

三维结构 $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$ 增强聚氧化乙烯基固态电解质的性能研究

常婉莹 谭莹瑛 吴静怡 刘英杰 蔡金海 赖春艳*

(上海电力大学 环境与化学工程学院 上海 200090)

摘要 通过牺牲模板法制备了一种三维框架 $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$ (3D-LLZAO) 无机电解质, 并将其用于构建聚氧化乙烯 (PEO) 基复合固态电解质膜。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 等物理表征及电化学阻抗谱 (EIS)、线性扫描伏安 (LSV) 和充放电循环等电化学测试方法研究了 PEO 基固态电解质的性能。结果表明加入 10% (w) 3D-LLZAO 的 PEO 基复合固态电解质 CPE-10 具有较小的体电阻、较宽的电化学稳定窗口。复合电解质 CPE-10 室温下离子电导率为 $1.58 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 锂离子迁移数为 0.26。利用复合固态电解质组装的锂锂对称电池可在室温下 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度条件下稳定循环 1600 h。以磷酸铁锂 (LFP) 为正极组装的 LFP/CPE-10/Li 电池在 0.5 C 倍率下初始放电比容量为 $155.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 次后容量保持率为 86%。

关键词 固态电解质; 聚氧化乙烯; $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$; 锂离子电池

Study on the Properties of Polyethylene Oxide Based Solid State Electrolyte Enhanced by Three-Dimensional Structured $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$

Chang, Wanying Tan, Yingying Wu, Jingyi Liu, Yingjie Cai, Jinhai Lai, Chunyan*

(College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract The flammable organic liquid electrolytes in Li-ion batteries may incur serious safety issues, all-solid-state batteries are regarded as the ultimate solution to the safety issues. Among various types of solid electrolytes, solid polymer electrolytes have been widely studied because of their advantages, such as good filming property, cost-effective, and mechanical flexibility. However, the low Li-ion conductivity and instability of solid polymer electrolytes hinder their actual applications in the high energy density batteries. An effective strategy to address these issues is to composite ceramic electrolytes and polymer electrolytes. Here, a three-dimensional framework $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$ (3D-LLZAO) inorganic electrolyte was prepared by sacrificial template method, and was used to construct a polyethylene oxide (PEO) based composite solid state electrolyte film. The 3D-LLZAO was fabricated by using a polymeric sponge method, namely impregnating the polymeric sponge with an aqueous ceramic slurry. PEO:LiTFSI (lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)azanide) solution was obtained by dissolving PEO ($M_w = 1 \times 10^6$) and LiTFSI in acetonitrile with a molar ratio of $n(\text{EO}) : n(\text{Li}^+) = 18 : 1$. After that, succinonitrile (SN) is added with a mass ratio of $m(\text{PEO}) : m(\text{SN}) = 2 : 1$. The 3D garnet composite electrolyte was acquired by immersing the 3D garnet framework of different qualities into the PEO-LiTFSI-SN solution in vacuum. The prepared solution drops are added to the teflon template. Afterward, the sample was dried in vacuum to remove the solvent. The properties of PEO based composite solid state electrolyte were studied by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear sweep voltammetry (LSV) and charge-discharge cycle. The results show that the PEO based composite solid state electrolyte CPE-10 with 10% (w) 3D-LLZAO has smaller volume resistance and wider electrochemical stability window. The ionic conductivity of the composite electrolyte at room temperature is $1.58 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, and the lithium-ion migration number is 0.26. The symmetric battery assembled with a composite solid electrolyte can be stably circulated for 1600 h at a current density of $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ at room temperature. The assembled LiFePO₄/CPE-10/Li battery shows an initial specific discharge capacity of $155.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a rate of 0.5 C, and a capacity retention rate of 86% after 100 cycles. It turns out that 3D garnet composite electrolytes are good candidates for next-generation lithium metal batteries.

Keywords solid state electrolyte; polyethylene oxide; $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$; lithium-ion battery

1 引言

锂离子电池因其能量密度高、循环寿命长等优异性能被广泛应用于储能、动力和便携式电子设备等领域^[1-2]。目前, 锂离子电池中采用的有机电解液存在易泄

露、易燃和高温高压下易分解等安全隐患^[3-4]。采用固态电解质取代目前的液态电解质能使锂离子电池具有更高的能量密度、更长的循环寿命和更好的热稳定性, 是解决锂离子电池安全问题与提升能量密度的有效措施

* E-mail: laichunyan@shiep.edu.cn

Received July 13, 2023; published October 22, 2023.

Project supported by the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (Nos. 21ZR1424900 and 19DZ2271100).

项目受上海市科学技术委员会 (Nos. 21ZR1424900, 19DZ2271100) 资助。

施^[5-7].

固体电解质可分为无机固态电解质、聚合物固态电解质和复合固态电解质(CPE)三类^[8-10]. 其中, 无机固态电解质一般具有较高的离子电导率和较宽的电化学稳定窗口. 然而, 它们具有脆性且与电极接触界面阻抗大^[11]. 与无机固态电解质相比, 聚合物固态电解质重量轻、易成膜、界面相容性好. 但离子电导率低, 机械和电化学稳定性差, 限制了它们的实际应用^[12-15]. 无机固态电解质和聚合物固态电解质相结合的 CPE 型电解质克服了无机电解质和聚合物电解质的缺陷, 被认为是固态电解质实用的方向之一, 成为目前固态电解质的研究热点^[16-20]. 特别是在聚合物基体中分散无机填料(如石榴石型氧化物)形成的复合固态电解质表现出优异的性能^[21-24]. 研究表明, 无机填料量的增加可以提升复合电解质的离子电导率, 但添加量达到一定比例后, 就可能在聚合物基体中发生团聚影响其电化学性能^[25-27]. 通过在聚合物中构建连续陶瓷框架被认为是解决该问题的有效方法^[28-29].

