

PEO 对固态锂电池正极/电解质界面的改性

陈林辉, 汪长安

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 在固态锂电池正极/氧化物电解质界面处引入聚氧化乙烯 (PEO) 缓冲层以改善固体接触。首先, 用热压烧结法制备了密度为 $5.25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、锂离子电导率为 $8.33\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 固体电解质。其次, 配制了 PEO-LiTFSI-LLZTO 缓冲层和 LiFePO_4 复合正极浆料, 用匀胶机旋涂法将 PEO 缓冲层和复合正极浆料依次涂覆在电解质表面, 加热加压后显著改善界面接触, 测得 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下正极界面电阻值为 $509 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。测试对称电池充/放电曲线证明界面稳定性良好, 电池首次循环放电容量 $145.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 库伦效率大于 97%。

关键词: 固态电池; 石榴石型电解质; PEO 缓冲层; 正极/电解质界面电阻

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0600-05

锂离子电池已广泛应用于便携式电子设备等领域^[1], 但使用了易燃易爆的液体有机电解质, 存在安全隐患, 且不能用锂金属为负极, 能量密度受限, 固态锂电池被认为是现有问题的理想解决方案。用固体电解质材料取代有机液体电解质, 提高了电池安全性和工作温度范围, 且拥有更宽的电化学窗口, 可应用锂金属负极和高电压正极材料, 极大地提高了能量密度^[2], 未来有望应用于智能电网和电动汽车等领域。

固体电解质是固态电池的核心部分, 有聚合物、硫化物和氧化物等材料体系^[3]。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 是一种石榴石型氧化物电解质, 离子电导率在 $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 水平, 对锂负极稳定性好, 电化学窗口超过 5 V, 剪切强度足以抑制锂枝晶生长, 被视为最有希望应用于全固态电池的固体电解质材料之一^[4,5]。

同时, 构建稳定且具有较小电阻的电极/电解质界面对于电池的性能也至关重要。固态电池界面电阻过大的原因如下: (1) 电解质的固体属性使电极与电解质间无浸润性, 界面处存在微小缝隙, 锂离子传导受阻^[6]; (2) 石榴石型电解质与空气中 CO_2 和 H_2O 反应, 生成绝缘的 Li_2CO_3 层, 极大地增加界面电阻; (3) 第一性原理计算指出, 电极和电解质元素互扩散形成界面层对热力学是有利的, 但对于电池性能是不利的^[7]; (4) 循环过程中锂离子嵌入-脱出造成电极体积较大变化, 增大界面应力, 进一步恶化界面接触^[8]。

本实验采用热压烧结法制备了高致密度、高电导率的 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 固体电解质材料, 并

设计了一种正极界面改性方法, 即在正极和氧化物电解质之间引入薄的聚氧化乙烯 (PEO) 缓冲层, 增大正极材料与固体电解质之间的接触面积, 使正极界面电阻在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下降低至 $509 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 增加了界面稳定性, 在此基础上组装了 $\text{Li}/\text{LLZTO}/\text{PEO}/\text{LiFePO}_4$ 纽扣电池, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 C 下可稳定循环。

1 实验

以 Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 和 Ta_2O_5 为原料, 以热压烧结法制备 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 固体电解质^[9], 在 60 MPa 的压力下烧结得到 LLZTO 固体电解质柱体, 用金刚石切割机切成厚度约 $600 \text{ }\mu\text{m}$ 的薄片, 用砂纸打磨抛光得到光滑表面。

缓冲层所用 PEO 的分子量为 6×10^5 , 添加锂盐 LiTFSI, 复合 LLZTO 陶瓷颗粒, 有机-无机电解质复合的目的是降低聚合物链段的结晶度, 促进锂盐解离, 并提供另一种锂离子传导通道^[10]。配比为 $\text{EO}:\text{Li}^+=8:1$, LLZTO 质量比为 60%, 乙腈为溶剂, 以 $1000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速搅拌 24 h 即得到缓冲层浆料。

以 LiFePO_4 (LFP) 为正极活性物质, PVDF 作粘结剂, 碳黑作导电剂, 添加锂盐 LiTFSI 与 PVDF 复合组成聚合物电解质, 构建锂离子传导通道组成复合正极^[9]。以 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂, 配比为 $\text{LiFePO}_4:\text{C}:\text{PVDF}:\text{LiTFSI}=7:1.5:1.5:5.25$ 。

