹;(d)Ti-O键、(e)Li-O键的径向分布函数(RDF)^[67]

Fig.10 The calculated interfacial reaction mechanism. (a) Interface structure models at 30 °C, 150 °C and 180 °C, respectively. The simulated diffusion trajectories of (b) Li and (c) O atoms. RDFs of (d) Ti-O bonding and (e) Li-O bonding^{[67][63]}

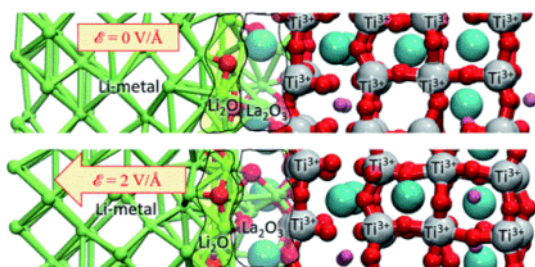


图11 在无外电场及施加 $\varepsilon = 2 \text{ V/Å}$ 外电场条件下,于10ps时刻的 $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ / 锂金属界面结构对比^[69]

Fig.11 Structural comparison of the $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ /Li metal interface at 10 ps without and with an applied external electric field of $\varepsilon = 2 \text{ V/Å}$ ^[69]

现象^[70]。晶界形貌结构、绝缘第二相与界面空间电荷层可形成协同调控效应,依托物理阻挡、化学约束与静电势垒的多重耦合机制抑制离子迁移行为,使晶界区域对锂离子传导呈现惰性特征。与此同时,畴界与晶界能够对晶格点缺陷的长程分布产生扰动,通过改变体系缺陷化学平衡状态,推动锂空位与氧空位在界面处聚集,最终构建出由晶粒内部向界面逐层变化的梯度化缺陷分布结构^[71]。由点缺陷、畴界、晶界、第二相及空间电荷层共同构成的嵌

套式复合缺陷体系,各结构单元相互耦合、协同调控,是造成多晶 LLTO 材料体相电导率与宏观整体电导率出现明显偏差的核心微观机制。

3 缺陷精准调控的先进策略

针对 LLTO 各类微观缺陷引发的离子传输阻碍问题,研究人员从晶格、晶界、界面三个维度开发了精准调控策略,通过定向优化缺陷类型、分布与浓度,显著提升 LLTO 离子传输性能。

3.1 晶格工程

晶格工程以成分优化与掺杂改性为核心,从材料本源调控晶格缺陷,是提升 LLTO 体相电导率的基础手段。成分精准优化通过严格控制合成参数,将 Li 含量 x 精准调至 0.059,促使贫镧层 La 占位最低、A 位空位浓度最高,锂离子迁移通道最多,使体相离子电导率达 $1.75 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^[72]。掺杂改性围绕非等价掺杂与多元素协同展开,实现缺陷定向调控。Jiang 等通过 Fe^{3+} 掺杂取代 Li^+ ,利用强电负性引发晶格畸变,拓宽 Li^+ 迁移通道,使其体相电导率较纯 LLTO 提高 63.22%^[73]。当采用 Sb^{3+} 非等价取代 Ti^{4+} ,会触发晶格氧跃迁,使晶界氧空位有序分布,总体电导率提升了 103%^[74]。Paengson 等采用 Sr^{2+} 与 Ta^{5+} 共取代, Sr^{2+} 扩大晶格常数,构建通畅体相通道; Ta^{5+} 在晶界偏析,缓解 La 富集与空间电荷层效应,总离子电导率提升了 1.7 倍^[75]。此外,如图 12, Ni 掺杂可削弱 Li-O 键合,直接降低迁移能垒,实现晶格缺陷高效调控^[76]。

3.2 晶界工程

晶界高阻抗是限制 LLTO 性能的关键因素,晶界工程通过优化制备工艺、调控晶界结构,降低晶界传输阻力,提升总电导率。两步烧结法通过优化预烧结温度、锂源添加量与烧结温度^[77],可以显著提升 LLTO 电导率^[78]。放电等离子烧结 (SPS) 可一步实现电解质与电极致密化,缩短制备时间,改善界面接触,制备的 LLTO 陶瓷室温晶粒电导率达 $2.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,晶界电导率则显著升高^[79]。激光烧结可抑制晶粒粗化,制备高致密度单相 LLTO 陶瓷,然而晶界电导仅为传统烧结 1/6^[80]。同时,离子液体辅助研磨可优化 LLTO 微观结构与结晶度,提升锂离子总体电导率^[81];采用新型草酸镧前驱体,可提升材料致密度与比表面积,晶界电导率较商业镧源提升一个数量级^[82]。气动悬浮快速凝固法可制备连续枝晶