在这项工作中, 我们通过牺牲模板法合成了 $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$ (3D-LLZAO), 将其作为无机填料与聚氧化乙烯(PEO)基固态电解质复合, 采用溶液浇铸法制备得到复合固态电解质. 利用物理表征和电化学测试等方法探究 3D-LLZAO 的加入对于复合固态电解质的离子电导率、电化学窗口和充放电行为等性能的影响.

2 结果与讨论

2.1 复合固态电解质的结构和形貌

利用扫描电镜对三聚氰胺海绵的形貌和结构进行了分析. 如图 1a 所示, 三聚氰胺海绵具有特殊的互联三

维网络结构, 是制备 3D-LLZAO 的理想模板. 图 1b 显示了制备的 LLZAO 的微观形貌, 这种石榴石型无机电解质保持了与海绵模板相似的多边形孔结构, 但与海绵的结构略有不同, 这是因为海绵模板可以吸收大量的 LLZAO 前驱体溶液, 烧结后形成相互连接的 3D-LLZAO. 3D-LLZAO 框架不仅保证了足够的空间来填充 PEO/LiTFSI/SN (LiTFSI: 双三氟甲烷磺酰亚胺锂, SN: 琥珀腈) 聚合物电解质, 还可以协助复合固态电解质构建连续的 Li^+ 传输通道^[21]. 图 1c 所示是制备的 CPE-10 电解质膜的微观形貌, 图 1d 所示是 CPE-10 电解质膜的光学图片, 从图中可以看出, 微观状态下复合后的电解质膜表面致密无孔洞, 具有完整的锂离子传输路径. CPE-10 复合电解质膜对应的 X 射线能谱分析(EDS)衍射图如图 1e 所示, La、Zr、Al 元素在膜间均匀分布, 表明 3D-LLZAO 在 PEO 基体中分布均匀.

图 2a 为制备的三维 LLZAO 框架的 X 射线衍射(XRD)图. 可以看出, 烧结后 LLZAO 的 XRD 图谱与立方相 $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$ (ICSD-238690) 相一致, 说明本实验采用的制备条件可以成功合成立方相 LLZAO^[30], 所得 3D-LLZAO 的衍射峰较强, 半峰宽较小, 说明所得材料具有良好的结晶性, 但存在杂质 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

从图 2b 结果可知, 在 $2\theta=19.4^\circ$ 以及 23.5° 位置有 PEO 的特征峰^[31]. 相对于 PEO/LiTFSI (PL) 电解质, 随着复合电解质中增塑剂 SN 的添加、活性填料 LLZAO 量增多, PEO 特征峰的峰强度逐渐下降. 当 LLZAO 含量为 10% (w) 时, 复合电解质膜中 PEO 特征峰强度最小, 表明聚合物的结晶度有所降低, 这有利于锂离子的传输. 然而当填料含量增加时, LLZAO 填料之间的团聚现象加重, 不能充分发挥活性填料的实际作用^[25].

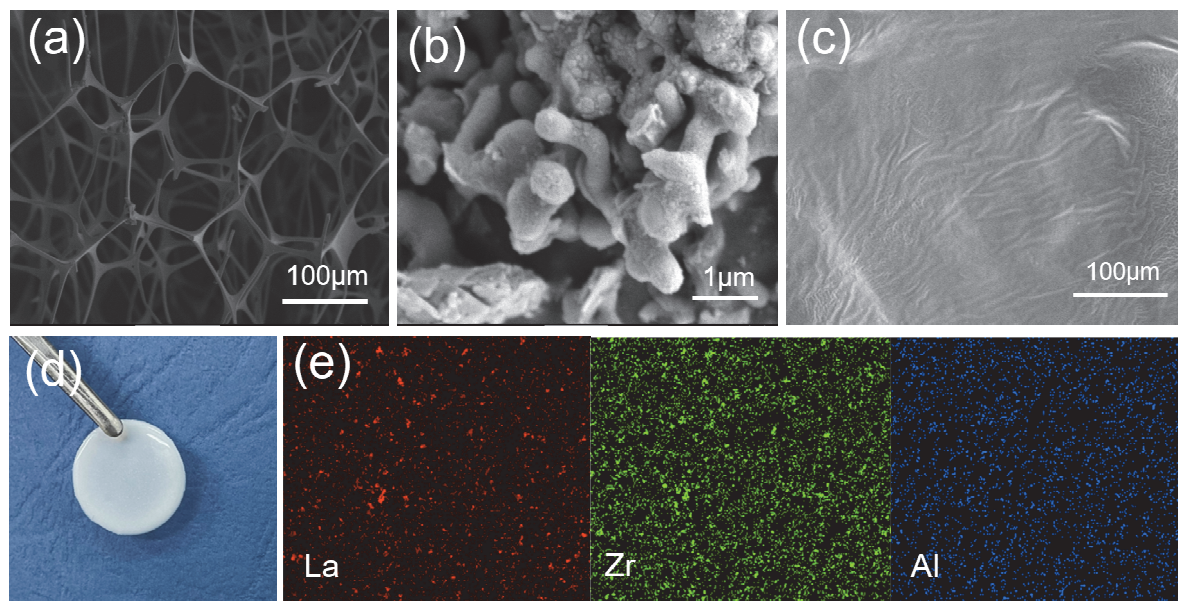


图 1 (a) 原始三聚氰胺海绵模板的 SEM 图, (b) 3D-LLZAO 的 SEM 图, (c) CPE-10 的 SEM 图, (d) CPE-10 的光学图片, (e) CPE-10 的能谱衍射图
Figure 1 (a) SEM image of pristine melamine sponge template, (b) SEM image of 3D-LLZAO, (c) SEM image of CPE-10, (d) optical picture of CPE-10, (e) EDS spectrum of CPE-10

