

原位聚合三维陶瓷骨架增强全固态锂电池电解质

颜一垣¹, 鞠江伟², 于美燕¹, 陈守刚¹, 崔光磊²

(1. 中国海洋大学 材料科学与工程学院, 青岛 266100; 2. 中国科学院 青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101)

摘要: 有机/无机复合电解质被认为是全固态锂电池中最具潜力的固态电解质之一, 但由于无机填料易团聚, 通过提高无机填料含量来改善复合电解质的电导率难有成效。此外, 在全固态锂电池中, 电解质和电极之间松散的固-固接触造成过大的界面阻抗, 限制了全固态锂电池的性能。本研究采用固相法合成具有 Li⁺连续传输通道的自支撑三维多孔 Li_{6.4}Al_{0.1}La₃Zr_{1.7}Ta_{0.3}O₁₂ 骨架, 并利用原位聚合的方法构筑一体化电解质/电极固-固界面。此策略指导合成的复合电解质的室温电导率可达 $1.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。同时, 一体化的界面使得 Li-Li 对称电池的界面阻抗从 $1540 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至 $449 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, 因此 4.3 V (vs. Li⁺/Li) 的 LiCoO₂|Li 全固态锂电池展现出良好的电化学性能。

关键词: 固态复合电解质; 原位聚合; 多孔骨架; 全固态电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

In-situ Polymerization Integrating 3D Ceramic Framework in All Solid-state Lithium Battery

YAN Yiyuan¹, JU Jiangwei², YU Meiyuan¹, CHEN Shougang¹, CUI Guanglei²

(1. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: Organic/inorganic composites have been considered as promising electrolyte candidates in all solid-state lithium batteries. Aiming at improving the conductivity significantly by increasing the frequently-used 0D or 1D ceramic nano-fillers to high content is unsuccessful due to the particle tendency to agglomeration. What's worse, the loose contact between the solid electrolyte and solid electrodes is much of a serious barrier to the performance and thus to the application of all solid-state lithium batteries. Herein, self-supported 3D porous Li_{6.4}Al_{0.1}La₃Zr_{1.7}Ta_{0.3}O₁₂ frameworks are employed to provide percolated fast Li⁺ conductive pathway while *in-situ* polymerization of poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate can integrate the loose solid-solid interface and reduce the interfacial resistance efficiently. Inspiringly, the Li⁺ conductivity of the composite exhibits $1.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at room temperature. The interfacial resistance in Li-Li batteries decreases significantly from 1540 to 449 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, rendering good capacity and cyclability of the 4.3 V (vs. Li⁺/Li) LiCoO₂|Li all solid-state lithium battery.

Key words: solid composite electrolyte; *in-situ* polymerization; porous framework; all solid-state battery

作为新一代储能器件, 锂离子电池在手机、电动汽车、电网等领域备受青睐。然而, 传统锂离子电

收稿日期: 2020-03-23; 收到修改稿日期: 2020-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(51902325) National Natural Science Foundation of China(51902325)

作者简介: 颜一垣(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: yanyiyuan94@163.com

YAN Yiyuan(1994-), male, Master candidate. E-mail: yanyiyuan94@163.com

通讯作者: 陈守刚, 教授. E-mail: sgchen@ouc.edu.cn; 崔光磊, 研究员. E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn

CHEN Shougang, professor. E-mail: sgchen@ouc.edu.cn; CUI Guanglei, professor. E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn

池所使用的有机电解液存在泄露、易燃易爆等安全隐患^[1-3]。解决该安全性问题最有效的方法是将电解液固态化,得到高安全性的全固态锂电池(All solid-state lithium battery, ASLB)。此外,固态电解质具有较高的机械强度,使利用锂金属(Li)作为负极成为可能,从而大幅度提高 ASLB 的能量密度^[4-5]。

目前,主要研究的固态电解质有两大类:聚合物电解质(Solid polymer electrolyte, SPE)和无机固态电解质(Solid inorganic electrolyte, SIE)^[6]。以聚环氧乙烷(poly(ethylene oxide), PEO)为代表的 SPE 柔韧性好,且能与电极相容。但低的室温离子电导率(σ_{Li^+} , $10^{-6}\sim 10^{-8}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)限制了其应用^[7]。相反,以氧化物,如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 为代表的 SIE 具有较高的 σ_{Li^+} ($10^{-4}\sim 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[8-11]。然而, SIE 硬而脆的特性导致 ASLB 组装困难,同样限制了其在 ASLB 中的应用^[1,12]。因此,单一使用 SPE 或 SIE 都无法获得高性能 ASLB。

为弥补单一固态电解质的缺陷,结合二者的优势,将 SIE 与 SPE 进行复合是一种行之有效的方法。SPE 中引入零维 SIE 颗粒或者一维 SIE 纤维能够降低 SPE 基体的结晶度或玻璃化转变温度^[13-14],一般可将 SPE 的电导率提升一个数量级^[15]。但是零维或一维 SIE 填料的含量过高会产生团聚,导致电导率降低^[16-17]。并且,高电导率的 SIE 填料或是被 SPE 相孤立或是被有机/无机界面相孤立,阻碍了 Li^+ 在高电导率 SIE 相中的快速传导。不同于将 SIE 填料分散于 SPE 中,相反,将 SPE 浇注于多孔 SIE 骨架中,即三维 SIE 填料中,可得到具有连续 SIE 相的有机/无机复合电解质^[17-18]。这种结构不仅能有效避免 SIE 填料的团聚,还能为 Li^+ 的快速传输提供连续通道,大幅提升电导率^[19]。

虽然三维 SIE 骨架可以大幅提高复合电解质的 σ_{Li^+} ,但 ASLB 的性能仍受限于固态电解质与电极之间的间隙(图 1(a))所导致的高界面阻抗^[20]。因此,构筑一体化固-固界面与提升 σ_{Li^+} 对于高性能 ASLB 都具有重要的意义。前期工作已证明原位聚合可以成功实现一体化电极/电解质界面的构筑,并显著降低 ASLB 的界面阻抗^[21]。原位聚合过程中,液态单体能够将三维骨架完全填充,在任意尺度上与电池内部的各部分产生良好的界面接触。随后,单体聚合为 SPE,并保留液-固界面紧密接触的优势,形成一体化的固-固界面(图 1(b))^[22]。基于此,本工作利用高电导率 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 制备三维多孔骨架(p-LLZTO);利用与 Li 相容性良好的聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯(poly(ethylene glycol)