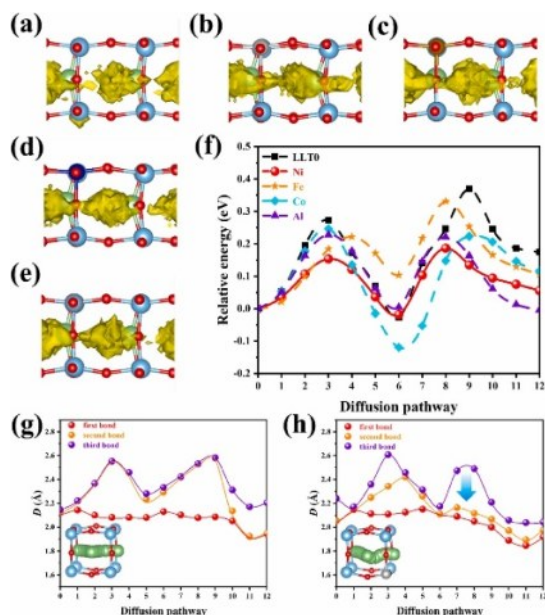


图12 LLTO与镍掺杂LLTO的离子迁移率。(a) LLTO、(b) 镍掺杂LLTO、(c) 铁掺杂LLTO、(d) 钴掺杂LLTO、(e) 铝掺杂LLTO的锂离子扩散通道。(f) LLTO及各金属掺杂LLTO在扩散路径上的相对能量变化。(g-h) LLTO与镍掺杂LLTO在锂离子扩散过程中Li-O键长的变化,插图为锂离子扩散路径示意图^[76]

Fig.12 Ionic mobility of LLTO and Ni-doping LLTO. (a) The Li diffusion channels for (a) LLTO, (b) Ni-doped LLTO. (c) Fe-doped LLTO. (d) Co-doped LLTO. (e) Al-doped LLTO. (f) Relative energy during the diffusion path for LLTO and metal-doped LLTOs. (g-h) The variation in the length of the Li-O bond during Li diffusion for LLTO and Ni-doped LLTO, with inset images showing the Li ionic diffusion pathways^[76]

状LLTO,消除高阻抗晶界,抑制成分偏析,晶界阻抗几乎可忽略^[83]。You等提出晶界非晶化策略,在保持体相结晶度的同时实现晶界非晶化,虽小幅降低离子电导率,但可增强界面电子与机械性能,抑制锂聚集^[84]。

3.3 界面工程

为解决LLTO界面阻抗高、副反应剧烈的问题,构建人造固态电解质界面成为关键策略,界面工程通过物理阻隔、化学兼容调控及离子通量均匀化,实现界面稳定与高效传输。

在物理阻隔方面,人工界面可直接阻隔金属锂负极与LLTO基体的直接接触,从根源上抑制 Ti^{4+} 还原引发的界面副反应。现有研究证实,引入高模量、致密化无机涂层或空心纳米纤维结构作为隔离层,可有效隔绝锂负极与LLTO基体的接触,依靠优异的机械力学性能抵御锂枝晶穿刺、限制枝晶生长

空间,杜绝电子泄漏引发的系列界面副反应^[85]。有研究设计了三层异质复合固态电解质PLTP(PVDF-HFP@LLTO/PEO),利用体系中的PEO薄层充当缓冲隔离结构,有效阻隔LLTO与金属锂负极的直接接触,显著改善界面失稳问题^[86]。在化学兼容性方面,核心思路是在LLTO电解质或锂负极表面构建稳定界面结构,弱化界面副反应的发生。负极Li-In合金改性可有效抑制界面电子注入行为,降低LLTO晶格中 Ti^{4+} 的还原风险,构筑高稳定性、低界面阻抗的LLTO/LiIn₂界面,为LLTO基固态电池的界面优化提供了全新的设计思路^[87];此外,自愈合液态锂合金界面可实现与陶瓷电解质表面的充分润湿,有效解决固态电池固-固界面接触不良、接触阻抗大的痛点,实现电化学界面的长期稳定运行^[88]。离子通量均匀调控是改善界面性能的另一关键路径。通过引入高离子电导率功能界面层,既可构建高效的锂离子传输通道,又能阻断电子跨界面传导。研究证实,构筑含LiF、LiCl等电化学稳定组分的人工界面层,可凭借其优异的界面钝化能力与高界面能特性,有效抑制 Ti^{4+} 还原,同时为锂离子快速迁移提供专属传输路径,优化界面离子输运行为^[89-90]。基于混合离子-电子导体(MIEC)构建的人工SEI层,可精准调控界面电子泄漏与离子传输速率,规避界面局部热点问题,在保障界面化学稳定性的同时,实现离子均匀输运,形成界面性能优化的正向循环机制^[91]。