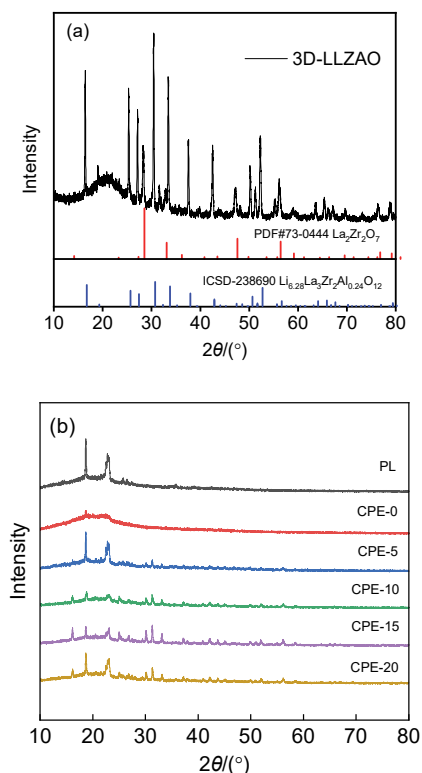


图2 (a) 3D-LLZAO 的 XRD 图; (b) PL、CPE-0、CPE-5、CPE-10、CPE-15 和 CPE-20 的 XRD 图

Figure 2 (a) XRD pattern of 3D-LLZAO; (b) XRD patterns of PL, CPE-0, CPE-5, CPE-10, CPE-15, and CPE-20

2.2 复合固态电解质的物理性能

通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析了无机填料 3D-LLZAO 对聚合物电解质的影响, 结果如图 3a 所示. 从电解质 PL、CPE-0 以及 CPE-10 的完整红外光谱图中可以看到, 高波数 3465 cm^{-1} 对应于 PEO 中的 O—H 基团, 1180 cm^{-1} 是 C—O—C 的伸缩振动峰, 三种材料的峰位无明显变化, 说明无机填料 3D-LLZAO 的加入没有影响 PEO 的主体结构, 这表明聚合物链并未受到破坏, 聚合物的链段运动仍是离子传输的一种方式^[8]. 如图 3b 所示是复合前后电解质的应力应变曲线图, 从图中可以看到, CPE-0 的抗拉伸强度为 0.05 MPa, 复合 LLZAO 框架材料后电解质的力学性能得到增强, 抗拉伸强度提升至 0.058 MPa. 通过无机固态电解质增强复合电解质的力学性能, 可以使锂金属电池在充放电过程中具有较高的抗短路特性. 图 3c 显示的是 CPE-0 和 CPE-10 电解质的热重曲线, 图中可以观察到三个质量变化阶段. 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 由于水分的蒸发, 质量略有下降. 质量下降的第二阶段来自于 PEO 的分解. 第三次质量急剧降低发生在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 原因是 LiTFSI 的分解. CPE-0 电解质膜在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热后仍有少量物质残留, 这是因为 LiTFSI 不能完全分解. 对比 CPE-0 和 CPE-10 电解质膜, CPE-10 有更多的质量保留是因为稳定的石榴石相和未完全分解的 LiTFSI. 该结果表明, 复合后的固态电解质

膜具有良好的热稳定性^[32].

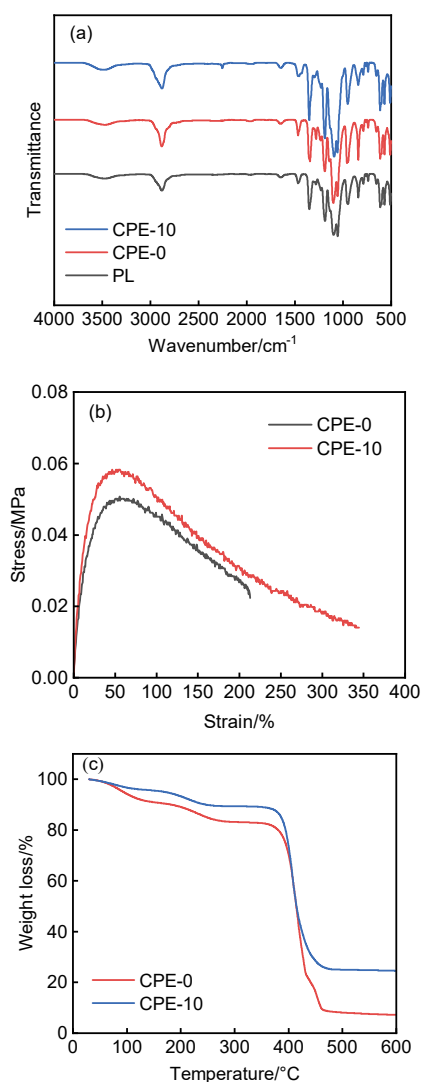


图3 (a) PL、CPE-0 和 CPE-10 在 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 内的 FR-IR 光谱; (b) CPE-0 以及 CPE-10 电解质膜的应力应变曲线; (c) CPE-0 以及 CPE-10 电解质膜的热重曲线

Figure 3 (a) FR-IR spectra of PL, CPE-0 and CPE-10 within $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; (b) stress-strain curves of CPE-0 and CPE-10 electrolyte films; (c) thermogravimetric curves of CPE-0 and CPE-10 electrolyte films

2.3 复合固态电解质的电化学性能

复合固态电解质的电化学稳定性是衡量电池性能的重要参数. 采用线性扫描伏安法对纯的 PEO 电解质以及不同比例的复合电解质进行电化学稳定性表征, 结果如图 4 所示. PL 的分解电压在 4.65 V , 加入 3D-LLZAO 后复合电解质的分解电压都达到 5.2 V 以上. 相比于 CPE-0 电解质膜, CPE-10 复合电解质膜的分解电压从 5.25 V 升高到 5.36 V (相对于 Li^+/Li), 其中初始分解电压定义为曲线上电流密度为 $5\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 对应的电压值. 由此可见, 聚合物中高比例的 3D-LLZAO 框架有效地提高了复合电解质的电化学稳定性. 这是由于无机填料 3D-LLZAO 在高压下不易分解. 电解质材料更宽的电化

学窗口能够与高压正极材料相匹配.