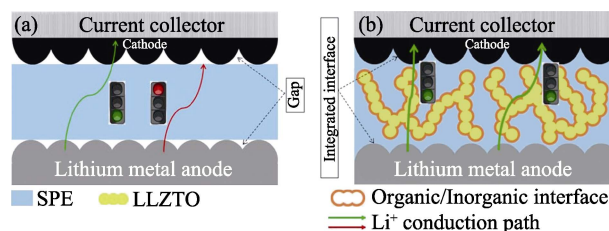


图 1 (a)非原位聚合策略和(b)原位聚合策略制备的 ASLB 内部结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of ASLB structure prepared via (a) *ex-situ* and (b) *in-situ* methods with p-LLZTO as ceramic fillers

methyl ether acrylate, PEGMEA, $\text{H}_3\text{C}-\left(\text{O}-\text{CH}_2\right)_n-\text{O}-\text{CH}_2$, $n=8\sim 9$)作为原位聚合的单体^[23-24]。如图 1(b)所示, p-LLZTO 能够提供连续快速的 Li^+ 传输通道,而聚合后的 PEGMEA,即 P(PEGMEA),能够在原本接触差的电极和 P(PEGMEA)/p-LLZTO 复合电解质(3D composite)之间构筑一体化界面,从而获得以钴酸锂(LiCoO_2)为正极, Li 为负极的 ASLB。

1 实验方法

固相反应法合成 LLZTO 粉末:将 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 LiOH 、 Ta_2O_5 及 La_2O_3 按照 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$ 的化学计量比称量后倒入球磨罐中。以异丙醇为球磨介质,并于 350 r/min 的速率球磨 10 h。之后,将球磨所得浆料置于 60 °C 烘箱中干燥,并于 1000 °C 的空气氛围中烧结 5 h,再将烧结所得块体进行研磨即可得到 LLZTO 粉末。

将上述所得 LLZTO 粉末与造孔剂石墨粉以质量比 3.5 : 1.5 均匀混合后,在 12 MPa 的压力下压制成片。再将其置于氧化镁瓷舟中,并用 LLZTO 粉末包覆,在 1150 °C 的空气氛围中烧结 5 h,得到 p-LLZTO。直接将上述所得 LLZTO 粉末于 12 MPa 压力下压成片,置于氧化镁瓷舟中,并用 LLZTO 粉末包裹,于 1150 °C 的空气氛围中烧结 5 h,可得致密 LLZTO 样品。

为证明原位聚合对 ASLB 的积极作用,本工作对原位聚合及非原位聚合的 LiCoO_2/Li ASLB 性能进行对比。原位聚合 LiCoO_2/Li ASLB 的制备:将 p-LLZTO 或纤维素隔膜置于锂片上,滴加 100 μL 的 PEGMEA 前驱体溶液,放置正极片,在手套箱中完成电池的组装后,移入 60 °C 烘箱中,加热完成原位聚合。非原位聚合 LiCoO_2/Li ASLB 的制备:先将 p-LLZTO 置于聚四氟乙烯板上,然后滴加 100 μL PEGMEA 前驱体溶液,在 60 °C 加热使 PEGMEA 完成聚合。将 3D composite 从聚四氟乙烯板上取下并

置于锂片和正极片之间, 完成非原位电池组装。

2 结果与讨论

2.1 p-LLZTO 的表征

本工作中所制备的 p-LLZTO 和 LLZTO 粉末的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱(图 2(a))一致, 并与标准石榴石型的衍射峰吻合, 说明本工作成功合成了 LLZTO, 且石墨粉在烧结过程中不与 LLZTO 发生反应, 无残留。扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)照片(图 2(b))清晰地显示出 p-LLZTO 的多孔结构。利用压汞法对 p-LLZTO 的微结构特征进一步分析(图 2(c)), p-LLZTO 的孔径分布范围为 0.5~10 μm , 平均孔径为 4.14 μm , 孔隙率和曲折因子分别为 58%和 2.14。根据室温下电化学阻抗图谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)(图 2(d))的结果计算可得, 致密 LLZTO 的室温 σ_{Li^+} 为 $2.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, p-LLZTO 的室温 σ_{Li^+} 为 $4.3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。具有高孔隙率和低曲折因子的 p-LLZTO 能够保证液态单体在电池中顺利渗透, 并在原位聚合后形成一体化界面。同时, p-LLZTO 能够为 Li^+ 提供快速的传输通道,

大幅提高 P(PEGMEA)的 σ_{Li^+} , 为制备高性能的 ASLB 提供保障。

2.2 3D composite 的表征

首先使用傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)分析 PEGMEA 的聚合程度。在 60 $^{\circ}\text{C}$ 加热 24 h 后, 如图 3(a)所示, 位于 1620 cm^{-1} 附近的 C=C 峰完全消失, 而其它官能团, 如 C=O 或者 C-O-C 的峰则仍保留, 证明在该条件下 PEGMEA 能够完全聚合, 转化为 P(PEGMEA)。而 3D composite 中的 P(PEGMEA)与纯 P(PEGMEA)的红外光谱几乎相同, 说明 LLZTO 不影响 PEGMEA 的聚合且不与 PEGMEA 反应。为进一步分析 P(PEGMEA)的分子结构, 又对 PEGMEA 及 P(PEGMEA)进行核磁共振测试(Nuclear magnetic resonance, NMR)测试。在 PEGMEA 的氢谱(图 3(b))中, 与 C=C 相连氢原子的峰分别位于 6.4、6.2 和 6.0。在 60 $^{\circ}\text{C}$ 加热 24 h 后, 这些峰完全消失, 同时在 2.5~1.5 的位置上出现了若干峰。这归结于 C=C 双键被打开, 同样证明 PEGMEA 完成了聚合。

除 FT-IR 和 NMR 外, 另一个能证明聚合完成的有效证据是电池阻抗随加热时间的变化关系。图 3(c)为在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下 steel|3D composite|steel 欧姆阻抗与加

