# 基于Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>12</sub>/聚合物复合固态电解质的制备及电化学性能

屠芳芳\*、1 谢 健<sup>2</sup> 郭 锋<sup>1</sup> 赵新兵<sup>2</sup> 王羽平<sup>1</sup> 陈 冬<sup>1</sup> 相佳媛<sup>1</sup> 陈 建<sup>1</sup> (<sup>1</sup>浙江南都电源动力股份有限公司,杭州 311100) (<sup>2</sup>浙江大学材料科学与工程学院,杭州 310027)

摘要:采用溶液浇注法制备以Li<sub>64</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>14</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>12</sub>(LLZTO)为填料、聚氧化乙烯(PEO)与聚碳酸亚丙酯(PPC)共混的固态复合电解 质膜,探讨了LLZTO含量和PPC/PEO比例对复合固态电解质离子电导率的影响。研究发现,当LLZTO含量为30%(w/w)及PPC/ PEO质量比为1:1时,固态复合电解质室温离子电导率最高,达到1.14×10<sup>-4</sup>S·cm<sup>-1</sup>。LLZTO和PPC的加入,降低了PEO基电解 质的结晶性,提高了离子电导率、电化学稳定窗口(4.7 V)和锂离子迁移数(0.25),并改善了电解质与金属锂的化学稳定性。该固 态复合电解质与LiFePO₄/Li组装固态锂电池,室温下在0.1C循环70次后容量保持率82%,60℃下0.1C循环100次后容量保持 率79%,0.5C和1C倍率下放电比容量仍能达到120.7和112.6 mAh·g<sup>-1</sup>。

关键词: 锂二次电池; 固态无机-有机复合电解质; Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>12</sub>; 聚碳酸亚丙酯; 共混聚合物
中图分类号: TQ152
文献标识码: A
文章编号: 1001-4861(2020)08-1515-09
DOI:10.11862/CJIC.2020.169

# Preparation and Electrochemical Performance of Li<sub>6.4</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>12</sub>/Polymer-Based Solid Composite Electrolyte

TU Fang-Fang<sup>\*,1</sup> XIE Jian<sup>2</sup> GUO Feng<sup>1</sup> ZHAO Xin-Bing<sup>2</sup>

WANG Yu-Ping<sup>1</sup> CHEN Dong<sup>1</sup> XIANG Jia-Yuan<sup>1</sup> CHEN Jian<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Zhejiang Narada Power Source Corporation Limited, Hangzhou 311100, China) (<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** A solid composite electrolyte was prepared through a solution-casting method with polypropylene carbonate (PPC) and polyethylene oxide (PEO) as polymer blends, and  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}(\text{LLZTO})$  particles as multifunctional fillers. The effects of LLZTO content and PPC/PEO mass ratio on the ionic conductivity of solid composite electrolyte were studied. Results show that the ionic conductivity at room temperature reached the highest value of  $1.14 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  when LLZTO content was 30%(w/w) and the mass ratio of PPC to PEO was 1:1. The incorporation of LLZTO and PPC into PEO repressed the crystallinity of polymer electrolyte, increased ionic conductivity, electrochemical stability window (4.7 V) and Li<sup>+</sup> transference number (0.25), and reinforces interfacial stability between solid electrolyte and lithium anode. The capacity retention rates of the LiFePO<sub>4</sub>/Li cell with solid composite electrolyte remain 82% after 70 cycles at room temperature and 79% after 100 cycles at 60 °C. The discharge capacity reaches 120.7 and 112.6 mAh  $\cdot \text{g}^{-1}$  at 0.5C and 1C, respectively.

 $\label{eq:keywords:lithium secondary batteries; solid inorganic-organic hybrid electrolyte; Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}; polypropylene carbonate; polymer blends$ 

收稿日期:2020-03-07。收修改稿日期:2020-05-07。 中国博士后科学基金(No.2018M632508)资助项目。 \*通信联系人。E-mail:fangfangtu1990@126.com

# 0 引 言

锂离子电池凭借其高工作电压和能量密度、低 自放电率和环境友好等特点,已广泛应用于动力和 储能领域<sup>[1]</sup>。传统锂离子电池采用的液态有机电解 液热稳定性差、着火点低,当电池使用不当发热时, 存在易泄露、易燃易爆等安全隐患<sup>[2]</sup>。采用不易燃、 热稳定性好的固态电解质取代有机电解液,是解决 上述安全问题的根本途径<sup>[3]</sup>。此外,石榴石型氧化 物等部分固态电解质电化学窗口宽,可以匹配高电 压正极,并与金属锂兼容性强,有望实现更高的能 量密度和更长的循环寿命<sup>[45]</sup>。