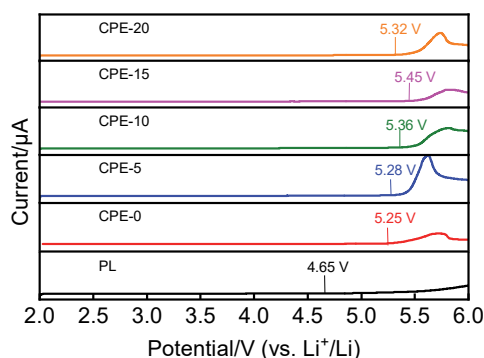


图4 PL、CPE-0、CPE-5、CPE-10、CPE-15 和 CPE-20 在室温下的线性扫描伏安曲线

Figure 4 Linear scanning voltammetry curves of PL, CPE-0, CPE-5, CPE-10, CPE-15 and CPE-20 at room temperature

CPE-0 和 CPE-10 电解质的 Arrhenius 曲线如图 5a 所示, 图 5b 是复合电解质 CPE-10 在 25 °C、30~90 °C 之间以温差为 10 °C 逐渐升温条件下测试的阻塞电池的电化学阻抗谱(EIS), 高频处的半圆表示电解质的体阻抗. 室温下 CPE-10 复合电解质的锂离子电导率(σ)计算结果为 $1.58 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而室温下 CPE-0 电解质的离子电导率仅为 $2.27 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 另外, 计算得到 CPE-10 的锂离子扩散活化能 E_a 为 0.09347 eV, 而锂离子在 PEO 中扩散则需要克服 0.19784 eV 的能量. 锂离子迁移数(t_{Li^+})是固体电解质的另一个重要参数, 它实际反映了 Li^+ 在固体电解质中的有效转移. 对于双离子电解质体系, 锂离子和阴离子在电场中可以同时运动, 但方向相反. 阴离子(TFSI⁻)在负极/电解质界面上的积累通常会导致较大的浓度梯度, 从而引发浓度极化. 因此, 较高的 Li^+ 迁移数通常意味着更快的反应动力学和较小的极化^[33]. 由图 5c 和 5d 所示结果, 根据 Bruce-Vincent 方程计算可得, 复合电解质 CPE-10 的锂离子迁移数值为 0.26. 而对于 CPE-0 电解质, 该值仅为 0.1. 这是因为连续均匀的三维 LLZAO 框架提供了更多的锂离子传输路径, 从而使得 CPE-10 电解质中锂离子迁移数较高.

采用对称 Li/CPE/Li 电池的锂沉积/剥离实验来评价固态电解质对锂金属负极的接触稳定性. 将电池在 25 °C、0.05 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下进行沉积和剥离实验, 沉积和剥离过程各为 0.5 h, 结果如图 6 所示. 通过对比可以观察到: CPE-0 稳定循环约 150 h; CPE-10 在前 1000 h 内保持 0.25 V 以内较低的极化电压, 在 1200 h 之后极化电压略有升高, 达到 0.3 V. 总体而言, CPE-0 和 CPE-10 都能够稳定循环 1600 h. Li/CPE-10/Li 电池较为优异的稳定性可归因于 CPE-10 电解质良好的性能. 一方面, CPE-10 光滑的表面使电解质与金属锂之间的接触充分而紧密, 从而避免了电流在电解质与金属锂界面上的不均匀分布. 因此在界面处的锂沉积/剥离是均匀稳定的, Li/CPE-10/Li 电池的内在极化能够保持稳定.

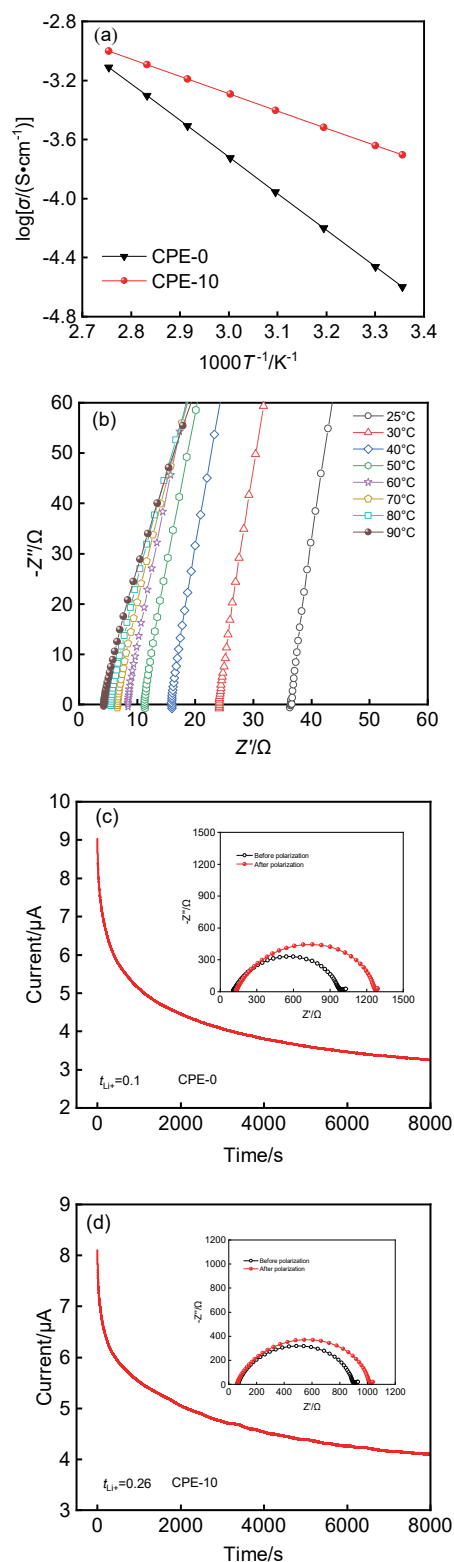


图5 (a) CPE-0 和 CPE-10 的 Arrhenius 曲线; (b) CPE-10 在 25~90 °C 时的电化学阻抗谱; (c), (d) 锂/电解质/锂对称电池极化电压为 10 mV 时的电流-时间曲线, 插入的图是极化前后的电化学阻抗谱