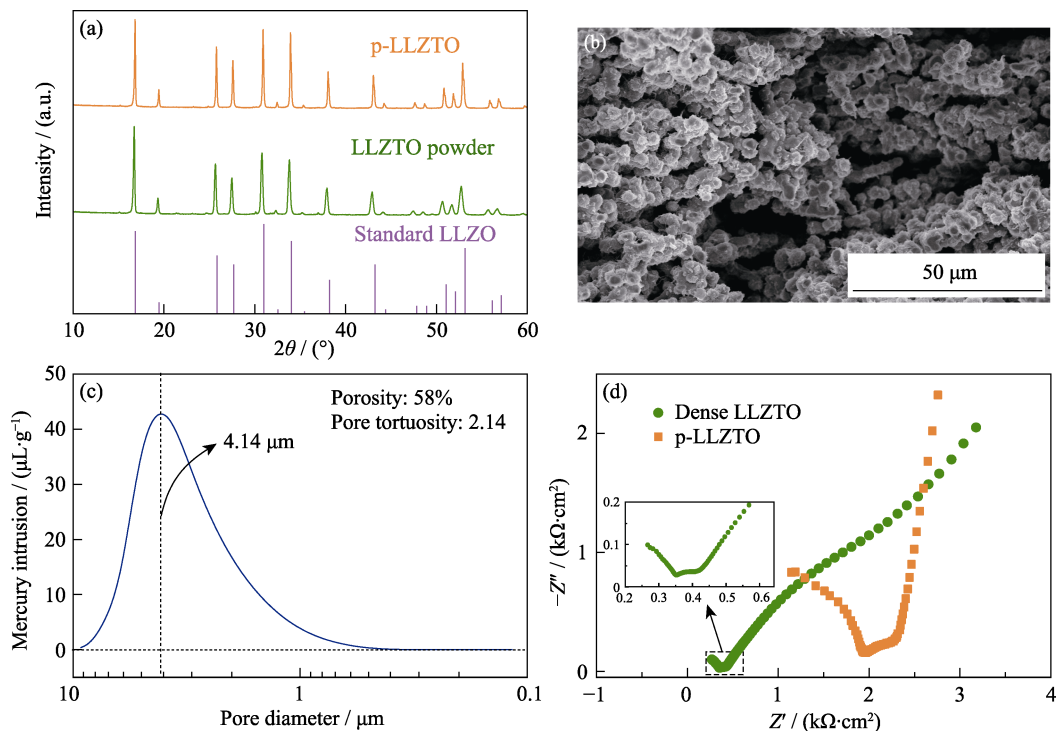


图 2 (a)标准 LLZO 及本实验制备的 LLZTO 粉末和 p-LLZTO 的 XRD 图谱; (b) p-LLZTO 的截面 SEM 照片; (c) p-LLZTO 的孔径分布曲线; (d)致密 LLZTO 和 p-LLZTO 的室温阻抗图谱(插图: 局部放大的致密 LLZTO 阻抗谱)

Fig. 2 (a) XRD patterns of standard LLZO, the as-prepared LLZTO powders and p-LLZTO; (b) Cross sectional SEM image of p-LLZTO; (c) Pore size distribution of p-LLZTO; (d) EIS plots of dense LLZTO and p-LLZTO at room temperature with inset showing the partial magnified spectrum of the dense LLZTO

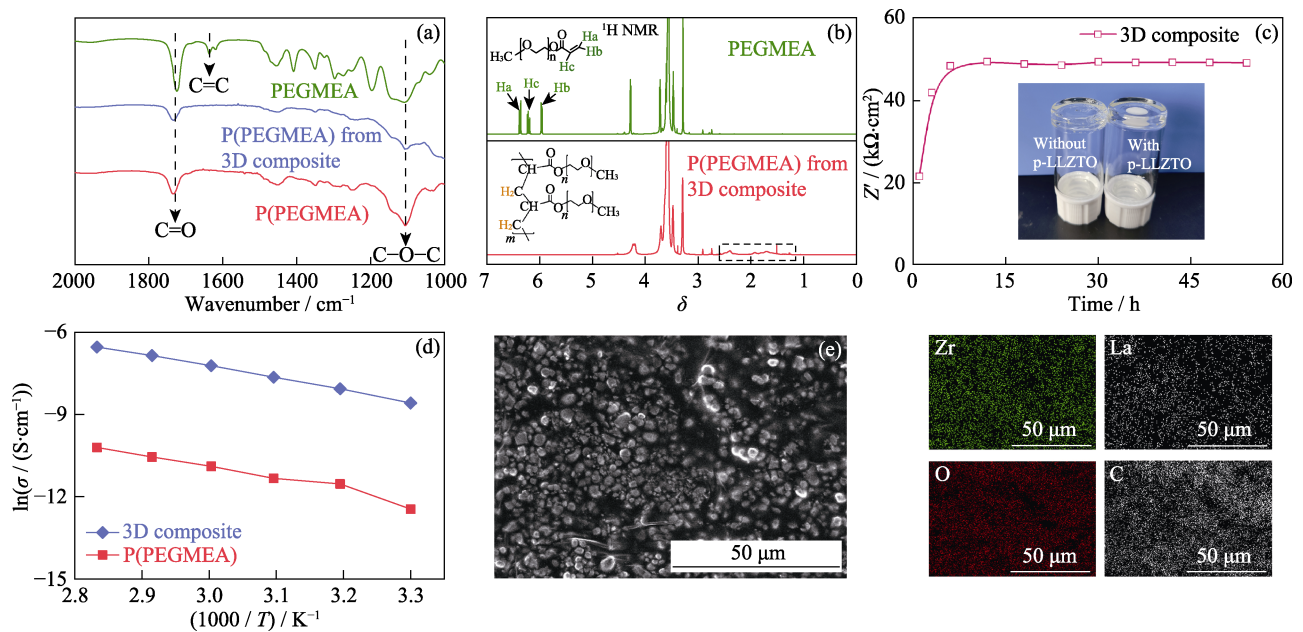


图 3 (a) PEGMEA、P(PEGMEA)和 3D composite 中 P(PEGMEA)的红外图谱; (b) PEGMEA 和 3D composite 中 P(PEGMEA)的核磁共振氢谱及相关结构式(溶剂为氘代 *N,N*-二甲基甲酰胺); (c) 60 °C 条件下 steel|3D composite|steel 电池欧姆阻抗与加热时间关系曲线, 插图为有/无 p-LLZTOP 的 PEGMEA 在小瓶中 60 °C 加热 24 h 后的照片; (d) P(PEGMEA)和 3D composite 的电导率与温度的关系曲线; (e) 3D composite 的截面 SEM 照片及元素分布图