用匀胶机旋涂法将 PEO-LiTFSI-LLZTO 浆料均匀涂覆在电解质表面, 放入 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内 12 h 蒸

收稿日期: 2019-02-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51572145, 51872159)

作者简介: 陈林辉, 男, 1997 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62785488, E-mail: chenlh18@mails.tsinghua.edu.cn

发溶剂。同样用旋涂法在预涂覆缓冲层的电解质表面覆盖复合正极浆料,放入真空干燥箱中 12 h 使溶剂完全蒸发。组装 LFP/PEO/LLZTO/PEO/LFP 对称电池,电解质两侧按前文所述涂覆缓冲层和正极,置于 Swagelok 电池模具中并施加一定压力,置于 60 °C 环境下测试^[11]。组装 Li/LLZTO/PEO/LFP 纽扣电池,电解质另一侧为 100 μm 厚的锂箔,为了不压碎电解质,只在正极一侧加不锈钢垫片,用泡沫镍代替弹片,吸收液压机压紧电池过程的压力,并用环氧树脂密封胶防止漏气^[12]。

电解质致密度通过测量样品质量和尺寸数据计算得到,物相由 X 射线衍射法(XRD, Bruker AXS D8-Advance)确定,电解质微观形貌和正极/电解质界面接触情况用 JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜观察,电镜附带的能量色散 X 射线光谱仪用于半定量地表征微区元素分布状况。电解质离子电导率由交流阻抗谱和样品尺寸数据计算得到,阻抗谱由 SP-300 型电化学工作站测得。电解质两侧喷金作阻塞电极,测试频率范围 10 Hz~7 MHz,电压振幅 50 mV。

界面电阻值由对称电池交流阻抗谱计算得到,数值为电池总电阻与电解质体相电阻差值的一半,通过测试对称电池恒流充/放电曲线验证界面稳定性。组装 Li/LLZTO/PEO/LFP 半电池,用 LAND 电池测试系统在 60 °C、0.1 C 条件下测试恒流充/放电曲线。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 电解质的表征

图 1 是热压烧结电解质的扫描电镜照片。电解质晶粒尺寸较大,排列紧密,几乎看不到孔隙。

图 2 是 LLZTO 电解质粉末和圆片的 XRD 图谱。与标准 PDF 卡片对比可知,粉末和圆片都是纯净的立方石榴石相。用交流阻抗法测试电解质离子电导率,样品两侧喷金作阻塞电极,高频段圆弧代表电解质体

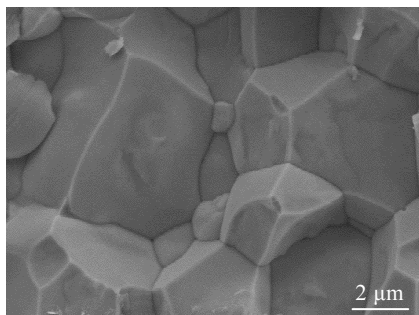


图 1 热压烧结 LLZTO 电解质的扫描电镜照片

Fig.1 SEM image of LLZTO pellet by hot press sintering

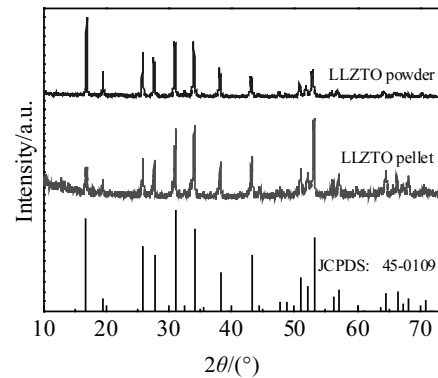


图 2 LLZTO 电解质粉末和圆片的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of LLZTO powder and pellet

相电阻,低频段直线代表金电极的电容^[13],半圆与直线拐点坐标即为电解质阻抗值 R ,电导率(σ)由如下公式计算得到:

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (1)$$

其中, L 是电解质片厚度, S 是电解质片的表面积。热压烧结电解质的相对密度为 95.5%,电导率为 $8.33 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.2 PEO 缓冲层的微观形貌表征