固态电解质主要分为无机固态电解质和聚合 物固态电解质。目前研究较多的无机固态电解质 主要包括石榴石型、钙钛矿型、钠超离子导体型 (NASICON)、锂超离子导体型(LISICON)、LiPON型 和硫化物等<sup>[6]</sup>。硫化物的离子电导率最高(10<sup>-2</sup> S· cm<sup>-1</sup>),可与液态电解液媲美,但制备过程对环境水 分要求高,易吸湿释放有毒气体H<sub>2</sub>S,造成环境污染 和安全问题<sup>III</sup>。钙钛矿型、NASICON型和LISICON 型氧化物电解质的室温离子电导率可以达到10-3~ 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1 [8-10]</sup>,但含Ti<sup>4+</sup>和Ge<sup>4+</sup>的体系低电位下容易 被还原,对金属锂不稳定。石榴石型氧化物电解质 室温离子电导率高(10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>), 电化学窗口宽(>5 V),并对金属锂稳定,正负极选择范围宽,应用前景 十分广阔,不足之处在于对水和二氧化碳敏感,表 面容易生成Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,因此需要控制生产环境或使用 前预处理[11-13]。总体来说,无机固态电解质普遍离 子电导率高、电化学窗口宽,但脆性大,致密电解质 片的制作难度高,并且电极/电解质固固界面接触不 良,导致界面阻抗偏大[14]。

聚合物固态电解质质量轻、易成膜、粘弹性好, 具有良好的加工性和界面润湿性,但其室温离子电 导率偏低(10<sup>-6</sup>~10<sup>-9</sup> S·cm<sup>-1</sup>)<sup>[15-16]</sup>。常见的聚合物固态 电解质包括聚氧化乙烯(PEO)、聚偏氟乙烯(PVDF)、 聚碳酸酯体系、聚丙烯腈(PAN)和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)等<sup>[17-20]</sup>。PEO是当前研究最广泛的聚合物电 解质,锂离子通过与PEO链段上的醚氧原子之间的 配位与解离,从而实现链内或链间的迁移<sup>[21]</sup>。PEO 室温下具有高结晶性,导致室温离子电导率低(约 10<sup>-7</sup> S·cm<sup>-1</sup>),加之电化学窗口较窄(<4.0 V),限制了 它的进一步应用<sup>[2]</sup>。采用共混、共聚、交联或增塑等 改性策略可以提高PEO的非结晶相比例,从而提高 离子电导率<sup>[2-24]</sup>。Fan 等将 PEO 与 Li<sub>64</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>12</sub> (LLZTO)和聚乙二醇(PEG)复合,利用 LLZTO 提高离 子电导率和锂离子迁移数,利用 PEG 提高复合膜韧 性,所开发的电解质膜在 25℃下离子电导率达到 6.24×10<sup>-5</sup> S·cm<sup>-1[22]</sup>。Xie 等<sup>[24]</sup>利用紫外光原位聚合, 在 PEO 基体上引入柔性小分子四乙二醇二甲醚和 刚性小分子三乙二醇二甲基丙烯酸酯,所得三嵌段 共聚物的室温离子电导率高达 2.7×10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>。尽 管如此,PEO 基固态电解质仍然存在室温离子电导 率偏低、电化学窗口较窄等问题。

提高聚合物的离子电导率,最根本的是提高聚 合物链段运动能力。聚碳酸亚丙酯(PPC)具有无定 形结构和柔性分子链,主链含羰基氧,介电常数高, 可促进锂盐解离,提高Li\*浓度,并且成本低、生物降 解性好<sup>[25-26]</sup>。Yu团队<sup>[27]</sup>首次报道了PPC/PEO共混聚 合物电解质,证实PPC的存在降低了PEO基聚合物 的结晶度,将锂离子电导率提升至6.83×10<sup>-5</sup> S· cm<sup>-1</sup>。我们设计PPC/PEO共混体系与石榴石型氧化 物LLZTO复合,并探究了PPC/PEO比例和LLZTO含 量对复合电解质离子电导率的影响。PEO可增强 成膜能力,PPC可提高聚合物的无定形程度和粘弹 性,既利于聚合物链段的运动又能改善电极/电解质 的界面接触;LLZTO既可作为增塑剂降低聚合物的 结晶性,又能作为离子导体提供新的离子传输通 道,进一步提高电解质的离子电导率和电化学稳定 窗口。经比例优化后,复合电解质膜离子电导率提 升至1.14×10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>。