综上,通过晶格工程、晶界工程与界面工程的多尺度结构调控手段,可精准优化LLTO电解质的微观缺陷构型、降低锂离子迁移能垒、缓解界面不可逆副反应,从离子传导通道与界面接触稳定性两个维度协同提升LLTO基电解质的离子导电性能。本文通过表2汇总梳理了现有研究中改性效果较为优异的有效策略,能够为高性能LLTO固态电解质的结构设计、改性方案开发提供可靠的理论支撑与实验参考。

4 总结与展望

4.1 总结

LLTO凭借优异的体相离子电导率、良好的环境稳定性,是极具应用潜力的氧化物固态电解质材料。材料内部锂离子传输以空位扩散机制为主导、辅以协同扩散行为,晶体构型与锂含量直接决定其

表2 不同改性策略及其离子电导率提升性能对比

Table 2 Comparison of Different Modification Strategies and Their Ionic Conductivity Enhancement Performance

策略类型	具体方法	原始电导率 / S·cm ⁻¹	调控后电导率 / S·cm ⁻¹	提升 倍数	测试 温度 / °C	文献
晶格工程	Fe ³⁺ 掺杂	—	1.42 × 10 ⁻³ (体相电导率)	0.63	20	[73]
	Sb ³⁺ 非等价取代 Ti ⁴⁺	—	5.90 × 10 ⁻⁵	1.03	25	[74]
	Sr/Ta 共掺杂	1.49 × 10 ⁻⁵	4.12 × 10 ⁻⁵	1.7	25	[75]
晶界工程	放电等离子烧结 (SPS)	~10 ⁻⁶	2.3 × 10 ⁻⁵	—	21	[79]
	[BMIM][BF ₄] 离子液体掺杂	4.70 × 10 ⁻⁵	4.71 × 10 ⁻⁴	9	25	[81]
	草酸镧前驱体优化	4.57 × 10 ⁻⁶	1.15 × 10 ⁻⁵	1.52	25	[82]
	气动悬浮快速凝固 (ADL) 工艺	~10 ⁻⁵	2.50 × 10 ⁻⁴	—	25	[83]
界面工程	三层异质复合固态电解质 PVDF-HFP@LLTO/PEO	—	3.23 × 10 ⁻⁴	—	60	[86]
	LLTO/LiIn ₂ 合金界面 (DFT 理论计算)	1.23 eV(扩 ⁺ 散能垒)	0.97 eV(扩 ⁺ 散能垒)	0.27		[87]
	PEO-LiTFSI 聚合物界面层	—	7.7×10 ⁻⁴	—	60	[92]
	LLTO/PVDF-HFP/PAN 复合电解质	—	7.13×10 ⁻⁴	—	30	[93]

离子传导能力。相较于单晶 LLTO,多晶体系的实际电导率往往存在明显衰减,这一现象主要源自晶格缺陷、晶界及畴界的高阻抗特性、电极与电解质间的界面副反应、晶格失配等多重制约因素。通过晶格、晶界与界面多维度工程调控,能够有效优化材料缺陷状态、降低锂离子传输阻力、提升界面结构稳定性,为高性能 LLTO 固态电解质的设计与性能改良提供切实可行的技术路径。值得关注的是,上述各类缺陷调控手段中,部分技术具备良好的工业化应用前景。其中,晶格层面的精准组分调控与适度掺杂改性,以及晶界调控中的 SPS 烧结、气动悬浮快速凝固等技术,可有效提升材料电导率和致密度,具备规模化生产的应用潜力。不过现阶段相关工艺仍存在较为突出的产业化短板:规模化制备场景下,掺杂组分难以实现均匀分布,极易引发杂相生成,破坏材料本征性能;SPS 烧结工艺仅适配小尺寸样品制备,整体产能有限、设备及生产成本偏高,难以满足工业高通量生产需求。此外,晶界非晶化处理虽能有效遏制锂枝晶滋生,但会在一定程度损害离子导电性,实际应用中需结合工况综合权衡、优化工艺参数。表面包覆与界面缓冲层构建是解决界面适配性差、抑制界面副反应的有效方式,但包覆层均匀度、长期循环稳定性以及低成本制备难题,依旧是限制该类技术落地产业化的关键壁垒。