PEO 缓冲层表面和截面微观形貌如图 3a~3d 所示。由图 3a、3b 可以看出,匀胶机甩胶得到的 PEO 膜表面平整,存在一些孔洞,分析原因是 PEO 膜太薄,在高速旋转时破裂。从图 3c、3d 可以看出,PEO 缓冲层与 LLZTO 电解质接触良好,膜厚 1~1.5 μm。由图 3e、3f 可以看出,正极层厚度约 20 μm,界面改性前,电解质与正极层间有明显的缝隙,界面实际接触面积很小,不利于锂离子均匀传导。改性后,PEO 缓冲层填补了界面缝隙,改善了界面接触。

2.3 正极界面电阻表征

正极界面电阻的测量通过对称电池交流阻抗谱计算完成,图 4 为无界面改性对称电池和引入界面缓冲层后不同温度下对称电池的交流阻抗谱。阻抗谱曲线最右端拐点的横坐标代表电池的总电阻,高频段小圆弧的拐点横坐标代表电解质在该温度下的体相电阻,二者相减得到中频段大圆弧在横坐标上的跨度值是对称电池的总界面电阻,除以 2 即为单个界面的电阻值^[14]。由图 4 可知,界面缓冲层的引入可显著地降低正极界面电阻。界面改性后不同温度下的界面电阻数值如表 1 所示。可见界面电阻随温度的升高而下降,60 °C 时界面电阻值约为 $509 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。PEO 的软化点在 65 °C 左右,在环境温度为 70 和 80 °C 时,缓冲层完全软化,在压

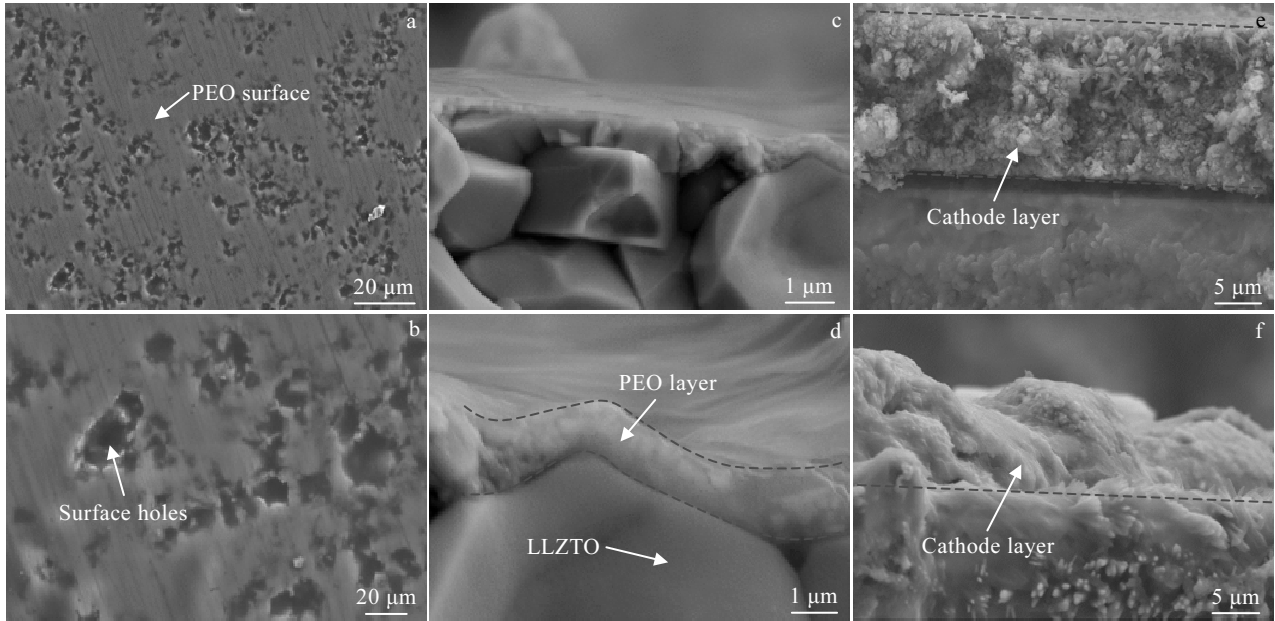


图 3 PEO 缓冲层与改性前后正极界面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of PEO buffer layer and interface between cathode and electrolyte: (a, b) surface of PEO; (c, d) cross section of PEO-LLZTO; (e) interface before modification; (f) interface after modification