### 1 实验部分

### 1.1 材料制备

采用固相法制备 Li<sub>64</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>1.4</sub>Ta<sub>0.6</sub>O<sub>12</sub>(LLZTO)<sup>[28]</sup>。 将碳酸锂(99%, Sigma Aldrich)、氧化镧(99.99%, Alfa Aesar)、氧化锆(99%, 国药集团化学试剂有限公司)、 氧化钽(99.5%, Aladdin)按化学计量比混合, 其中碳 酸锂过量 10%, 以补偿锂高温下挥发的损失。上述 原料加入氧化锆球磨罐中, 以 300 r·min<sup>-1</sup>转速球磨 3 h, 随后在箱式炉中950 ℃煅烧 6 h, 所得粉料再次 球磨和烧结, 工艺参数不变。将二次烧结后的产物 研磨成粉, 惰性气氛下保存。

采用溶液浇注法制备 LLZTO/PPC/PEO 复合固态电解质膜。在手套箱中按一定质量比称取 PPC ( $M_w$ =50 000, Sigma Aldrich)和 PEO( $M_w$ =600 000, Sigma Aldrich),聚合物总质量为 1.76 g,与 55 mL 无水

乙腈混合后,在50℃油浴锅中磁力搅拌至充分溶 解。加入0.352g双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI, 99%, Sigma Aldrich)和一定质量的LLZTO粉末, 50℃油浴锅中磁力搅拌至LLZTO颗粒分散均匀。 将上述混合液倒入聚四氟模具,在手套箱内敞口干 燥48h,随后50℃真空干燥24h,即可剥离得到厚 度约200µm的复合固态电解质膜。作为对比,采用 相同工艺制备了PEO/LiTFSI和PPC/PEO/LiTFSI固 态电解质膜。

### 1.2 材料表征与电化学测试

材料的物相分析采用X射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku D/Max-2550/PC),辐射源为Cu Kα射线(λ= 0.154 059 nm),扫描范围2 $\theta$ =10°~80°,工作电压40 kV,工作电流250 mA。电解质的微观形貌分析使用 扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-4800),加速电压5 kV。电解质膜的元素分布采用X射线能谱仪(EDX mapping,Hitachi S-4800)测得,加速电压20 kV。复 合电解质膜的差热分析(DSC)在Perkin Elmer DSC-8000差示扫描量热计上进行,氮气保护下以10 ℃· min<sup>-1</sup>的升温速率从-60 ℃升温至100 ℃。电解质膜 的傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)在红外光谱仪 Nicotet5700上进行,光谱范围400~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨 率0.09 cm<sup>-1</sup>。

在氩气手套箱内组装CR2032型纽扣电池进行 电化学性能测试,包括LiFePO4电解质/Li电池、 LiFePO₄/电解质/C电池、不锈钢/电解质/Li电池、不 锈钢/电解质/不锈钢对称电池和Li/电解质/Li对称 电池。其中LiFePO4电极是由LiFePO4、Super P、 PVDF和LLZTO按质量比75:10:6:9混合制成,C负 极是由人造石墨、Super P、PVDF和LLZTO按质量比 75:10:6:9混合制成。采用蓝电电池测试系统对固 态锂离子电池进行循环性能和倍率性能测试,电压 范围 2.5~3.8 V, 电流密度基于 1C=145 mAh·g<sup>-1</sup>计算 得到。为改善室温下电解质与电极间的界面润湿 性,对室温测试的电池添加7μL商用电解液(1 mol· L<sup>-1</sup>LiPF<sub>6</sub>的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)/碳酸 甲乙酯(EMC)溶液, V<sub>EC</sub>: V<sub>DEC</sub>: V<sub>EMC</sub>=1:1:1), 60 ℃下测 试的电池不添加电解液。采用蓝电电池测试系统 对Li/电解质/Li对称电池进行对锂稳定性测试,电 流密度 0.1 mA·cm<sup>-2</sup>。采用 IviumStat 电化学工作站 进行电化学阻抗谱(EIS)测试、线性扫描伏安(LSV)测 试和计时电流法测试,其中EIS的电压振幅10 mV, 频率范围2 MHz~0.1 Hz; LSV 测试的电压范围为开

路电压(OCP)至5.5 V(vs Li/Li<sup>+</sup>)之间,扫描速率1 mV· s<sup>-1</sup>;计时电流法采用10 mV 直流极化电压,测试时长 10 000 s。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 电解质的离子电导率

为测试电解质膜的离子电导率,将直径15 mm 的电解质膜夹在两片不锈钢阻塞电极之间,组装成 扣式对称电池,在不同温度下进行交流阻抗谱测 试。离子电导率σ可通过公式(1)计算得到<sup>[29]</sup>:

 $\sigma = d/(SR)$  (1) 其中d为电解质膜厚度,R为电解质本体电阻,S为 电解质与阻塞电极的接触面积。

固定LLZTO/PPC/PEO复合电解质中LLZTO含 量为30%(w/w),在不同PPC/PEO质量比下复合膜的 Nyquist 图和等效电路如图 1a 所示。Nyquist 图由高 频区半圆弧和低频区的斜线构成,圆弧与电解质本 体电阻 $R_a$ 和几何电容 $Q_1$ 相关,斜线与电解质/电极间 的界面电容Q2相关<sup>[20,30]</sup>。计算可得 PPC/PEO 质量比 为1:2、1:1和2:1时LLZTO/PPC/PEO的室温离子电 导率分别为7.85×10<sup>-5</sup>、1.14×10<sup>-4</sup>和2.85×10<sup>-5</sup>S·cm<sup>-1</sup>。 PEO的结晶度高,抑制了锂离子传输;PPC为无定形 结构,链段容易移动,分子主链所含羰基和醚键等 强极性官能团有助于锂盐解离,促进Li+借助PPC链 段移动实现快速迁移<sup>[19,25]</sup>。PPC与PEO共混后聚合 物的无定形程度提高,链段移动能力增强,因此离 子电导率提高;当PPC/PEO质量比为1:1时电解质 的离子电导率达到最高,之后进一步提高PPC含 量,离子电导率反而降低,这主要与PPC/PEO共混 体系的结晶度变化相关[27]。

固定 LLZTO/PPC/PEO 复合电解质中 PPC/PEO 质量比为1:1,复合电解质膜的室温离子电导率随 LLZTO 含量的变化如图 1b 所示。随着 LLZTO 含量的 的增大,电解质离子电导率呈先升后降的趋势,在 LLZTO 含量为 30%(w/w)时离子电导率达到最高,为 1.14×10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>。Hu 团队采用固体核磁共振技术 发现,LLZO/PEO 复合电解质中,随着 LLZO 含量的 增大,离子传输途径从 PEO 逐渐转变至相互连接的 LLZO 颗粒之间,证实 LLZO 的添加能够引入新的离子传输通道<sup>[31]</sup>。Li 团队通过透射电子显微镜(TEM) 和相场模拟发现,LLZO 颗粒与聚合物基体的界面 处存在厚约 3 nm 的空间电荷区域,当多个 LLZO 颗粒形成的空间电荷区域互相连接,形成的连续通道



图1 LLZTO/PPC/PEO 固态复合电解质在(a) 不同 PPC/PEO 质量比下的电化学阻抗谱和(b) 不同 LLZTO 含量下的离子电导率; (c) SCE 和 PEO/LiTFSI 离子电导率的 Arrhenius曲线

Fig.1 LLZTO/PPC/PEO composite electrolyte: (a) EIS spectra with different PPC/PEO mass ratios and (b) ionic conductivities with different LLZTO contents; (c) Arrhenius plots for ionic conductivities of SCE and PEO/LiTFSI

有利于锂离子的快速传输<sup>[32]</sup>。当LLZTO含量从0增至30%(w/w),离子电导率从2.71×10<sup>-5</sup>S·cm<sup>-1</sup>提升至1.14×10<sup>-4</sup>S·cm<sup>-1</sup>。离子电导率的大幅提升,归因于LLZTO自身具有优良的导锂功能,与PPC/PEO复合后引入了新的导锂通道,同时具备对阴离子的吸引力、提高自由锂离子浓度、提供锂离子源等作用<sup>[33]</sup>,并进一步增大了聚合物的无定形程度。而当LLZTO添加过量后,LLZTO颗粒易发生团聚,LLZTO与聚合物之间以及LLZTO颗粒之间的界面阻抗增大,导致离子电导率下降<sup>[34]</sup>。综合上述分析,LLZTO/PPC/PEO固态复合电解质中选择LLZTO含量为30%(w/w)、PPC/PEO质量比1:1,该电解质以SCE指代。

固态电解质膜的离子传导活化能 E<sub>a</sub>可通过 Arrhenius 方程计算得到<sup>[33]</sup>:

 $\sigma = A \exp[-E_a/(RT)]$ (2) 其中A为指前因子,R为气体常数,T为绝对温度。 图 1c 对比了 30~80 ℃温度区间内 SCE 和 PEO/ LiTFSI 两种电解质离子电导率的 Arrhenius 曲线。 计算得到, SCE 在低温区(30~50 ℃)和高温区(50~ 80 ℃)的活化能分别为 57.3 和 36.5 kJ·mol<sup>-1</sup>, PEO/ LiTFSI 在低温区(30~60 ℃)和高温区(60~80 ℃)的活 化能分别为99.3 和76.2 kJ·mol<sup>-1</sup>。聚合物电解质在 高温区的离子传导活化能比低温区小,表明高温下 Li<sup>+</sup>更易迁移,这是由于高温下聚合物为无定形态, 分子链移动能力提高,Li\*可快速传输;低温下聚合 物结晶度高,Li-O键的断裂/形成过程变慢,离子电 导率降低[35]。对比可见,SCE在低温区和高温区的 离子传导活化能均比 PEO/LiTFSI 低,得益于 PPC/ PEO 共混和 LLZTO 的加入增大了聚合物无定形程 度,提高了离子电导率。