4.2 展望

未来针对 LLTO 固态电解质的研究,需要从规

模化制备工艺、微观结构调控、界面性能优化、失效机理解析及智能仿真设计等多个维度突破现有技术瓶颈,逐步解决材料实用化过程中的各类问题,推动 LLTO 基全固态锂电池实现产业化落地。

工艺研发层面,需重点攻关低成本、可量产的制备技术,实现高电导立方相 LLTO 的稳定可控合成。针对掺杂改性、SPS 烧结、快速凝固等常用工艺存在的设备成本高昂、工艺重复性不佳、量产稳定性不足等产业化痛点开展优化升级,在保留材料高电导率、高致密度核心优势的前提下,简化制备流程,提升材料微观结构与电极界面的长期服役稳定性。同时,通过构建 LLTO 复合电解质体系,兼顾材料离子导电性、机械柔韧性与界面适配能力,全方位提升电池整体服役性能。

机理研究层面,可借助原位表征技术与多场耦合测试手段,系统厘清 LLTO 在电池工作过程中的微观结构演变规律及失效本质机制。结合高通量计算与机器学习算法,挖掘缺陷参数与离子输运性能的内在关联,实现材料组分、掺杂方案及微观结构的精准智能化设计,有效缩短材料研发周期。依托多尺度模拟方法,揭示锂离子协同输运机理与缺陷耦合作用效应,精准预判各类缺陷对离子传输行为的影响,为实验研发与工艺优化提供扎实的理论依据。