力下可能流动至电解质侧面导致电池内部某些部位短路, 使得界面电阻显著下降。因此为了降低界面电阻和保持实验结果的严谨性, 后续的电池测试均在 60 °C 下进行。界面电阻受温度影响的原因分析如下:

(1) 温度升高促进离子运动, 有利于锂离子在界面处的传输和扩散^[15]。(2) 温度升高使 PEO 缓冲层离子电导率上升, 降低缓冲层电阻。(3) PEO 升温后软化, 在压力下缓冲层在界面处均匀流动, 填补界面缝隙和孔洞, 改善了界面接触^[16]。

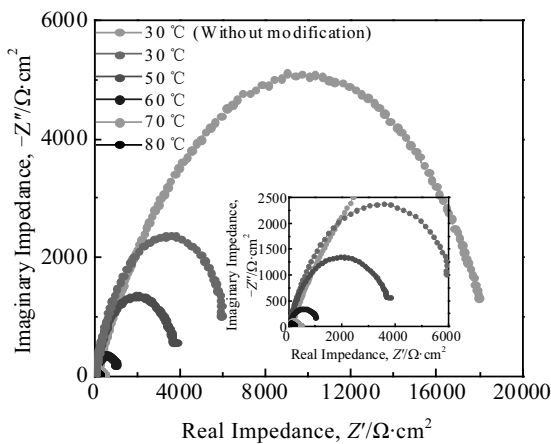


图 4 不同温度下对称电池交流阻抗谱

Fig.4 Impedance spectra of symmetric cells at different temperatures

表 1 界面改性后不同温度下界面电阻数值

Table 1 Interfacial resistance at different temperatures after interfacial modification

Temperature/°C	Interfacial resistance/Ω·cm ²
30	2950
50	1810
60	509
70	202
80	120

2.4 电池性能表征

为了验证引入缓冲层后 Li⁺是否能够在界面处稳定传输, 组装了 LFP/PEO/LLZTO/PEO/LFP 对称电池, 测试交流阻抗谱如图 5 所示, 电池总电阻 890 Ω。

图 6 是对称电池在 0.1 mA/cm², 60 °C 下测得的恒流充/放电曲线。一个充/放电循环历时 20 min, 充电部分电压起点值 89 mV, 终点值 95 mV, 二者相差 6 mV, 充电与放电曲线基本对称, 电池有轻微的极化现象, 基本可认为是平坦的电压平台, 界面处有较稳定的 Li⁺流通过, Li⁺嵌入/脱出的过程很稳定^[17]。另一方面, 电流密度 0.1 mA·cm⁻², 电极面积 1.131 cm², 实际电流值为 113 μA, 结合电压平台值约为 94 mV, 由欧姆定律可得对称电池电阻为 831 Ω, 测得电池总电阻实际值为 890 Ω, 与欧姆定律计算值接近。界面稳定性提高可归因于浓差极化和欧姆极化程度的降低:

(1) PEO 界面缓冲层增加了界面处 Li⁺导电能力, 降

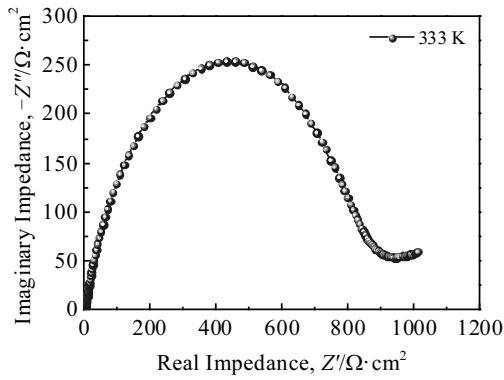


图 5 对称电池交流阻抗谱

Fig.5 Impedance spectrum of symmetric cell

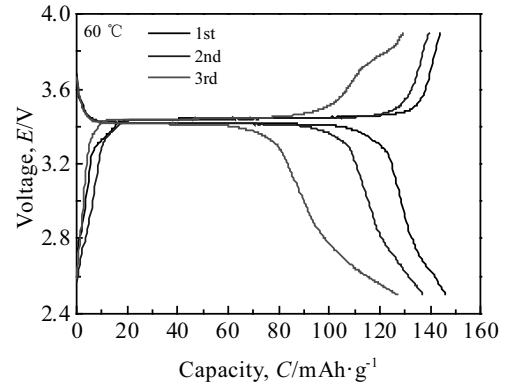


图 7 Li/LLZTO/PEO/LiFePO₄ 电池恒流充/放电曲线

Fig.7 Galvanostatic charge and discharge profile of Li/LLZTO/PEO/LiFePO₄

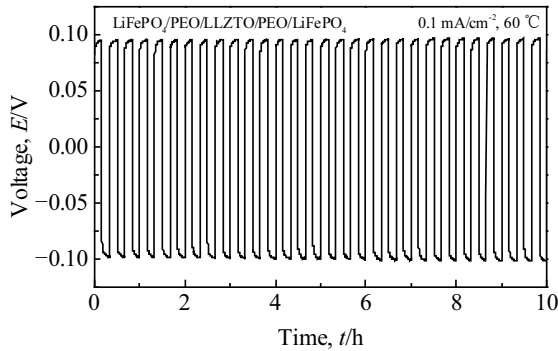


图 6 对称电池在 0.1 mA·cm⁻² 下的恒流充/放电曲线

Fig.6 Galvanostatic cycling of symmetric cell at current density of 0.1 mA·cm⁻²

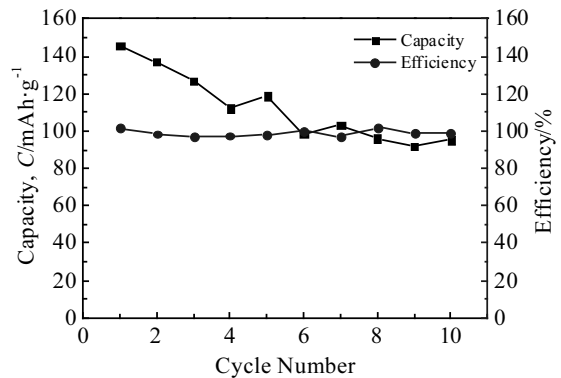


图 8 电池容量和效率与循环次数的关系图

Fig.8 Coulombic efficiency and discharge capacity as a function of cycle number

低了接触电阻和电池内部欧姆电阻, 降低了欧姆极化程度^[18]。(2) PEO 界面缓冲层的存在提高了 Li⁺迁越界面的能力, 有利于充/放电反应时电极表面从电解质中补充 Li⁺, 降低了浓差极化。(3) 正极材料中添加 LiTFSI, 与 PVDF 组成聚合物电解质, 在极片内部增加了 Li⁺扩散通道, 促进 Li⁺快速扩散到极片表面, 降低了浓差极化。

组装了 Li/LLZTO/PEO/LFP 半电池, 在 60 °C、0.1 C 下测试循环性能, 电压范围 2.5~3.9 V。图 7 是电池前 3 次循环的充/放电曲线, 图 8 是电池前 10 次循环容量、效率与循环次数的关系图。

电池充电平台 3.45 V, 放电平台 3.41 V, 较小的极化电压 0.04 V 说明电池可实现较好的可逆充/放电循环过程, 极化程度非常小^[19]。首次循环充电容量 143.8 mAh·g⁻¹, 放电容量 145.8 mAh·g⁻¹, 分别是 LiFePO₄ 理论容量的 84.6%和 85.8%, 电池前 10 次循环库伦效率大于 97%。电池性能的改善归功于以下因

素:(1) 电池在 60 °C 下测试, 电解质中离子运动加速, 电导率上升, PEO 缓冲层的引入降低了正极/电解质界面电阻, 电池总电阻降低。(2) 由于电极在充/放电中的体积变化导致电极的局部畸变, 由于固体材料的硬脆性, 在压力下这种畸变会导致较大的界面应力, PEO 基缓冲层的柔性为电极的体积变化预留了一定空间, 一定程度上缓解了界面应力^[20], (3) 复合正极中添加锂盐, 构建了离子和电子导电网络, 促进了 Li⁺的传输, 有利于充分利用正极活性物质^[21]。

电池性能的不足之处是内阻较大, 容量衰减较快, 第 10 次循环时容量衰减至 95 mAh·g⁻¹。分析原因是经过数次充/放电循环后电极/电解质接触不稳定, 界面处电流分布不均匀, 极化程度变大。