Fig. 3 (a) FT-IR spectra of PEGMEA, P(PEGMEA), and P(PEGMEA) from the 3D composite; (b) ^1H NMR spectra of PEGMEA and P(PEGMEA) from the 3D composite (the solvents are deuterated *N,N*-dimethylformamide) with insets showing the corresponding structural formula of PEGMEA and P(PEGMEA); (c) Thermal evolution of ohmic resistance at 60 °C for steel|3D composite|steel symmetrical cell with inset showing the digital image of PEGMEA with/without p-LLZTO after heat-treatment at 60 °C for 24 h; (d) Relation between ionic conductivity of electrolyte and temperature for P(PEGMEA) and 3D composite; (e) Cross sectional SEM image and element mapping analysis of the 3D composite

表 1 不同固态电解质的室温电导率 (σ_{Li^+})

Table 1 Conductivities (σ_{Li^+}) of different solid electrolytes at room temperature

Electrolyte	Lithium salt	EO ^a : Li ⁺	Conductivity of polymer/(S·cm ⁻¹)	Conductivity of composite/(S·cm ⁻¹)	Promotion factor	Ref.
PEO/LATP particles	LiClO ₄	15 : 1	1.3×10^{-6}	9.5×10^{-6}	7.5	[25]
PEO/LLZO fibers	LiTFSI ^b	—	2.5×10^{-6}	2.7×10^{-5}	11	[26]
PEO/LATP ^c fibers	LiTFSI	8 : 1	3.2×10^{-6}	4.9×10^{-5}	15	[27]
PEO/3D LLZO	LiTFSI	10 : 1	1.8×10^{-6}	8.5×10^{-5}	47	[19]
PEO/3D LLTO ^d	LiTFSI	10 : 1	2.2×10^{-6}	8.8×10^{-5}	40	[18]

a: ethylene oxide(-CH₂-CH₂-O-); b: lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide); c: Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃; d: Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃

热时间的关系曲线。PEGMEA 在加热过程中聚合固化阻碍 Li⁺传输, 其电池的欧姆阻抗在最初的 12 h 内迅速从 $21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加至 $49 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。12 h 后, 其欧姆阻抗基本保持不变, 说明 PEGMEA 已经完全聚合。根据 EIS 结果, 3D composite 在室温和 60 °C 的电导率分别为 1.9×10^{-4} 和 $7.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 3(d)), 为 P(PEGMEA) 室温电导率 ($3.6 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的 53 倍。该结果与文献^[18-19, 25-27]报道相符(表 1)。SPE 基体中引入 SIE 颗粒时, 其电导率提升因子(定义为复合电解质的电导率与 SPE 电导率之比)为 7.5~11。

而当 SIE 填料为三维骨架时, 其 σ_{Li^+} 能够从 $1.8 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升至 $8.5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电导率提升因子高达 47。电导率的大幅提升一方面是由于高电导率的无机相能够为 Li⁺ 的传输提供连续通道, 即连续的 LLZTO 及 LLZTO/P(PEGMEA) 界面^[17-19, 28]。另一方面则是得益于 3D composite 致密的结构。如图 3(e) 所示, La、Zr、C 和 O 的元素分布证明 SIE 填料在 3D composite 中分布均匀, 并被 P(PEGMEA) 完全包裹, 无孔隙。此外, 图 3(c) 中 P(PEGMEA) 在 60 °C 加热 24 h 后固化的照片也能够说明 PEGMEA

聚合完全。基于以上分析, 实验中相关电池首先在 60 °C 下加热 24 h 以确保 PEGMEA 完全聚合。

电化学窗口和锂离子迁移数(t_{Li^+})也是电解质的重要性质。图 S1 中显示 3D composite 的分解电压高于 4.5 V(vs. Li^+/Li), 表明 3D composite 能够用于高电压的正极体系。而高 t_{Li^+} 对于降低极化和抑制锂枝晶生长具有重要意义。通过恒流极化的方法(图 S2)^[21], 得到 3D composite 的 t_{Li^+} 为 0.43, 约为 P(PEGMEA)($t_{Li^+} = 0.12$)的 3.5 倍。高的 t_{Li^+} 归因于 3D composite 中 42vol% 的 LLZTO($t_{Li^+} = 1$)。高室温 σ_{Li^+} 和宽电压窗口和高 t_{Li^+} 表明 3D composite 在 ASLB 中的应用极具潜力。

2.3 3D composite 与 Li 的相容性

对 3D composite 与 Li 的相容性进行测试以确定

其能否应用于 ASLB^[12]。本实验对 Li|3D composite|Li 进行 EIS 和恒流极化测试, 并以 Li|P(PEGMEA)|Li 和 Li|LLZTO|Li 作为对照。图 4(a~f)为基于不同电解质的电池在热处理前后的 EIS 图谱。加热前 Li|PEGMEA|Li 的 EIS 图谱由一个半圆和一条斜线组成, 半圆与实轴的交点为欧姆阻抗, 而半圆的跨度为界面阻抗^[29-30]。Li|3D composite|Li 的 EIS 图谱中存在两个半圆, 这可能是固态 p-LLZTO 所致。在 60 °C 加热 24 h 后, Li|P(PEGMEA)|Li 电池的 EIS 图谱同样出现两个半圆, 高频区半圆的跨度为欧姆阻抗, 而中频区半圆的跨度为界面阻抗^[31]。

根据阻抗图谱的拟合结果, 上述电池热处理前后欧姆阻抗及界面阻抗的变化总结于图 4(g, h)中。加热前, Li|3D composite|Li 的欧姆阻抗为 2736 $\Omega \cdot cm$, 仅为 Li|PEGMEA|Li 欧姆阻抗 8550 $\Omega \cdot cm$ 的三分之一。