随着微观调控技术、智能算法及理论模拟体系的持续完善,LLTO 材料可逐步突破性能短板与产

业化适配难题,加快实用化落地速度,为高安全性全固态锂电池的产业化推进提供核心技术支持。

参考文献

- [1] Janek J, Zeier W G. Challenges in speeding up solid-state battery development[J]. *Nature Energy*, 2023, **8**(3): 230–240.
- [2] Vu T T, Cheon H J, Shin S Y, et al. Hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries: Challenges, progress, and prospects[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, **61**: 102876.
- [3] Jiang J L, Ou Y H, Lu S Y, et al. *In-situ* construction of Li-Mg/LiF conductive layer to achieve an intimate lithium-garnet interface for all-solid-state Li metal battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, **50**: 810–818.
- [4] He P P, Tang Y, Tan Z L, et al. Solid-state batteries encounter challenges regarding the interface involving lithium metal[J]. *Nano Energy*, 2024, **124**: 109502.
- [5] Park S S, Han S A, Chaudhary R, et al. Solid electrolyte: strategies to address the safety of all solid-state batteries[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2023, **4**(11): 2300074.
- [6] 贾理男, 杜一博, 郭邦军, 等. 基于硫化物电解质的全固态锂离子电池负极研究进展[J]. *化工学报*, 2022, **73**(12): 5289–5304.
Jia L N, Du Y B, Guo B J, et al. Recent progress on anode for sulfide-based all-solid-state lithium batteries[J]. *CIESC Journal*, 2022, **73**(12): 5289–5304.
- [7] Wang J C, Wang P F, Yi T F. Challenges and optimization strategies at the interface between sulfide solid electrolyte and lithium anode[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, **62**: 102958.
- [8] Taklu B W, Nikodimos Y, Bezabh H K, et al. Air-stable iodized-oxychloride argyrodite sulfide and anionic swap on the practical potential window for all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2023, **112**: 108471.
- [9] 蔡文静, 徐彦芹. 硫化物电解质的界面调控及研究进展[J]. *化工学报*, 2025, **76**(12): 6151–6162.
Cai W J, Xu Y Q. Interface regulation and research progress of sulfide electrolytes[J]. *CIESC Journal*, 2025, **76**(12): 6151–6162.
- [10] Cho Y J, Kim D G, Kim D K. Enhanced chemical and electrochemical stability of Sn-substituted $\text{Li}_{6-x}\text{P}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ sulfide solid electrolyte for all-solid-state battery[J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2024, MA2024-02(8): 1185.
- [11] Xiao Y, Yang J, Wang N, et al. Challenges to $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ system electrolyte and the modification: From powder to ceramic[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **986**: 174123.
- [12] Zhang L X, Liu Y M, You Y, et al. NASICONs-type solid-state electrolytes: The history, physicochemical properties, and challenges[J]. *Interdisciplinary Materials*, 2023, **2**(1): 91–110.
- [13] Luo C W, Yi M, Cao Z J, et al. Review of ionic conductivity properties of NASICON type inorganic solid electrolyte LATP[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2024, **6**(2): 641–657.
- [14] Madadi M, Heikkinen M, Philip A, et al. Conformal high-aspect-ratio solid electrolyte thin films for Li-ion batteries by atomic layer deposition[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2024, **6**(3): 1574–1580.
- [15] Kokal I. Solid state electrolytes for all-solid-state 3D lithium-ion batteries[D]. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2012: 114.
- [16] Mitsuishi K, Ohnishi T, Tanaka Y, et al. Nazca Lines by La ordering in $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ion-conductive perovskite[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(7): 073903.
- [17] Stramare S, Thangadurai V, Weppner W. Lithium lanthanum titanates: a review[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, **15**(21): 3974–3990.
- [18] Nakayama M, Shirasawa A, Saito T. Arrangement of La and vacancies in $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ predicted by first-principles density functional calculation with cluster expansion and Monte Carlo simulation[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2009, **117** (1368): 911–916.
- [19] Catti M. Local structure of the $\text{Li}_{1/8}\text{La}_{5/8}\text{TiO}_3$ (LLTO) ionic conductor by theoretical simulations[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, **117**: 012008.
- [20] Cheng Y Q, Bi Z H, Huq A, et al. An integrated approach for structural characterization of complex solid state electrolytes: the case of lithium lanthanum titanate[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(7): 2418.
- [21] Gao X, Fisher C A J, Kimura T, et al. Lithium atom and A-site vacancy distributions in lanthanum lithium titanate[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, **25**(9): 1607–1614.
- [22] Lu J Y, Li Y. Perovskite-type Li-ion solid electrolytes: a review[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, **32** (8): 9736–9754.
- [23] Lu J Y, Li Y, Ding Y S. Structure and conductivity of $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-x}\text{A}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$ (A = Ca, Ba) Li-ion solid electrolytes[J]. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2020, **72**(9): 3256–3261.
- [24] Mahfuz M N, Nura A F, Islam M S, et al. Ga-doping in $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$: a promising approach to boost ionic conductivity in solid electrolytes for high-performance all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2025, **15**(2): 1060–1071.
- [25] Guo X, Maram P S, Navrotsky A. A correlation between formation enthalpy and ionic conductivity in perovskite-structured $\text{Li}_{3x}\text{La}_{0.67-x}\text{TiO}_3$ solid lithium ion conductors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(25): 12951–12957.
- [26] Chouiekh A, Tahiri A, El Hoda Bouftila N, et al. Experimental and DFT analysis of structural, optical, and electrical properties of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($3x = 0.1, 0.3$ and 0.5) solid electrolyte[J]. *Ceramics International*, 2023, **49**(15): 25920–25934.
- [27] Wu J, Chen L L, Song T, et al. A review on structural characteristics, lithium ion diffusion behavior and temperature dependence of conductivity in perovskite-type solid electrolyte $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ [J]. *Functional Materials Letters*, 2017, **10**(03): 1730002.
- [28] Geng H X, Lan J L, Mei A, et al. Effect of sintering temperature on microstructure and transport properties of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ with different lithium contents[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(9): 3406–3414.
- [29] Chen C H, Du J C. Lithium ion diffusion mechanism in lithium lanthanum titanate solid-state electrolytes from atomistic simulations[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98** (2): 534–542.
- [30] Harada Y, Ishigaki T, Kawai H, et al. Lithium-ion conductivity of polycrystalline perovskite $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ with ordered and disordered arrangements of the A-site ions[J]. *Solid State Ionics*, 1998, **108**(1–4): 407–413.