3 结 论

1) 用热压烧结法可以制备纯净的立方石榴石型

$\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 电解质, 相对密度为 95.5%, 离子电导率为 $8.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2) 在 LiFePO_4 正极中添加 LiTFSI 制备复合正极, 并配制 PEO-LiTFSI-LLZTO 复合电解质缓冲层浆料, 用匀胶机旋涂法依次将缓冲层和正极涂覆于电解质表面, 加热加压后显著改善了界面接触。测得 60°C 下界面电阻值为 $509 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对称电池恒流充/放电曲线证明界面稳定性较好, 组装半电池可实现较好的可逆充/放电循环, 极化程度较小。

3) 利用 PEO 缓冲层的流动性和柔性填补界面缝隙和孔洞; 作为粘结剂改善正极电解质接触, 降低极化程度; 作为电解质材料促进 Li^+ 在界面处传输; 减少电解质表面与空气的接触, 防止生成绝缘 Li_2CO_3 层。

参考文献 Reference

- [1] Wang Bin(王 滨), Zhang Hailang(张海朗). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2852
- [2] Sun C, Liu J, Gong Y *et al. Nano Energy*[J], 2017, 33: 363
- [3] Li Wenlong(李文龙), Liu Huan(刘 欢), Yang Liqing(杨利青) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(12): 3835
- [4] Ren Yaoyu. *Science & Technology Review*[J], 2017, 35(8): 26
- [5] Thangadurai V, Narayanan S, Pinzaru D *et al. Chem Soc Rev* [J], 2014, 43(13): 4714
- [6] Luo W, Gong Y, Zhu Y *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29(22): 1 606 042
- [7] Zhu Y, He X, Mo Y *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(42): 23 685
- [8] Shen X, Cheng X, Shi P *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2019, 37: 29
- [9] Du F, Zhao N, Li Y *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 300: 24
- [10] Chen Long, Li Yutao, Li Shuaipeng *et al. Nano Energy*[J], 2018, 46: 176
- [11] Van den Broek J, Afyon S, Rupp J L M. *Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6(19): 1 600 736
- [12] Fu K, Gong Y H, Liu B Y *et al. Science Advance*[J], 2017, 3(4): 1 601 659
- [13] Han X, Gong Y, Fu K K *et al. Nat Mater*[J], 2017, 16(5): 572
- [14] Zha W, Xu Y, Chen F *et al. Solid State Ionics*[J], 2019, 330: 54
- [15] Li Y, Xu B, Xu H *et al. Angew Chem Int Ed Engl*[J], 2017, 56(3): 753
- [16] Chi S S, Liu Y, Zhao N *et al. Energy Storage Materials*[J], 2019, 17: 309
- [17] Xu H, Li Y, Zhou A *et al. Nano Lett*[J], 2018, 18(11): 7414
- [18] Hao S, Zhang H, Yao W *et al. Journal of Power Sources*[J], 2018, 393: 128
- [19] Zhao C Z, Zhang X Q, Cheng X B *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2017, 114(42): 11 069
- [20] Zhou W, Wang S, Li Y *et al. J Am Chem Soc*[J], 2016, 138(30): 9385
- [21] Liu T, Ren Y, Shen Y *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 324: 349

Modification of Cathode/Electrolyte Interface in Solid State Lithium Battery by PEO

Chen Linhui, Wang Chang'an

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: PEO buffer layer was introduced to the cathode/electrolyte interface to improve contact. First, $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) with a density of $5.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and an ionic conductivity of $8.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ was prepared. Then PEO-LiTFSI-LLZTO buffer layer and LiFePO_4 composite cathode slurry were prepared. The PEO buffer layer and cathode slurry were coated on the surface of electrolyte by a spin coating method. The results show that the interfacial contact is improved under applied pressure at 60°C , and the resulting interfacial resistance is $509 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The galvanostatic charge and discharge curve of symmetric battery proves excellent interfacial stability. The solid-state battery has the first discharge capacity of $145.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and the coulombic efficiency exceeds 97%.

Key words: solid state battery; garnet electrolyte; PEO buffer layer; cathode/electrolyte interface resistance

Corresponding author: Wang Chang'an, Professor, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62785488, E-mail: wangca@tsinghua.edu.cn