

# 固态锂电池界面问题的研究进展

毕志杰, 赵 宁, 石 川, 郭向欣  
(青岛大学 物理科学学院, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 与传统锂离子电池相比, 基于固体电解质的固态锂电池具有能量密度高、循环寿命长及安全可靠等特点, 是当今能源存储领域的研究热点之一, 未来有望在电动汽车和便携电子设备等领域得到广泛应用。固体电解质内部界面决定了电解质的离子电导率; 与固液界面相比, 固态锂电池中电极与固体电解质之间形成的固固界面具有更高的接触电阻, 同时, 界面相容性和界面稳定性显著影响固态锂电池的循环性能和倍率性能。因此, 解决固态锂电池中的界面问题是取得电池性能根本性突破的关键因素。介绍了本研究团体在基于锂镧锆氧(LLZO)固体电解质的固态锂电池中不同界面问题的研究进展, 并对固态锂电池中界面调控及优化做出展望。

**关键词:** 固态锂电池; 固体电解质; 界面调控; 锂镧锆氧; 能量密度

中图分类号: TM 911 文献标识码: A 文章编号: 1002-087 X(2019)04-0543-07

## Progress on interfacial issues of solid state lithium batteries

BI Zhi-jie, ZHAO Ning, SHI Chuan, GUO Xiang-xin  
(College of Physics, Qingdao University, Qingdao Shandong 266071, China)

**Abstract:** Compared with traditional lithium ion batteries, the solid state lithium batteries based on solid state electrolytes with features of large energy density, long cycle life and high safe reliability are one of the research hotspots in the field of energy storage. Solid state lithium batteries would be widely used in electric vehicles and portable electronics in the future. The ion conductivity is determined by the internal interface of the solid state electrolyte. Compared with the solid-liquid interfaces, the formed solid-solid interfaces between electrodes and solid electrolytes in the solid batteries exhibit higher contact resistance. Meanwhile, the interface compatibility and stability markedly affect the cycle stability and rate capability of solid state lithium batteries. Therefore, solving the interfaces issues in solid state lithium batteries is critical for realizing high performance. The research progress of various interfacial issues on solid state lithium batteries based on LLZO electrolytes was reviewed, and the perspective on the interfacial manipulation and optimization for solid state lithium batteries was prospected.

**Key words:** solid state lithium batteries; solid state electrolytes; interfaces manipulation; LLZO; energy density



郭向欣教授

郭向欣,男,青岛大学物理学院,教授,博士生导师。1990年至1997年在山东师范大学物理系原子分子物理专业学习,获学士和硕士学位。1997年至2000年在中国科学院物理研究所学习,获博士学位。2000年至2008年,在德国斯图加特马普固体研究所等欧洲著名单位连续从事科研工作8年。2008年初获中国科学院“百人计划:杰出海外人才”资助进入中国科学院上海硅酸盐研究所工作,2009年获得中国科学院“百人计划:杰出海外人才”择优支持和上海市“浦江人才计划”的荣誉称号与资助。2017年底全职进入青岛大学物理学院工作,入选2018年山东省“泰山学者”特聘教授,并于2018年获批准成立“青岛市高性能固体电解质材料与固态锂电池工程研究中心”,担任工程中心负责人。在20多年的学习和工作中一直致力于新能源新材料的研究与开发,近几年在公认的下一代锂电池即固态锂二次电池方面的研发取得令人瞩目的进展。作为负责人承担多项国家、省部级以及企业委托的研发项目,获得研发经费逾千万;发表SCI论文80多篇,其中高影响因子( $IF>10$ )论文8篇,引用逾千次;申请国家发明专利10多项,4项获得授权;多次参加国际会议,做邀请报告15次。

基金项目: 国家自然科学基金(51532002,51771222,2180050937); 中国博士后基金(2018M632617); 山东省自然科学基金(ZR2017021-80185)

作者简介: 毕志杰(1991—),男,山东省人,讲师,主要研究方向为固态储能。E-mail: bizhijie111222@163.com

通信作者: 郭向欣(1973—),教授, E-mail: xxguo@qdu.edu.cn

随着石化燃料的大量使用和不断枯竭,绿色可再生能源的开发与高效利用成为全球共同关心的问题<sup>[1-3]</sup>。随着可再生能源的发展和普及,能源存储成为促进亦或限制其发展的关键。研究和开发可实现高效能量存储和转换的二次电池不仅关系着国家经济发展和战略安全,而且与人民的生活息息相关,因此受到国内外的广泛关注。传统锂离子二次电池已在消费类电子产品和通信领域得到广泛应用,未来在混合动力汽车和智能电网等领域也具有广阔的发展前景。但是,由于液态电解质存在易燃、易腐蚀和热稳定性差等安全问题,使锂离子电池的发展受到限制,而基于固体电解质的固态锂二次电池则被认为能够克服上述问题。