Figure 5 (a) Arrhenius plots of CPE-0 and CPE-10; (b) electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of CPE-10 at 25~90 °C; (c), (d) current-time curves of the symmetric Li/electrolyte/Li cells at polarization voltage of 10 mV. Inset: the EIS of the cell before and after polarization

另一方面, Li^+ 在具有高离子电导率的 CPE-10 电解质中可以快速传输, 且 CPE-10 具有相对高的 Li^+ 迁移数, 这有助于稳定电池的浓度极化. 相反, Li/CPE-0/Li 电池的过电位相对较大, 这可能是由于电解质较低的 Li^+ 迁移数和离子电导率造成的.

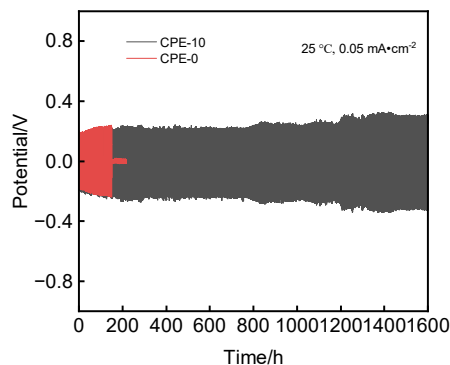


图6 锂/电解质/锂对称电池在电流密度为 $0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下锂沉积/剥离的电压分布曲线

Figure 6 Voltage profiles during Li plating/stripping for the symmetric Li/electrolyte/Li cells at a current density of $0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

为了评估 CPE-10 和 CPE-0 复合电解质的电化学性能, 组装了 LFP/CPE-10/Li 和 LFP/CPE-0/Li 电池. 图 7a 比较了 LFP/CPE-10/Li 和 LFP/CPE-0/Li 电池的倍率性能, 可以看出, LFP/CPE-10/Li 电池在 0.1 C 至 1 C 时的容量和倍率性能更加优越. 在 0.1 C 、 0.2 C 、 0.5 C 和 1 C 电流密度下, 其放电比容量分别为 $163.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $158.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $147.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $129.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 图 7b 和图 7c 分别是 CPE-0 和 CPE-10 电解质在不同倍率下充放电电压与比容量的曲线. 从图中可以看出, 在不同电流密度下, LFP/CPE-10/Li 电池比 LFP/CPE-0/Li 电池表现出更小的极化, 这表明由于 CPE-10 电解质的性能优异, 其反应动力学更快^[34-35]. 在室温 0.5 C 电流密度下测试了 LFP/CPE-10/Li 和 LFP/CPE-0/Li 电池的循环性能, 如图 7d 所示, LFP/CPE-10/Li 电池明显表现出更高的初始放电比容量, 为 $155.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 次后容量保持率为 86.5% . 值得注意的是, 它的库仑效率在循环过程中非常稳定 (几乎保持在 100%). 相比之下, LFP/CPE-0/Li 电池的初始放电比容量为 $137.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 40 次后放电比容量急剧下降. 此外, 库仑效率表现出较大的波动. 因此, 与 LFP/CPE-0/Li 电池相比, LFP/CPE-10/Li 电池具有更高的活性物质利用率和更好的循环稳定性.

PEO 基电解质与锂金属电极接触, 在循环过程中逐渐形成固态电解质界面层 (SEI), 氟化锂 (LiF) 是保证 SEI 层稳定存在的重要物质. 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对以 CPE-0 和 CPE-10 电解质组装的 LFP/CPE/Li 半电池循环后的锂金属表面进行元素分析, 结果如图 8 所示. 图 8a 是 CPE-0 对应电池循环后的锂金属表面元素的全谱分析, 图 8b 是 CPE-0 对应电池循环后锂金属表面氟