### 2.2 电解质的物相组成与微观结构

图 2a 是 固 态 复 合 电 解 质 SCE 的 XRD 图。 LLZTO的 XRD 衍射峰与立方相石榴石型氧化物的 标准PDF卡片(PDF No.80-0457)吻合[18],说明制备得 到的LLZTO物相较纯。SCE的XRD中存在立方相 LLZTO的衍射峰,表明LLZTO与聚合物复合后晶相 未发生变化。SCE在20°处的宽峰为PPC的衍射 峰<sup>[19]</sup>,表明PPC为无定形态;19°和23.1°处的衍射峰 为PEO的特征峰<sup>[33]</sup>,与纯PEO相比,这2个特征峰的 强度减弱,说明PPC和LLZTO的加入降低了PEO的 结晶性。为进一步探究PPC和LLZTO对PEO基聚 合物电解质结晶性的影响,图 2b 比较了 PEO/ LiTFSI、PPC/PEO/LiTFSI和SCE三种电解质的DSC 曲线。3种电解质的DSC曲线在-60~100 ℃温度范 围内均表现出2个明显的吸热峰,分别对应玻璃化 转变温度(T<sub>e</sub>)和结晶熔融温度(T<sub>m</sub>)。PEO 与非晶相 PPC 共混后, T<sub>a</sub>从-45.9 ℃降至-55.8 ℃, T<sub>n</sub>从 60.5 ℃ 降至53.7℃;在此基础上加入LLZTO后,T<sub>a</sub>和T<sub>m</sub>分 别降至-56.2和49.8℃。T<sub>a</sub>和T<sub>m</sub>随着 PPC 和 LLZTO 的加入而降低,增大了聚合物的无定形区域面积, 增强了聚合物链段运动能力,从而提高了锂离子电 导率。为明确 PPC/PEO 共混对 PEO 聚合物结构的 影响,对PEO、PPC和SCE三种聚合物膜进行傅里叶 变换红外光谱(FTIR)分析,结果如图2c所示。与 PEO和PPC相比,在SCE的特征吸收谱带中,与C-O -C伸缩振动相关的吸收峰从1085 cm<sup>-1</sup>移至1105 cm<sup>-1</sup>,与CH,弯曲振动相关的吸收峰从943 cm<sup>-1</sup>移至 951 cm<sup>-1</sup>, 与 C=O 伸缩振动有关的吸收峰从 1 746 cm<sup>-1</sup>移至1754 cm<sup>-1</sup>,与C-O伸缩振动有关的吸收峰 从1 230 和 775 cm<sup>-1</sup>分别移至1 240 和 787 cm<sup>-1</sup>。 PPC/PEO 共混后上述特征吸收峰的波数增大,表明



图 2 SCE 的(a) XRD 图、(b) DSC 曲线、(c) FTIR 图谱、(d)数码照片、(e) SEM 图和(f~i)相应的 EDS 能谱图 Fig.2 (a) XRD patterns, (b) DSC curves, (c) FTIR spectra, (d) optical image, (e) SEM image and (f~i) corresponding EDS mappings of SCE

PPC/PEO共混减弱了Li<sup>+</sup>与醚氧基、羧基氧之间的配合作用,有助于Li<sup>+</sup>的快速迁移<sup>[19,33]</sup>。

图 2d、e 为自支撑 SCE 电解质膜的 SEM 图和数码照片。SCE 膜呈浅黄色,表面光滑平整,直径 15 mm,厚约 200 μm,有较好的柔性。从 SEM 图可以发现,该复合电解质表面无孔洞,LLZTO 颗粒均匀分散在聚合物基质中,颗粒尺寸约2~5 μm。SCE 膜表面 La、Zr、O和C元素的 EDS 能谱图如图 2f~i 所示,证实 LLZTO 颗粒在 PPC/PEO 聚合物基质中分散均匀。

## 2.3 电解质的电化学性能

电解质宽的电化学稳定窗口是开发高能量密度锂离子电池的必备条件之一。为比较SCE和PEO/LiTFSI两种电解质的电化学稳定窗口,以不锈钢作工作电极、Li作对电极和参比电极,对组装的不锈钢/电解质/Li电池进行LSV测试,扫描电压范围为OCP~5.5 V(vs Li/Li<sup>+</sup>),扫描速率1mV·s<sup>-1</sup>,结果如图3a所示。PEO/LiTFSI组装的电池从3.7 V开始氧化电流明显增大,电流的增大归因于PEO的分解<sup>[36]</sup>。而SCE组装的电池从4.7 V开始氧化电流才