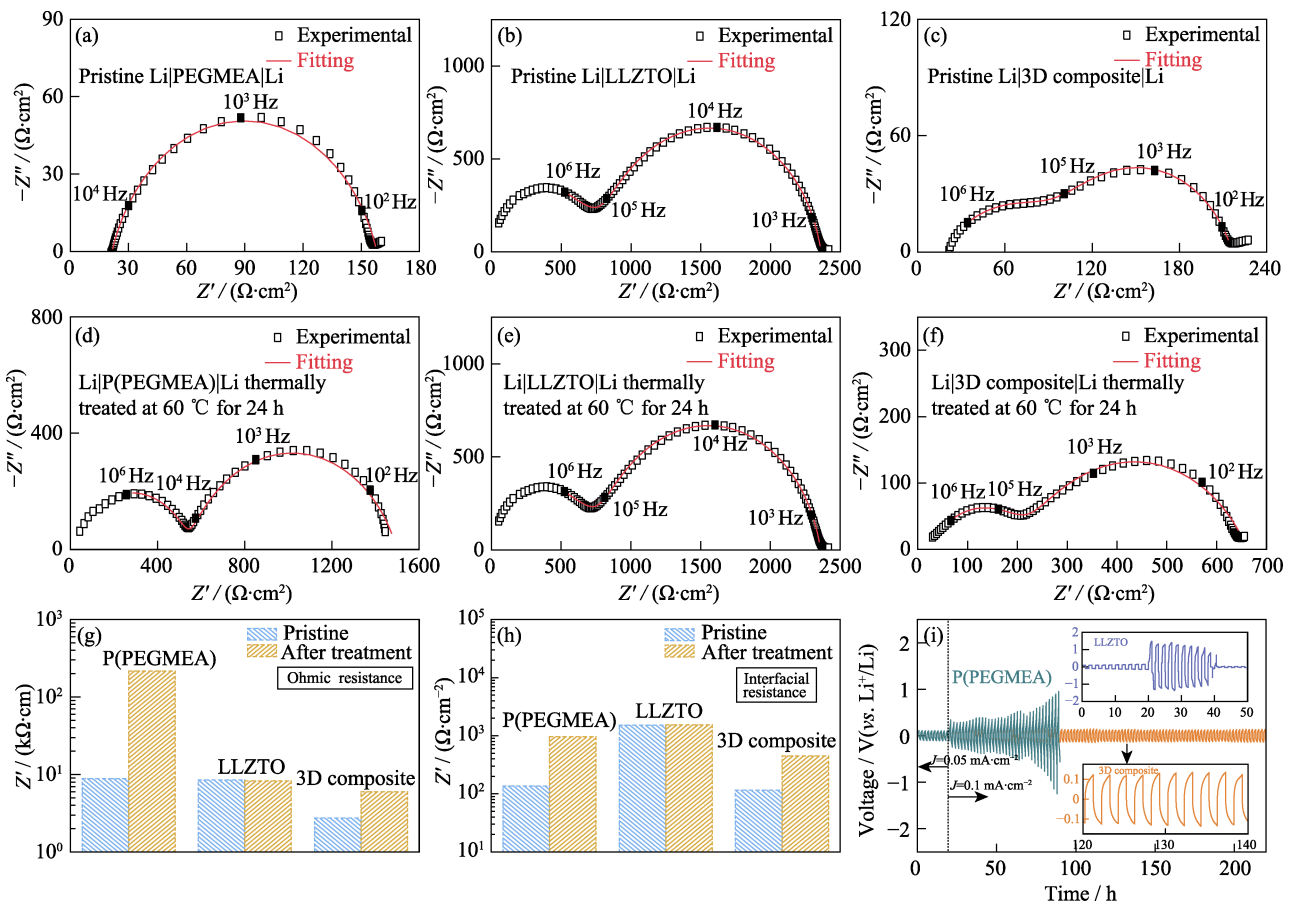


图 4 热处理(a~c)前(d~f)后基于(a, d)PEGMEA、(b, e)LLZTO 和(c, f)3D composite 的 Li-Li 对称电池的 EIS 图谱; 基于不同电解质的 Li-Li 电池处理前后(g)欧姆阻抗和(h)界面阻抗对比; (i)P(PEGMEA)和 3D composite 的 Li-Li 电池室温下的直流恒流循环曲线(上插图为 LLZTO 的 Li-Li 电池室温下的直流恒流循环曲线,

下插图为 3D composite 的 Li-Li 电池的局部放大极化曲线, 电流密度为 0.1 mA·cm⁻²)

Fig. 4 EIS plots of (a-c) pre- and (d-f) post-treated Li-Li symmetrical batteries based on (a, d) PEGMEA, (b, e) LLZTO, (c, f) 3D composites; (g) Ohmic and (h) interfacial resistance comparison of pre- and post-treated Li-Li symmetrical cells; (i) DC galvanostatic cycle of Li-Li symmetrical batteries based on P(PEGMEA) and the 3D composite under room temperature at 0.1 mA·cm⁻² with insets showing D.C. galvanostatic cycle of Li-Li symmetrical battery based on LLZTO(up) and the magnified profile of Li|3D composite|Li(down)

加热后, Li|3D composite|Li 的欧姆阻抗增至 $5996 \Omega \cdot \text{cm}$, 而 Li|P(PEGMEA)|Li 的欧姆阻抗陡增至 $216743 \Omega \cdot \text{cm}$ 。同时, 加热后 Li|3D composite|Li 的界面阻抗从 $115 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加至 $449 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 不到 Li|P(PEGMEA)|Li 界面阻抗 $956 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的二分之一。3D composite 与 P(PEGMEA) 欧姆阻抗和界面阻抗的明显差异, 说明 p-LLZTO 在提升电导率上的巨大作用。图 4(b, e) 为 Li|LLZTO|Li 热处理前后的 EIS 图谱, 其欧姆阻抗和界面阻抗几乎没有变化, 分别约为 $8360 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $1540 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明 LLZTO 对锂金属稳定, 无化学反应发生, 与文献[3]报道相符。而 3D composite 的界面阻抗仅为 LLZTO 的三分之一说明原位聚合策略能够有效降低界面阻抗。

P(PEGMEA)、LLZTO 和 3D composite 与锂金属的相容性通过室温下的直流极化进行测试。图 4(i) 中, 电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, Li|3D composite|Li 的极化电压仅为 0.12 V 且能够稳定循环超过 200 h, 说明 3D composite 与锂金属具有良好的相容性。作为对比的 P(PEGMEA) 在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 不到 90 h 其极化电压从 0.33 V 增至 0.95 V 。这应当归因于 P(PEGMEA) 低的室温电导率 ($3.6 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

而致密 LLZTO 在电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 其电池循环不到 20 h 就出现短路, 与文献[32]报道相符。这是由于 LLZTO 与金属锂接触不紧密, 局部产生较大的电流密度, 造成锂的不均匀沉积并使锂枝晶沿 LLZTO 中的晶界生长, 最终导致电池短路。相比之下, 利用原位聚合得到的 3D composite 与金属锂之间接触紧密, 电场分布均匀, 因此 3D composite 能够有效抑制锂枝晶的生长^[33-34]。上述测试结果说明 3D composite 与锂金属有很好的相容性, 能够应用于 ASLB。