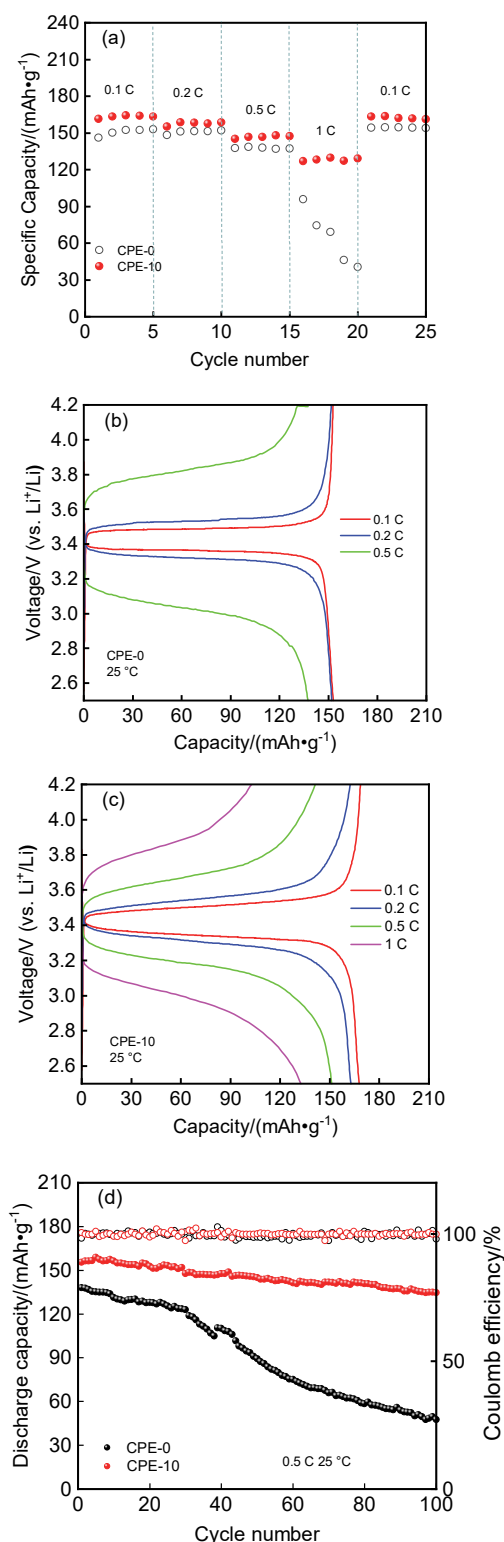


图7 组装的 LFP/CPE/Li 电池的电化学性能: (a) 倍率性能, (b) LFP/CPE-0/Li 和 (c) LFP/CPE-10/Li 电池的充放电电压曲线, (d) 0.5 C 倍率下的循环性能

Figure 7 The electrochemical performance of LFP/CPE/Li cells: (a) rate performance, charge and discharge voltage profiles of (b) LFP/CPE-0/Li cell and (c) LFP/CPE-10/Li cell, (d) cycling performance at 0.5 C

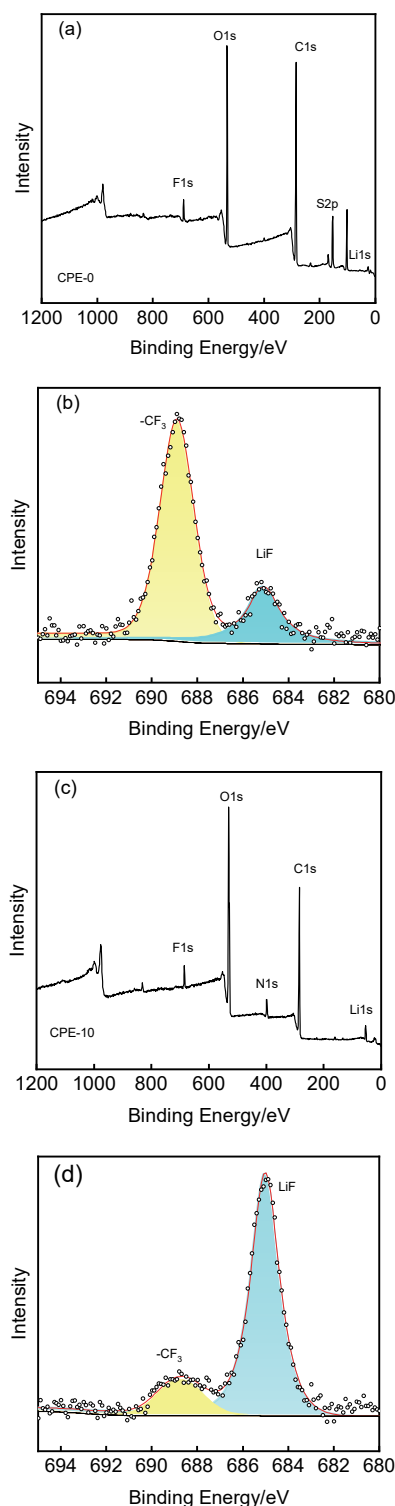


图8 在室温0.5 C下LFP/CPE-0/Li电池循环100圈后,得到的Li金属进行表面XPS测试(a)全谱和(b)F 1s.在室温下以0.5 C LFP/CPE-10/Li电池循环100圈后,Li金属表面的XPS测试(c)全谱和(d)F 1s

Figure 8 XPS spectra of (a) full spectrum and (b) F 1s from Li anode surface retrieved from LFP/CPE-0/Li cell after 100 cycles. XPS spectra of (c) full spectrum and (d) F 1s from Li anode surface retrieved from LFP/CPE-10/Li cell after 100 cycles. The above cycling tests were completed at room temperature and 0.5 C

元素的价态分析;图8c是CPE-10对应电池循环后锂金属表面元素的全谱分析,图8d是CPE-10对应电池循环后锂金属表面氟元素的价态分析.通过对比可以发现,CPE-10电解质对应的电池循环后锂金属表面的LiF含量更高,表明其SEI层更为稳定,对应电池的循环稳定性也更优异.这也与CPE-0和CPE-10电解质所组装的LFP/CPE/Li半电池电化学性能相吻合.

3 结论

通过牺牲模板法制备了具有三维网络结构的LLZAO石榴石型氧化物电解质材料,并将其与PEO基固态电解质复合,通过溶液浇铸法得到复合固态电解质CPE-10.制备得到的复合固态电解质表现出良好的热稳定性和电化学稳定性.研究表明,3D-LLZAO提供的连续离子传输通道使得复合固态电解质的离子电导率提高到 $1.58 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,复合固态电解质的 Li^+ 迁移数为0.26,并表现出良好的对锂接触稳定性.此外,LFP/CPE-10/Li电池还表现出优异的电化学性能、较高的活性物质利用率和循环稳定性.这种具有高离子电导率的CPE-10复合电解质显示出在柔性和高安全性固态电池中良好的应用潜力.

4 实验部分

4.1 3D- $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$ 无机固态电解质的合成

三维框架结构 $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$ (3D-LLZAO)的制备通过牺牲模板法完成.首先,按化学计量比称取 LiNO_3 (分析纯)、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)并溶解在去离子水中,其中 LiNO_3 过量10%以弥补高温烧结过程中的Li损失.将三聚氰胺海绵用乙醇超声清洗,干燥后,用3D-LLZAO前驱体溶液浸泡,然后放置在80 °C烘箱中烘干4 h后转移到氧化铝坩埚中,在管式炉中空气气氛下煅烧,以升温速率为 $2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至800 °C后煅烧2 h,在此过程中海绵模板完全燃烧,获得多孔LLZAO框架,并将其立即转移到充满Ar的手套箱中保存备用.