图 3 SCE 在 60 ℃下的(a) LSV 曲线及(b)电化学阻抗谱和直流极化曲线; (c) Li/SCE/Li 对称电池在 60 ℃、 0.1 mA・cm<sup>-2</sup>电流密度下的恒流循环曲线以及在第 365 h 处的电势曲线放大图

Fig.3 (a) LSV curves, (b) impedance spectra and DC polarization curve of SCE at 60 ℃; (c) Galvanostatic cycling curves of symmetrical Li/SCE/Li cell with a current density of 0.1 mA • cm<sup>-2</sup> at 60 ℃, with the magnified voltage profiles at the 365 h (inset)

出现明显增大,表明LLZTO和PPC的加入提高了 PEO基电解质的电化学稳定性,这得益于LLZTO和 PPC自身的高分解电压<sup>[26,37]</sup>以及电解质离子与 LLZTO表面化学基团之间强的路易斯酸碱相互作 用,增强了锂盐的解离并提高了阴离子的稳定性<sup>[38]</sup>。 SCE宽的电化学稳定窗口(4.7 V),能够满足锂离子 电池在高电压下的使用安全。

锂离子迁移数(t<sub>Li</sub>)是评价聚合物基电解质中锂 离子移动能力另一关键因素。在60℃下对Li/SCE/ Li对称电池进行计时电流法和交流阻抗法测试,根 据公式(3)可计算得到锂离子迁移数<sup>[39]</sup>:

$$t_{\rm L^*} = \frac{I_{\rm S}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{\rm S} R_{\rm S})}$$
(3)

其中,直流极化电压ΔV为10mV,I<sub>0</sub>和I<sub>s</sub>分别为计时 电流法测试中的起始电流和稳态电流,R<sub>0</sub>和R<sub>s</sub>分别 代表起始和稳态的界面阻抗,可从计时电流法测试 前后的交流阻抗谱中得到。测试结果如图3b所示, 计算得出SCE的锂离子迁移数为0.25,高于文献报 道的PEO/LiTFSI电解质(0.12)<sup>[40]</sup>,这一方面得益于 LLZTO和PPC的加入,提高了聚合物链段的移动能力;另一方面,LLZTO为导键氧化物,其锂离子迁移数为1,并能够捕获阴离子,进一步提高了SCE的锂离子迁移数<sup>[33,41]</sup>。

在锂金属电池中,PEO基聚合物电解质在电场 和碱金属负极的作用下会发生分解<sup>[42]</sup>。为探究固态 电解质与金属锂之间的电化学稳定性,对Li/固态电 解质/Li对称电池进行恒流脱/嵌锂循环测试。图 3c 比较了 SCE 和 PEO/LiTFSI 两种固态电解质的锂对 称电池在 60 ℃、0.1 mA·cm<sup>-2</sup>电流密度下的恒流循环 曲线,单次充电/放电时长为 30 min。PEO/LiTFSI 的 锂对称电池在循环过程中极化电压逐渐增大,循环 365 h后出现短路,主要归因于锂枝晶的形成,表明 PEO/LiTFSI 电解质对金属锂的电化学稳定性不佳。 Li/SCE/Li 对称电池在 400 h 循环过程中极化电压稳 定维持在 110 mV 以内,并且未发生短路,表明 SCE 与金属锂之间的界面化学稳定性更好,能够促进锂 的均匀沉积,防止锂枝晶的生成。

将SCE与LiFePO4正极和金属Li负极组装成固

态电池,在室温和60℃下分别进行0.1C恒流循环测试,结果如图4a和4b所示。LiFePO\_/SCE/Li在室温

下的首次放电比容量为100.1 mAh·g<sup>-1</sup>,循环70次后 放电容量保持率为82%;60℃下电池的首次放电比



- 图4 LiFePO₄/SCE/Li固态电池在室温和60℃下的(a) 0.1C首次充放电曲线和(b) 0.1C循环性能; (c)使用PEO/LiTFSI的 LiFePO₄/Li固态电池在室温0.1C下的循环性能; (d) LiFePO₄/SCE/Li固态电池在60℃下的倍率性能; 60℃下0.1C 循环50次后 SCE 的(e) SEM 图和(f)电化学阻抗谱, LiFePO₄/SCE/C 固态电池在60℃下的(g) 0.2C首次充放电曲线 和(h) 0.2C循环性能
  - Fig.4 (a) Initial charge-discharge curves and (b) cycling stability of LiFePO<sub>4</sub>/SCE/Li solid-state cells under 0.1C at room temperature and 60 °C respectively; (c) Cycling stability of solid-state cells with PEO/LiTFSI electrolyte at room temperature and 0.1C; (d) Rate performance of LiFePO<sub>4</sub>/SCE/Li solid-state cells at 60 °C; (e) SEM image and (f) EIS spectra of SCE after 50 cycles at 60 °C under 0.1C; (g) Initial charge-discharge curves and (h) cycling stability of LiFePO<sub>4</sub>/SCE/C solid-state cells under 0.2C at 60 °C