2.4 3D composite 在 ASLB 中的应用

以 LiCoO₂|Li ASLB 对 3D composite 的性能进行测试。为探究原位聚合策略对 ASLB 的积极作用, 即图 1 中利用原位聚合形成一体化界面, 本工作对原位聚合及非原位聚合的 LiCoO₂|Li ASLBs 性能进行对比。LiCoO₂|Li ASLB 工作电压范围为 $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$ (vs. Li⁺/Li), 工作温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。原位聚合 LiCoO₂|3D composite|Li ASLB 在 0.1C ($1\text{C}=140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 电流密度下, 首圈放电比容量为 $144 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首圈库仑效率为 94%(图 5(a, b))。电流密度为 0.1C 、 0.3C 、 0.5C 时, 其放电比容量分别为 144、138 和 $129 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

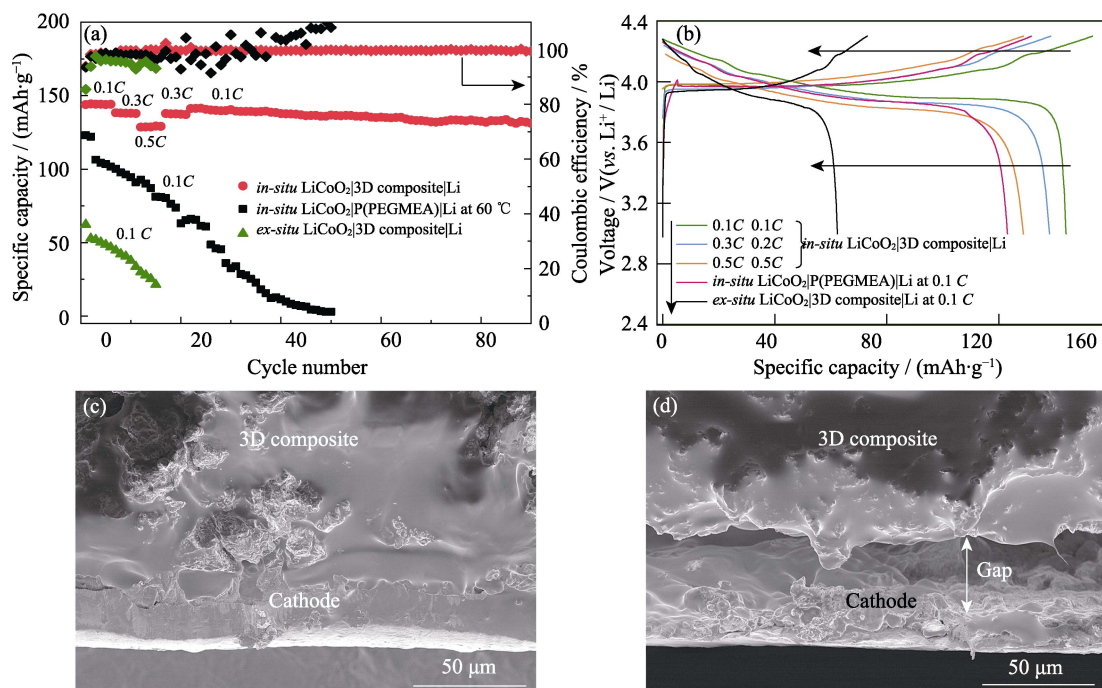


图 5 (a)原位聚合 LiCoO₂/3D composite|Li、原位聚合 LiCoO₂/P(PEGMEA)|Li 和非原位聚合 LiCoO₂/3D composite|Li ASLBs 的循环性能; (b)原位聚合 LiCoO₂/3D composite|Li、原位聚合 LiCoO₂/P(PEGMEA)|Li 和非原位聚合 LiCoO₂/3D composite|Li ASLBs 的充放电曲线; (c)原位聚合和(d)非原位聚合 LiCoO₂/3D composite|Li ASLBs 拆解后的 LiCoO₂/3D composite 界面的截面 SEM 照片

Fig. 5 (a) Cycle performances of *in-situ* LiCoO₂/3D composite|Li, *in-situ* LiCoO₂/P(PEGMEA)|Li, *ex-situ* LiCoO₂/3D composite|Li ASLBs; (b) Charge-discharge curves of *in-situ* LiCoO₂/3D composite|Li, *in-situ* LiCoO₂/P(PEGMEA)|Li, *ex-situ* LiCoO₂/3D composite|Li ASLBs; Cross-sectional SEM images of the LiCoO₂/3D composite interface from the disassembled (c) *in-situ* and (d) *ex-situ* LiCoO₂/3D composite|Li ASLBs

在 0.1C 循环 90 圈后, 其容量保持率为 88%。对于原位聚合 $\text{LiCoO}_2|\text{P}(\text{PEGMEA})|\text{Li}$ ASLB, 即使在 60 °C 下, 首圈放电比容量也仅为 $123 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且在 40 圈以内迅速衰减至 $10 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而非原位聚合的 $\text{LiCoO}_2|3\text{D composite}|\text{Li}$ ASLB 的性能则更差, 首圈放电比容量仅为 $62 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 15 圈左右便失效。

分析上述 ASLBs 的失效机理, 首先, 低的离子电导率是造成原位聚合 $\text{LiCoO}_2|\text{P}(\text{PEGMEA})|\text{Li}$ ASLB 性能不佳的主要原因, 即使在 60 °C 下, $\text{P}(\text{PEGMEA})$ 的电导率也仅为 $1.85\times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这严重限制了 Li^+ 的快速输运。对于非原位聚合 $\text{LiCoO}_2|3\text{D composite}|\text{Li}$ ASLB, 虽然 3D composite 具有较高的电导率, 但电极与电解质之间存在约 30 μm 的间隙, 不连续的界面接触严重阻碍了 Li^+ 在电解质-电极之间的传输, 造成电池性能的快速衰减。如图 5(c, d)所示, 通过原位聚合制备的 $\text{LiCoO}_2|3\text{D composite}|\text{Li}$ 具有一体化的电解质/电极界面, 确保 Li^+ 在界面处顺利地传输。上述三种 ASLBs 的性能对比证明了高的电导率和一体化的电解质-电极界面是获得高性能 ASLB 的必要条件, 而本工作中通过原位聚合的策略成功实现了高电导率 3D composite 与电极之间的一体化界面的构建。

3 结论

综上, 本工作以石墨粉为造孔剂通过高温烧结成功制备自支撑三维多孔 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$ 骨架。将聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯浇注于多孔 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$ 中, 聚合后得到三维有机无机复合电解质。连续的 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$ 相能够为 Li^+ 的快速传输提供通道, 并将聚合后的聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯的室温电导率提升 53 倍, 达到 $1.9\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。更重要的是, 原位聚合的聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯能够在接触不良的三维有机无机复合电解质和电极之间形成一体化界面, 有效地将电池界面阻抗从 $1542 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低至 $449 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。最后, 原位聚合三维有机无机复合电解质被成功应用于 $\text{LiCoO}_2|\text{Li}$ 全固态锂电池。本工作为制备与高电压正极、锂负极有良好化学机械相容性的高电导率有机/无机复合电解质提供了有价值的参考。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20200152> 查看。