4.2 PEO基复合固态电解质膜的制备

首先,将PEO (Aladdin, $M_w = 1 \times 10^6$,分析纯)、LiTFSI(分析纯)和SN(分析纯)溶解在无水乙腈中形成均相溶液($n(\text{EO}) : n(\text{Li}^+) = 18 : 1$).将制备好的3D-LLZAO加入到PEO/LiTFSI/SN溶液中,分散均匀.然后将电解质溶液滴加到聚四氟乙烯模板上,在25 °C下挥发12 h后转移到真空烘箱中,在40 °C下真空干燥24 h,待溶剂烘干,最终得到复合固态电解质膜CPE,并将其保存到手套箱中备用.将PEO-LiTFSI标记为PL,PEO-LiTFSI-SN- $x\%$ (w) LLZAO(其中LLZAO占PEO的0% (w), 5% (w), 10% (w), 15% (w), 20% (w))分别标记为CPE-0, CPE-5, CPE-10, CPE-15, CPE-20.

4.3 正极的制备

将磷酸铁锂(LFP)粉末(活性材料, 分析纯)、乙炔黑(导电剂, 工业级)和聚偏二氟乙烯(PVDF, 分析纯)以8:1:1的质量比混合, 其中PVDF是溶解在*N*-甲基吡咯烷酮溶剂中、质量分数为3%的均匀溶液. 将混合物放入球磨罐中, 配以一定比例的球磨珠, 以200 r/min的速度球磨2 h, 将球磨后的浆料用100 μm的刮刀涂敷在提前裁剪好的铝箔(正极)上, 然后在80 °C的烘箱内干燥6 h后取出, 使用裁片机将其裁剪成直径为14 mm的小圆片, 用于组装扣式电池, 每个极片上的活性物质载量为1.0 mg左右.

4.4 物理性能表征

通过X射线衍射研究制备材料的结构和成分特征, 采用的仪器为D/max2500型X射线衍射仪, 其中衍射源为Cu Kα靶, 电流为40 mA, 波长λ=0.15418 nm, 电压为40 kV, 扫描速率为0.01 (°)·s⁻¹, 扫描范围为10°~80°.

利用场发射扫描电镜JSM-7800F对复合固态电解质的形貌进行表征. 利用扫描电镜上的X射线能谱仪对复合固态电解质膜中不同元素的能谱进行分析.

采用万能力学测试仪器SANS CMT4203、在室温拉伸速度为10 mm·min⁻¹的条件下研究复合固态电解质膜的力学性能.

热重分析用STA449F3仪器在干燥N₂气氛下进行, 升温速率为10 °C·min⁻¹, 温度范围为30~600 °C.

通过Shimadzu FTIR-8400s红外测试仪识别物质分子结构中出现的化学键和官能团.

利用Thermo Scientific K-Alpha仪器对LFP/CPE/Li扣式电池循环100圈之后的锂金属表面进行X射线光电子能谱分析, 以确定循环后锂金属表面的元素组成与含量.

4.5 复合固态电解质的电化学性能表征

复合固态电解质的离子电导率可由公式(1)计算.

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

式中, *L*为电解质膜厚度, *S*为电极面积, *R*为对称不锈钢阻塞电池的阻抗, 可在电化学工作站上测量, 测试频率范围为10⁶~0.1 Hz, 振幅为10 mV. 当温度从25 °C变化到90 °C时, 得到不同温度下复合固态电解质膜的离子电导率(σ), 并根据Arrhenius公式(2)计算出复合固态电解质的锂离子扩散活化能(*E_a*).

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

其中*A*为指前因子, *k*为玻尔兹曼常数, *T*为开尔文温度. 复合固态电解质的电化学稳定性试验在CHI660E电化学工作站上进行, 采用非对称锂/电解质/不锈钢电池, 电压范围为2.0~6.0 V, 扫描速率为0.2 mV·s⁻¹. 锂离子迁移数可由(3)式中的Bruce-Vincent公式计算.

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_{\text{ss}}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{\text{ss}} R_{\text{ss}})} \quad (3)$$

式中, *I*₀和*I*_{ss}分别为由对称锂/电解质/锂电池直流极化曲线得到的初始电流和稳定电流(Δ*V*=10 mV). *R*₀和*R*_{ss}分别是直流极化过程中的初始电荷转移电阻和稳态电荷转移电阻.

组装不对称锂/电解质/不锈钢电池, 在CHI660E电化学工作站上对电解质的电化学稳定性进行试验, 电压范围为2.0~6.0 V, 扫描速率为0.2 mV·s⁻¹. 在0.1 mA·cm⁻²的电流密度下, 用Li/CPE/Li电池进行固态电解质与负极材料之间的界面稳定性测试. 在2.5~4.2 V (vs. Li⁺/Li)电压范围内, 对LFP/CPE/Li电池在室温下进行充放电测试.