报

容量为142.4 mAh·g<sup>-1</sup>,循环100次容量保持率79%。 与室温相比,60℃下充放电曲线极化更小,循环性 能曲线更加平缓,这与不同温度下SCE的离子电导 率不同有关。作为对比,图4c展示了使用PEO/ LiTFSI组装的固态电池在室温0.1C下的循环性能, 循环12次后放电比容量迅速衰减,循环24次后容 量保持率降至65%。与PEO/LiTFSI相比,使用SCE 的固态电池表现出更好的循环稳定性,得益于SCE 的高离子电导率(>10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>),宽电化学稳定窗口 (4.7 V),以及与电极间良好的化学兼容性。LiFePO4/ SCE/Li固态电池在60℃不同倍率下的放电性能如 图4d所示,在0.5C和1C电流密度下容量分别达到 120.7和112.6 mAh·g<sup>-1</sup>,表现出较好的倍率性能。为 探究SCE在充放电循环过程中的电化学稳定性,对 60 ℃下 0.1C 循环 50 次后的 SCE 电解质进行 SEM 表 征和离子电导率测试。如图4e所示,循环后的SCE 膜表面未见裂痕,表明循环过程中SCE未发生明显 分解。与循环前SCE的平整表面不同,循环50次后 SCE 膜表面略显粗糙,这是由于 SCE 膜具有一定柔 韧性和粘弹性,电解质/电极界面在循环过程中完成 构建,界面浸润更好,导致SCE 膜表面不再光滑。 图4f对比了循环前后不锈钢/SCE/不锈钢对称电池 的交流阻抗谱,计算得到循环前后SCE的离子电导 率变化。经计算,循环50次后SCE的离子电导率为 8.72×10<sup>-5</sup> S·cm<sup>-1</sup>,与循环前的离子电导率(1.14×10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>)相比略有下降,但仍维持在较高的水平,表 现出优良的电化学稳定性。为更好地展示SCE在 锂离子电池中的应用前景,我们以SCE为电解质组 装了非金属锂负极的固态电池 LiFePO\_/SCE/C,在 60 ℃下进行 0.2C 恒流循环测试,结果如图 4g 和 4h 所示。LiFePO\_/SCE/C的首次放电比容量为116.8 mAh·g<sup>-1</sup>,随着循环的进行放电比容量缓慢衰减,循 环40次后放电容量保持率为84.7%,表明SCE电解 质在目前主流的LiFePO\_/C体系锂离子电池中具备 良好的应用潜力。

# 3 结 论

制备了以LLZTO为填料、PEO与PPC共混的固态复合电解质,并研究了LLZTO添加量和PPC/PEO比例对离子电导率的影响规律。研究发现,复合电解质的离子电导率随着LLZTO含量的增加和PPC/ PEO比例的增加,均呈先升后降的趋势,表明适量 LLZTO和PPC的加入可以提高离子电导率,但添加 过量不利于离子电导率的提高,从而确定了最佳配 方 SCE,室温离子电导率高达1.14×10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>。实 验结果表明,LLZTO和PPC的加入,降低了PEO基 聚合物的结晶性,增强了聚合物链段运动能力,并 拓宽了电化学稳定窗口(4.7 V),同时提高了对锂稳 定性。LiFePO₄/SCE/Li固态电池在室温0.1C下循环 70次容量保持率82%,60℃下循环100次容量保持 率79%,在0.5C和1C倍率下仍能达到120.7和 112.6 mAh·g<sup>-1</sup>的放电比容量,表现出优良的循环稳 定性和倍率性能。LiFePO₄/SCE/C固态电池在60℃ 下0.2C首次放电比容量116.8 mAh·g<sup>-1</sup>,循环40次后 放电容量保持率为84.7%,表明SCE在锂离子电池 中具有较好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Goodenough J B, Kim Y. Chem. Mater., 2010,22(3):587-603
- [2] Quartarone E, Mustarelli P. Chem. Soc. Rev., 2011,40(5):2525 -2540
- [3] ZHANG Yong-Long(张永龙), XIA Hui-Ling(夏会玲), LIN Jiu(林久), et al. Energy Storage Sci. Technol.(储能科学与技术), 2018,7(6):994-1002
- [4] Bates J B, Dudney N J, Neudecker B, et al. Solid State Ionics, 2000,135(1/2/3/4):33-45
- [5] Kerman K, Luntz A, Viswanathan V, et al. J. Electrochem. Soc., 2017,164(7):A1731-A1744
- [6] Zhang Z Z, Shao Y J, Lotsch B, et al. Energy Environ. Sci., 2018,11(8):1945-1976
- [7] Kato Y, Hori S, Saito T, et al. Nat. Energy, 2016,1(4):16030
- [8] Abhilash K P, Selvin P C, Nalini B, et al. J. Phys. Chem. Solids, 2016,91:114-121
- [9] Arbi K, Jimenez R, Šalkus T, et al. Solid State Ionics, 2015, 271:28-33
- [10]Deng Y, Eames C, Fleutot B, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017,9(8):7050-7058
- [11]LÜ Xiao-Juan(吕晓娟), WU Ya-Nan(吴亚楠), MENG Fan-Li(孟繁丽), et al. J. Ceram.(陶瓷学报), 2019,40(2):148-152
- [12]SUN Qiu-Shi(孙秋实), ZHU Chong-Jia(朱崇佳), XIE Jian (谢健), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报), 2019, 35(5):865-870
- [13]Thangadurai V, Kaack H, Weppner W J F. J. Am. Ceram. Soc., 2003,86(3):437-440
- [14]Gao Z H, Sun H B, Fu L, et al. Adv. Mater., 2018, 30(17): 1705702
- [15]Fu K, Gong Y H, Dai J Q, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2016,113(26):7094-7099