参考文献:

- [1] GAO Z, SUN H, FU L, *et al.* Promises, challenges, and recent progress of inorganic solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Advanced Materials*, 2018, **30(17)**: e1705702.
- [2] BACHMAN J C, MUY S, GRIMAUD A, *et al.* Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chemical Reviews*, 2016, **116(1)**: 140–162.
- [3] ZHENG F, KOTOBUKI M, SONG S, *et al.* Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2018, **389**: 198–213.
- [4] ZHANG B, TAN R, YANG L, *et al.* Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes. *Energy Storage Materials*, 2018, **10**: 139–159.
- [5] CHEN R, QU W, GUO X, *et al.* The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons. *Materials Horizons*, 2016, **3(6)**: 487–516.
- [6] FAN L, WEI S, LI S, *et al.* Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(11)**: 1702657.
- [7] YUE L, MA J, ZHANG J, *et al.* All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2016, **5**: 139–164.
- [8] MANTHIRAM A, YU X, WANG S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2(4)**: 16103.
- [9] GAO Y, WANG D, LI Y C, *et al.* Salt-based organic-inorganic nanocomposites: towards a stable lithium metal/ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ solid electrolyte interface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57(41)**: 13608–13612.
- [10] BUANNIC L, ORAYECH B. Dual substitution strategy to enhance Li^+ ionic conductivity in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte. *Chemistry of Materials*, 2017, **29(4)**: 1769–1778.
- [11] ZHANG Z, SHAO Y, LOTSCH B, *et al.* New horizons for inorganic solid state ion conductors. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11(8)**: 1945–1976.
- [12] CHENG X B, ZHAO C Z, YAO Y X, *et al.* Recent advances in energy chemistry between solid-state electrolyte and safe lithium-metal anodes. *Chem*, 2019, **5(1)**: 74–96.
- [13] ZHA W, CHEN F, YANG D, *et al.* High-performance $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}/\text{poly}(\text{ethylene oxide})/\text{succinonitrile}$ composite electrolyte for solid-state lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2018, **397**: 87–94.
- [14] ZHU P, YAN C, DIRICAN M, *et al.* $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ ceramic nanofiber-enhanced polyethylene oxide-based composite polymer electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(10)**: 4279–4285.
- [15] WAN Z, LEI D, YANG W, *et al.* Low resistance-integrated all-solid-state battery achieved by $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ nanowire upgrading polyethylene oxide (PEO) composite electrolyte and PEO cathode binder. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(1)**: 1805301.
- [16] CHEN L, LI Y, LI S P, *et al.* PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: from “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic”. *Nano Energy*, 2018, **46**: 176–184.
- [17] XIE H, YANG C, FU K K, *et al.* Flexible, scalable, and highly conductive garnet-polymer solid electrolyte templated by bacterial cellulose. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(18)**: 1703474.
- [18] BAE J, LI Y, ZHANG J, *et al.* A 3D nanostructured hydrogel-framework-derived high-performance composite polymer lithium-ion electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57(8)**: 2096–2100.
- [19] BAE J, LI Y, ZHAO F, *et al.* Designing 3D nanostructured garnet

- frameworks for enhancing ionic conductivity and flexibility in composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 2018, **15**: 46–52.
- [20] LIU Y, SUN Q, ZHAO Y, *et al.* Stabilizing the interface of NASICON solid electrolyte against Li metal with atomic layer deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(37): 31240–31248.
- [21] JU J, WANG Y, CHEN B, *et al.* Integrated interface strategy toward room temperature solid-state lithium batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(16): 13588–13597.
- [22] ZHAO Q, LIU X, STALIN S, *et al.* Solid-state polymer electrolytes with in-built fast interfacial transport for secondary lithium batteries. *Nature Energy*, 2019, **4**(5): 365–373.
- [23] DUAN H, YIN Y X, SHI Y, *et al.* Dendrite-free Li-metal battery enabled by a thin asymmetric solid electrolyte with engineered layers. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(1): 82–85.
- [24] PARANJAPPE N, MANDADAPU P C, WU G, *et al.* Highly-branched cross-linked poly(ethylene oxide) with enhanced ionic conductivity. *Polymer*, 2017, **111**: 1–8.
- [25] BAN X, ZHANG W, CHEN N, *et al.* A high-performance and durable poly(ethylene oxide)-based composite solid electrolyte for all solid-state lithium battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**(18): 9852–9858.
- [26] GONG Y, FU K, XU S, *et al.* Lithium-ion conductive ceramic textile: a new architecture for flexible solid-state lithium metal batteries. *Materials Today*, 2018, **21**(6): 594–601.
- [27] LI D, CHEN L, WANG T, *et al.* 3D fiber-network-reinforced bi-continuous composite solid electrolyte for dendrite-free lithium metal batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(8): 7069–7078.
- [28] LI Z, HUANG H M, ZHU J K, *et al.* Ionic conduction in composite polymer electrolytes: case of PEO:Ga-LLZO composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(1): 784–791.
- [29] WANG Q, WEN Z, JIN J, *et al.* A gel-ceramic multi-layer electrolyte for long-life lithium sulfur batteries. *Chem. Commun. (Camb)*, 2016, **52**(8): 1637–1640.
- [30] HAN X, GONG Y, FU K K, *et al.* Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries. *Nature Materials*, 2017, **16**(5): 572–579.
- [31] JU J, CHEN F, XIA C. Ionic conductivity of impregnated samaria doped ceria for solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2014, **136**: 422–429.
- [32] WU B, WANG S, LOCHALA J, *et al.* The role of the solid electrolyte interphase layer in preventing Li dendrite growth in solid-state batteries. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(7): 1803–1810.
- [33] HU J L, TIAN J, LI C L. Nanostructured carbon nitride polymer-reinforced electrolyte to enable dendrite-suppressed lithium metal batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**: 11615–11625.
- [34] HU J L, YAO Z G, CHEN K Y, *et al.* High-conductivity open framework fluorinated electrolyte bonded by solidified ionic liquid wires for solid-state Li metal batteries. *Energy Storage Materials*, 2020, **28**: 37–46.