- [31] Chambers M S, Chen J, Sacchi R L, et al. Memory effect on the synthesis of perovskite-type Li-ion conductor $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ (LLTO)[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, **36**(3): 1197–1213.
- [32] Zhang B K, Tan R, Yang L Y, et al. Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, **10**: 139–159.
- [33] Inaguma Y, Aimi A, Ao T, et al. Structure, lithium-ion conductivity coupled with second-order jahn – teller effect, and electrochemical stability of Sr-based perovskite-type solid electrolytes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, **127**(32): 16041–16051.
- [34] Kim J, Gordiz K, Vivona D, et al. Revealing the interplay of local environments and ionic transport in perovskite solid electrolytes [J]. *ACS Nano*, 2024, **18**(45): 31234–31243.
- [35] Hasegawa G, Kuwata N, Hashi K, et al. Lithium-ion diffusion in perovskite-type solid electrolyte lithium lanthanum titanate revealed by pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, **35**(10): 3815–3824.
- [36] Wang J C, Wu N Q, Bai P. Temperature-dependent Li-ion transport in lithium lanthanum titanate electrolytes[J]. *Chemical Communications*, 2024, **60**(67): 8844–8847.
- [37] Sun Y D, Guan P Y, Liu Y J, et al. Recent progress in lithium lanthanum titanate electrolyte towards all solid-state lithium ion secondary battery[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2019, **44**(4): 265–282.
- [38] Ito D, Kuwata N, Takemoto S, et al. Lattice-matched antiperovskite-perovskite system toward all-solid-state batteries [J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 7372.
- [39] Symington A R, Purton J, Statham J, et al. Quantifying the impact of disorder on Li-ion and Na-ion transport in perovskite titanate solid electrolytes for solid-state batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(37): 19603–19611.
- [40] Ju H A, Park E B, Hwang J, et al. Oxygen vacancy-induced directional ordering of Li-ion pathways for enhanced ion-conducting solid electrolytes[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, **9**(11): 5606–5615.
- [41] Gao B, Jalem R, Tateyama Y. Ion diffusion driven by dynamic lattice deformations in perovskite solid electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, **13**(36): 30370–30381.
- [42] Ataya M, McCalla E, Khaliullin R Z. Machine learning for high-throughput configuration sampling of Li – La – Ti – O disordered solid-state electrolyte[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, **128**(34): 14149–14157.
- [43] Wang H, Li B Y, Shen Y L, et al. Synergistic promotion of adsorption-conversion for lithium polysulfides through ion/electron coconductive catalytic triple-phase interface by the geometric torsion of lithium lanthanum titanate electrocatalyst[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(14): 21651–21659.
- [44] 丰闪闪, 刘晓斌, 郭石麟, 等. 锂枝晶的成核、生长与抑制[J]. *化工学报*, 2022, **73**(1): 97–109.
Feng S S, Liu X B, Guo S L, et al. Nucleation, growth and inhibition of lithium dendrites[J]. *CIESC Journal*, 2022, **73**(1): 97–109.
- [45] Gu Z Q, Ma J L, Zhu F, et al. Atomic-scale study clarifying the role of space-charge layers in a Li-ion-conducting solid electrolyte[J]. *Nature Communications*, 2023, **14**: 1632.
- [46] Gao C, Zhou X, Yu R, et al. Synergistic modulation of grain boundary and domain boundary enhances the ionic conductivity of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ solid electrolyte[J]. *ACS Nano*, 2025, **19**(11): 10902–10911.
- [47] Sasano S, Ishikawa R, Sánchez-Santolino G, et al. Atomistic origin of Li-ion conductivity reduction at $(\text{Li}_{1-x}\text{La}_{2/3-x})\text{TiO}_3$ grain boundary[J]. *Nano Letters*, 2021, **21**(14): 6282–6288.
- [48] Sasano S, Ishikawa R, Kawahara K, et al. Grain boundary Li-ion conductivity in $(\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56})\text{TiO}_3$ polycrystal[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, **116**(4): 043901.
- [49] Borštnar P, Žuntar J, Spreitzer M, et al. Exaggerated grain growth and the development of coarse-grained microstructures in lithium lanthanum titanate perovskite ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(3): 1017–1027.
- [50] Kim H, Conlin P, Bergschneider M, et al. First principles study on Li metallic phase nucleation at grain boundaries in lithium lanthanum titanium oxide (LLTO) solid electrolyte[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(6): 2889–2898.
- [51] Gao X, Fisher C A J, Kimura T, et al. Domain boundary structures in lanthanum lithium titanates[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(3): 843–852.
- [52] Kobayashi S, Yokoe D, Fujiwara Y, et al. Lithium lanthanum titanate single crystals: dependence of lithium-ion conductivity on crystal domain orientation [J]. *Nano Letters*, 2022, **22**(13): 5516–5522.
- [53] Zhou X F, Gao C, Wang D D, et al. Revealing the dominant factor of domain boundary resistance on bulk conductivity in lanthanum lithium titanates[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **73**: 354–359.
- [54] Zhang L F, Xu L, Nian Y, et al. Atomic defect mediated Li-ion diffusion in a lithium lanthanum titanate solid-state electrolyte[J]. *ACS Nano*, 2022, **16**(4): 6898–6905.
- [55] Peng S, Chen Y J, Wang B, et al. Intrinsic layered defects in solid-state electrolyte $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ [J]. *Materials Today Energy*, 2022, **23**: 100912.
- [56] Borštnar P, Dražić G, Šala M, et al. Transient ruddlesden – popper-type defects and their influence on grain growth and properties of lithium lanthanum titanate solid electrolyte [J]. *ACS Nano*, 2024, **18**(16): 10850–10862.
- [57] Qiu Y X, Nian Y, Ma Y H, et al. Transient phase-mediated Li^+ transportation in the lithium lanthanum titanate solid-state electrolyte [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(40): 53793–53800.
- [58] Madrid J C M, Jonderian A, McCalla E, et al. I Impact of TiO_2 at the grain boundaries in lithium lanthanum titanate solid electrolytes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, **7**(19): 8342–8355.
- [59] Conlin P, Kim H, Hu Y Q, et al. Mechanism of mixed conductivity in crystalline and amorphous lithium lanthanum titanate[J]. *Solid State Ionics*, 2022, **386**: 116029.
- [60] Ring J, Nenning A, Fleig J. Defect chemistry and mixed conduction in lithium lanthanum titanate during the transition from electrolyte to anode material [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, **170**(5): 050530.
- [61] Zhang Y B, Zheng Z F, Liu X M, et al. Fundamental relationship of microstructure and ionic conductivity of amorphous LLTO as solid electrolyte material[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, **166**(4): A515–A520.