References

- [1] Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359.
- [2] Yang, X. F.; Adair, K. R.; Gao, X. J.; Sun, X. L. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 643.
- [3] Yoon, K.; Lee, S.; Oh, K.; Kang, K. *Adv. Mater.* **2021**, *34*, 2104666.
- [4] Yuan, Z. X.; Zhang, H.; Hu, S. J.; Zhang, B. T.; Zhang, J. J.; Cui, G. L. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 1064 (in Chinese). (苑志祥, 张浩, 胡思伽, 张波涛, 张建军, 崔光磊, 化学学报, **2023**, *81*, 1064.)
- [5] Zhao, Y.; Wang, L.; Zhou, Y. N.; Liang, Z.; Tavajohi, N.; Li, B. H.; Li, T. *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2003675.
- [6] Chen, J.; Wu, J. W.; Wang, X. D.; Zhou, A. A.; Yang, Z. L. *Energy Storage Mater.* **2021**, *35*, 70.
- [7] Manthiram, A.; Yu, X. W.; Wang, S. F. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16013.
- [8] Xi, G.; Xiao, M.; Wang, S. J.; Han, D. M.; Li, Y. N.; Meng, Y. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2007598.
- [9] Li, S.; Zhang, S. Q.; Shen, L.; Liu, Q.; Ma, J. B.; Lv, W.; He, Y. B.; Yang, Q. H. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1903088.
- [10] Gao, Z. H.; Sun, H. B.; Fu, L.; Ye, F. L.; Zhang, Y.; Luo, W.; Huang, Y. H. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705702.
- [11] Chen, R. S.; Li, Q. H.; Yu, X. Q.; Chen, L. Q.; Li, H. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6820.
- [12] Yu, Z. J.; Zhang, X. Y.; Fu, C. K.; Wang, H.; Chen, M.; Yin, G. P.; Huo, H.; Wang, J. J. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003250.
- [13] Tang, S.; Guo, W.; Fu, Y. Z. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2000802.
- [14] Li, Z.; Fu, J. L.; Zhou, X. Y.; Gui, S. W.; Lu, W.; Yang, H.; Li, H.; Guo, X. *Adv. Sci.* **2023**, *10*, 22017018.
- [15] Tian, S. W.; Zhou, L. X.; Zhang, B. Q.; Zhang, J. J.; Du, X. F.; Zhang, H.; Hu, S. J.; Yuan, Z. X.; Han, P. X.; Li, S. L.; Zhao, W.; Zhou, X. H.; Cui, G. L. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *80*, 1410 (in Chinese). (田宋炜, 周丽雪, 张秉乾, 张建军, 杜晓璠, 张浩, 胡思伽, 苑志祥, 韩鹏献, 李素丽, 赵伟, 周新红, 崔光磊, 化学学报, **2020**, *80*, 1410.)
- [16] Zhao, S. S.; Wu, Q. X.; Ma, W. Q.; Yang, L. S. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 640.
- [17] Du, L. L.; Zhang, B.; Wang, X. F.; Dong, C. H.; Mai, L. Q.; Xu, L. *Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138787.
- [18] Zhao, T.; Kou, W. J.; Zhang, Y. F.; Wu, W. J.; Li, W. P.; Wang, J. T. *J. Power Sources* **2023**, *554*, 232349.
- [19] Zhang, L. G.; Deng, N. P.; Kang, J. B.; Wang, X. X.; Gao, H. J.; Liu, Y. R.; Wang, H.; Wang, G.; Cheng, B. W.; Kang, W. M. *J. Energy Chem.* **2023**, *77*, 326.
- [20] Yang, Q.; Deng, N. P.; Zhao, Y. X.; Gao, L.; Cheng, B. W.; Kang, W. M. *Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138532.
- [21] Zheng, J.; Tang, M. X.; Hu, Y. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12538.
- [22] Zhang, X. Y.; Fu, C. K.; Cheng, S. C.; Zhang, C. B.; Zhang, L. C.; Jiang, M.; Wang, J. J.; Ma, Y. L.; Zuo, P. J.; Du, C. Y.; Gao, Y. Z.; Yin, G. P.; Huo, H. *Energy Storage Mater.* **2023**, *56*, 121.
- [23] Zhang, J. M.; Zeng, Y. P.; Li, Q. P.; Tang, Z.; Sun, D.; Huang, D.; Zhao, L.; Tang, Y. G.; Wang, H. Y. *Energy Storage Mater.* **2023**, *54*, 440.

- [24] Song, J. C.; Xu, Y. X.; Zhou, Y. C.; Wang, P. F.; Feng, H. L.; Yang, J.; Zhuge, F. C.; Tan, Q. Q. *Electrochim. Acta* **2023**, *437*, 141504.
- [25] Sun, H. C.; Kang, S. F.; Cui, L. F. *Chem. Eng. J.* **2023**, *454*, 140375.
- [26] Zhang, Z.; Wang, X.; Li, X.; Zhao, J.; Liu, G.; Yu, W.; Dong, X.; Wang, J. *Mater. Today Sustain.* **2023**, *21*, 100316.
- [27] Zhao, X. X.; Wang, C.; Liu, H.; Liang, Y. H.; Fan, L. Z. *Batteries Supercaps* **2023**, *6*, e20220502.
- [28] Cheng, Z. W.; Liu, T.; Zhao, B.; Shen, F.; Jin, H. Y.; Han, X. G. *Energy Storage Mater.* **2021**, *34*, 388.
- [29] Yang, T. Q.; Wang, C.; Zhang, W. K.; Xia, Y.; Gan, Y. P.; Huang, H.; He, X. P.; Zhang, J. *Rare Met.* **2022**, *41*, 1870.
- [30] Fu, X. L.; Li, Y. C.; Liao, C. Z.; Gong, W. P.; Yang, M. Y.; Li, R. K. Y.; Tjong, S. C.; Lu, Z. G. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, *184*, 107863.
- [31] Li, Y. H.; Sun, Z. J.; Liu, D. Y.; Gao, Y. Y.; Wang, Y. K.; Bu, H. T.; Li, M. T.; Zhang, Y. F.; Gao, G. X.; Ding, S. J. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 2021.
- [32] Cai, D.; Wang, D. H.; Chen, Y. J.; Zhang, S. Z.; Wang, X. L.; Xia, X. H.; Tu, J. P. *Chem. Eng. J.* **2020**, *394*, 124993.
- [33] Yin, Y. H.; Gao, M. X.; Ding, J. L.; Liu, Y. F.; Shen, L. K.; Pan, H. G. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 10161.
- [34] Lu, Q. W.; Fang, J. H.; Yang, J.; Yan, G. W.; Liu, S. S.; Wang, J. L. *J. Membr. Sci.* **2013**, *425*, 105.
- [35] Yu, C.; Ganapathy, S.; Eck, E. R. H. v.; Wang, H.; Basak, S.; Li, Z. L.; Wagemaker, M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1086.

(Cheng, B.)