补充材料:

原位聚合三维陶瓷骨架增强全固态锂金属电池电解质

颜一垣¹, 鞠江伟², 于美燕¹, 陈守刚¹, 崔光磊²

(1. 中国海洋大学 材料科学与工程学院, 青岛 266100; 2. 中国科学院 青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101)

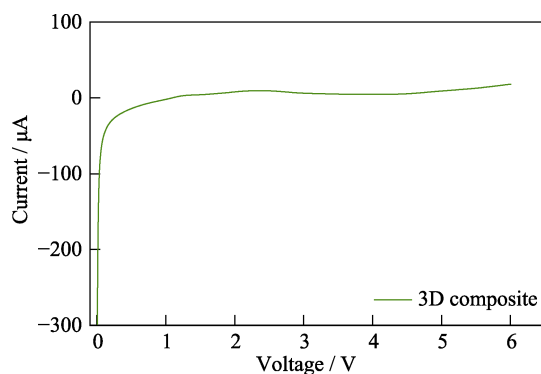


图 S1 3D composite 室温下的线性扫描伏安曲线

Fig. S1 Linear sweep voltammetry measurement for 3D composite at room temperature

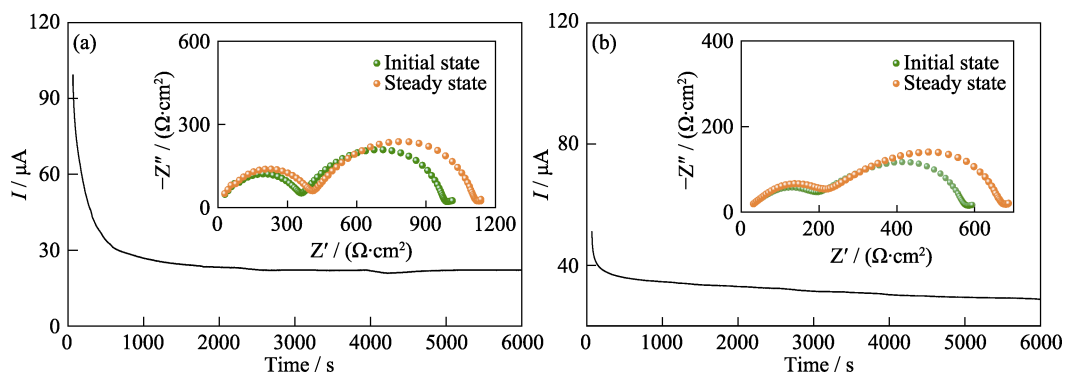


图 S2 (a) Li|P(PEGMEA)|Li 和(b)Li|3D composite|Li 电池室温下极化过程电流随时间变化曲线

Fig. S2 Current variation with time during polarization of (a) Li|P(PEGMEA)|Li and (b) Li|3D composite|Li symmetrical cell at room temperature

实验方法

S1.1 实验药品

Al_2O_3 (国药集团化学试剂有限公司, AR)、 ZrO_2 (国药集团化学试剂有限公司, AR)、 LiOH (MACKLIN, 99.9%)、 Ta_2O_5 (MACKLIN, 99.5%)、 La_2O_3 (MACKLIN, 99.9%)、石墨粉($6.5 \mu\text{m}$, MACKLIN, 99.95%)。

S1.2 样品制备

PEGMEA 前驱体(单体)溶液配制: 将 0.13 g 二氟草酸硼酸锂(lithium difluoro(oxalate)borate, LiDFOB)加入 1 g PEGMEA 中, 搅拌至锂盐完全溶解后, 得到锂离子浓度为 $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PEGMEA 前驱体溶液。使用前, 再加入 5 mg 偶氮二异丁腈作为引发剂。

LiCoO_2 正极的制备: LiCoO_2 , super P 导电碳黑及聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)以质量比 $8:1:1$ 的比例称取后, 加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(*N*-methylpyrrolidone, NMP), 混磨均匀。把混合均匀后的浆料涂覆于铝箔上, 置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干。最后, 把负载有正极的铝箔冲成直径为 8 mm 的圆片。正极

中活性物质 LiCoO_2 的质量为 $(1.86 \pm 0.01) \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

S1.3 电池组装

本工作中所组装的电池均为 CR2032 纽扣电池。组装钢|钢电池: 首先将 p-LLZTO 或纤维素隔膜置于钢片上, 滴加 100 μL 的 PEGMEA 前驱体溶液后, 在 p-LLZTO 或纤维素隔膜上放置另一钢片, 完成电池组装。Li|Li 电池的组装与上述过程相同, 仅将钢片替换为锂片。Li|钢电池的组装: 先将 p-LLZTO 置于锂片上, 滴加 100 μL 的 PEGMEA 前驱体溶液, 在 p-LLZTO 上放置另一钢片, 再完成电池的组装。

S1.4 分析与表征

利用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE)分析 LLZTO 的晶相。利用扫描电镜(Hitachi S-4800)观察样品的微观形貌。利用压汞仪(Quantachrome PM60GT - 17)分析 p-LLZTO 的微结构特征。利用核磁共振仪(Bruker AVANCE III 600 MHz)和傅里叶红外光谱仪(Bruker VERTEX 70)分析 PEGMEA, P(PEGMEA)以及 3D composite 中聚合物的分子结构。

采用 EIS 测试样品的 σ_{Li^+} 。EIS 测试的频率范围为 7 MHz 至 1 Hz。P(PEGMEA)和 3D composite 的锂离子迁移数(t_{Li^+})根据下式进行计算:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I^{\text{ss}} R_{\text{ohm}}^{\text{ss}} (\Delta V - I^{\text{o}} R_{\text{p}}^{\text{o}})}{I^{\text{o}} R_{\text{ohm}}^{\text{o}} (\Delta V - I^{\text{ss}} R_{\text{p}}^{\text{ss}})}$$

其中, ΔV 为偏压, 50 mV; 上标 o 和 ss 则分别表示电池测试的初态和稳态。I 为响应电流, R_{ohm} 和 R_{p} 分别表示电池的欧姆阻抗和界面阻抗。线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)用于测试电解质的电化学窗口, 扫速为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。直流极化测试(DC polarization tests)的电流密度为 $0.05 \sim 0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。 $\text{LiCoO}_2|\text{LiASLB}$ 工作电压范围为 3.0 ~ 4.3 V (vs. Li^+/Li)。

采用蓝电测试系统(武汉蓝电电子有限公司)进行直流极化测试和充放电测试。