- [62] Lee J Z, Wang Z, Xin H L, et al. Amorphous lithium lanthanum titanate for solid-state microbatteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, **164**(1): A6268–A6273.
- [63] Shimizu R, Cheng D Y, Zhu G M, et al. Elucidating dynamic conductive state changes in amorphous lithium lanthanum titanate for resistive switching devices[J]. Next Materials, 2024, **2**: 100102.
- [64] Uhlmann C, Braun P, Illig J, et al. Interface and grain boundary resistance of a lithium lanthanum titanate ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, LLTO) solid electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2016, **307**: 578–586.
- [65] 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 Materials, 2020, **31**: 401–433.
- [66] Woodahl C, Jamnuch S, Amado A, et al. Probing lithium mobility at a solid electrolyte surface[J]. Nature Materials, 2023, **22**(7): 848–852.
- [67] Gao C, Yu R, Cheng X P, et al. Revealing the interface instability between a lithium metal anode and perovskite solid-state electrolyte[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, **13**(18): 13410–13416.
- [68] Warburton R E, Kim J J, Patel S, et al. Tailoring interfaces in solid-state batteries using interfacial thermochemistry and band alignment [J]. Chemistry of Materials, 2021, **33**(21): 8447–8459.
- [69] Galvez-Aranda D E, Seminario J M. Solid electrolyte interphase formation between the $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid-state electrolyte and a Li-metal anode: an *ab initio* molecular dynamics study[J]. RSC Advances, 2020, **10**(15): 9000–9015.
- [70] Wu J F, Guo X. Origin of the low grain boundary conductivity in lithium ion conducting perovskites: $\text{Li}_x\text{La}_{0.67-x}\text{TiO}_3$ [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, **19**(8): 5880–5887.
- [71] Quirk J, Rothmann M, Li W, et al. Grain boundaries in polycrystalline materials for energy applications: First principles modeling and electron microscopy[J]. Applied Physics Reviews, 2024, **11**: 011308.
- [72] Maruyama Y, Ali M S, Okanda K, et al. Growth and characterization of $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ single crystals with various Li compositions[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, **28** (12): 4457–4463.
- [73] Jiang B X, Li Y M, Li K, et al. Research on optimizing the crystal structure and enhancing the performance of LLTO solid electrolyte through doping with high-electronegativity Fe^{3+} [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, **45**(11): 117368.
- [74] Jiang B X, Chen Z H, Li Y M, et al. A non-equivalent Sb^{3+} substitution triggered lattice oxygen transition mechanism for enhanced grain boundary conductivity in $\text{Li}_{0.32}\text{La}_{0.56}\text{Fe}_{0.01}\text{Ti}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ perovskite solid electrolytes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2026, **1058**: 187048.
- [75] Paengson S, Pilasuta P, Mori D, et al. Effect of Sr and Ta co-substitution on microstructure and ionic conductivity of cubic- $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ electrolyte for applications in Li batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, **979**: 173512.
- [76] Luo C R, Shen Y, Zhang S H, et al. Smoothing Li transport via weak Metal–O bonds for improved ionic mobility in lithium lanthanum titanium oxide[J]. Materials Today Physics, 2025, **53**: 101704.
- [77] Jiang B X, Yuan J L, Li Y M, et al. Study on the preparation of high intrinsic conductivity perovskite $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ solid-state electrolyte by systematic process optimization[J]. Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage, 2025, **22**(2): 021003.