- [16]Zhu P, Yan C Y, Dirican M, et al. J. Mater. Chem. A, 2018,6 (10):4279-4285
- [17]Liang J Y, Zeng X X, Zhang X D, et al. J. Am. Chem. Soc., 2019,141(23):9165-9169
- [18]Zhang X, Liu T, Zhang S F, et al. J. Am. Chem. Soc., 2017, 139(39):13779-13785
- [19]Zhang J J, Zhao J H, Yue L P, et al. Adv. Energy Mater., 2015,5(24):1501082
- [20]YANG Pei-Xia(杨培霞), CUI Wen-Yu(崔闻宇), XING Dong -Jun(刑东军), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学 报), 2011,27(11):2143-2149
- [21]Stephan A M. Eur. Polym. J., 2006,42(1):21-42
- [22]Chen L, Li Y T, Li S P, et al. Nano Energy, 2018,46:176-184
- [23]Yue L P, Ma J, Zhang J J, et al. Energy Storage Mater., 2016, 5:139-164
- [24]Zhang Y H, Lu W, Cong L N, et al. J. Power Sources, 2019, 420:63-72
- [25]DONG Tian Tian(董甜甜), ZHANG Jian Jun(张建军), CHAI Jing-Chao(柴敬超), et al. Acta Polym. Sin.(高分子学报), 2017.6:906-921
- [26]Huang H J, Ding F, Zhong H, et al. J. Mater. Chem. A, 2018, 6(20):9539-9549
- [27]Yu X Y, Xiao M, Wang S J, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2010, 115(5):2718-2722
- [28]Logéat A, Köhler T, Eisele U, et al. Solid State Ionics, 2012, 206(3):33-38
- [29]Zhao Y R, Wu C, Peng G, et al. J. Power Sources, 2016,301: 47-53

- [30]QI De-Jiang(齐德江), BI Xiao-Guo(毕孝国), RU Hong-Qiang(茹红强). J. Mater. Metall.(材料与冶金学报), 2011, 10(2):125-135
- [31]Zheng J, Hu Y Y. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10(4): 4113-4120
- [32]Li Z, Huang H M, Zhu J K, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019,11(1):784-791
- [33]Chen F, Yang D J, Zha W P, et al. *Electrochim. Acta*, 2017, 258:1106-1114
- [34]GUO Tian(郭甜), CHEN Yu-Qi(陈昱锜), HE Hong-Cai(何 泓材), et al. *Electron. Compon. Mater.*(电子元件与材料),
  2019.38(7):25-31
- [35]Xue Z G, He D, Xie X L. J. Mater. Chem. A, 2015, 3(38): 19218-19253
- [36]Zhang J J, Zang X, Wen H J, et al. J. Mater. Chem. A, 2017,5 (10):4940-4948
- [37]Zhang Y H, Chen F, Tu R, et al. J. Power Sources, 2014,268: 960-964
- [38]Zhou J, Fedkiw P S. Solid State Ionics, 2004, 166(3/4):275-293
- [39]Evans J, Vincent C A, Bruce P G. Polymer, 1987, 28(13): 2324-2328
- [40]Chen L, Liu Y C, Fan L Z. J. Electrochem. Soc., 2017,164(9): A1834-A1840
- [41]Li D, Chen L, Wang T S, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018,10(8):7069-7078
- [42]Zhang J X, Zhao N, Zhang M, et al. Nano Energy, 2016,28: 447-454