- [78] Heng Y R, Wang W H, Li Q, et al. All-solid-state reference electrode based on a solid-state electrolyte of high densified Lithium lanthanum titanium oxide (LLTO) [J]. Journal of Electroceramics, 2021, **47**(1): 23–30.
- [79] Le Dinh T, Nguyen Huu T, Pham Van H. Characterization of structure and Li-ionic conductivity of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. Communications in Physics, 2023, **33**(2): 195–204.
- [80] Silva J H L, Alves Y G S, Almeida A, et al. Study of the ionic conductivity of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ laser-sintered ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, **40**(15): 5619–5625.
- [81] Lu X J, Li X Y, Duan M Y, et al. Preparation of hybrid perovskite-type $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ by adding ionic liquids[J]. Journal of Rare Earths, 2023, **41**(5): 758–763.
- [82] Oeza B R, Hapsari A U, Raharjo J, et al. Impact of diverse material precursors on microstructure and ionic conductivity $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ solid-state electrolyte properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, **1006**: 176169.
- [83] Hu Y D, Yang F, Li J G, et al. Lithium lanthanum titanate (LLTO) solid electrolyte with high ionic conductivity and excellent mechanical properties prepared by aerodynamic levitation rapid solidification[J]. Crystals, 2025, **15**(8): 707.
- [84] You Y W, Zhang D X, Wu Z F, et al. Grain boundary amorphization as a strategy to mitigate lithium dendrite growth in solid-state batteries[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 4630.
- [85] Song H, Lee J, Sagong M Y, et al. Overcoming chemical and mechanical instabilities in lithium metal anodes with sustainable and eco-friendly artificial SEI layer[J]. Advanced Materials, 2024, **36**(47): 2407381.
- [86] Bi J Y, Zhang L, Wu B R, et al. An LLTO-containing heterogeneous composite electrolyte with a stable interface for solid-state lithium metal batteries[J]. Dalton Transactions, 2023, **52**(39): 14064–14074.
- [87] Zhao Q S, Wei C D, Hu Y X, et al. Insight into the interface chemical stability of the solid electrolyte $\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{TiO}_3$ and the Li/Li – In alloy anode[J]. New Journal of Chemistry, 2024, **48**(35): 15502–15511.
- [88] Fan Y, Tao T, Gao Y X, et al. A self-healing amalgam interface in metal batteries[J]. Advanced Materials, 2020, **32**(43): 2004798.
- [89] Li Z H, Ding X S, Feng W, et al. Aligned artificial solid electrolyte interphase layers as versatile interfacial stabilizers on lithium metal anodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, **10**(19): 10474–10483.
- [90] Chen Z, Wang X, Qian S J, et al. *In-Situ* construction of LiCl-rich artificial solid electrolyte interphase for high-performance lithium metal anode[J]. ChemSusChem, 2025, **18**(11): e202402638.
- [91] Zhu H L, Deng S W, Kong X Y, et al. Mixed ionic/electronic conducting framework enabled by transition metal-ion reduction in Li-LLTO composite anodes for ultrafast lithium diffusion[J]. Science China Materials, 2025, **68**(8): 2775–2782.
- [92] Yan S, Al-Salih H, Yim C H, et al. Engineered interfaces between perovskite $\text{La}_{2/3}\text{Li}_{1/3}\text{TiO}_3$ electrolyte and Li metal for solid-state batteries[J]. Frontiers in Chemistry, 2022, **10**: 966274.
- [93] Gai Q X, Zhao H F, Nan Y C, et al. A robust composite solid

polymer electrolyte with LLTO filler for long-life solid-state
lithium metal batteries[J]. Energy & Fuels, 2026, **40**(16): 9085–9093.