相比于传统液态锂离子电池,固态锂二次电池具有能量密度大、安全可靠、工作温度宽及循环寿命长等诸多优点<sup>[4-7]</sup>。另外,固态锂电池还具有结构紧凑、规模可调、设计弹性大等特点。固态锂电池既可设计成厚度仅几微米的薄膜电池,用于驱动微型电子器件,也可制成宏观体型电池,用于驱动电动汽车、电网储能等领域,且在应用中,电池的形状也可根据具体需求进行设计。因此,固态锂电池在电动汽车和大容量储能快速发展的背景下被寄予了更高的期望。

固体电解质材料是研发固态金属锂二次电池的核心,从根本上决定了电池体系的构型,是实现固态锂电池高能量密度、高安全性和高循环稳定性的关键。固体电解质又称快离子导体(fast ion conductors)或超离子导体(super ion conductors),主要包括无机固体电解质和聚合物固体电解质两大类。该类材料在一定的温度范围内具有高离子电导率( $10^{-1} \sim 10^{-4}$  S/cm)和可忽略的电子电导率( $<10^{-6}$  S/cm)、低离子电导活化能( $<0.30$  eV)、单一离子导体且离子迁移数  $t_{\text{ion}} \approx 1$ 。以锂镧锆氧( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , LLZO)为代表的石榴石(Garnet)型氧化物固体电解质具有室温条件下高达  $1.0 \times 10^{-3}$  S/cm 以上的离子电导率、对金属锂稳定、电化学窗口宽、可在大气环境中处理等优势,成为研究高能量密度固态锂二次电池的热点。基于 LLZO 固体电解质的锂二次电池主要包括固态烧结电池和聚合物复合氧化物电解质的电池。前者是将固体电解质材料与电极材料通过高温固相烧结形成离子导通界面。聚合物复合氧化物电解质是将具有高离子电导率的 LLZO 基粉体分散至高分子聚合物中,形成柔性固态电解质膜,然后置于锂金属负极和正极之间,获得固态锂电池。

固态锂电池中,各种界面对电池性能具有至关重要的影响。图 1 为固态锂电池中各种界面及其影响。首先固体电解质,尤其是陶瓷电解质中存在大量的晶界,晶界电阻不利于锂离子运输,并且通常晶界电阻远高于材料本体电阻,因此固体电解质内部界面对固体电解质总电导率影响显著。同时,固态锂电池中固体电解质的使用导致电极与电解质之间的界面由固液界面转变为固固界面。由于固体电解质无润湿性,因此固固界面具有更高的接触电阻。构建具有稳定高速离子、电子通道的复合正极和高效稳定的锂金属/固体电解质界面,可有效降低界面电阻、减少副反应、抑制锂枝晶,进而提升固态锂电池的整体电化学性能。

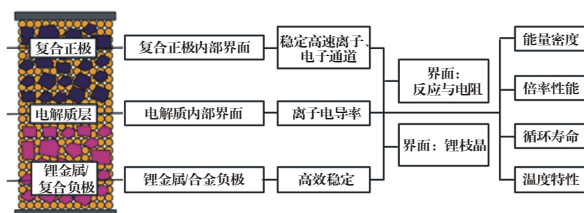


图 1 固态锂电池中各种界面及其对性能的影响

本文将介绍自己的研究团队在基于 LLZO 电解质的固态锂电池中电解质内部界面、负极/固体电解质界面和正极内部界面及其与固体电解质界面问题的研究进展,阐述各种界面调控对电池电化学性能的影响规律,并对未来固态锂电池中的界面调控及优化做出展望。

## 1 固体电解质内部界面

在无机固体电解质中,晶粒电阻和晶界电阻共同决定电解质的导电特性。相比晶粒电阻,晶界电阻的大小决定了电解质的整体离子电导率。陶瓷电解质中存在大量晶界,晶界处的缺陷和杂质会显著降低离子传输速率,导致电解质整体离子电导率下降。因此,在陶瓷电解质中如何减少晶界数量、合理修饰与优化晶界、提高致密度,是提高固体电解质离子电导率的有效手段。

Li 等<sup>[8]</sup>利用传统固相反应,在氧气烧结气氛下制备了铝(Al)和钽(Ta)共掺杂的 LLZO (Al-LLZTO)固体电解质陶瓷片。图 2(a)为氧气气氛下烧结的 Al-LLZTO 的表面 SEM 图。可以看出,在烧结过程中,氧气气氛有利于减少晶界处孔隙,从而减小晶界对电导率的不利影响。所制备的 Al-LLZTO 陶瓷片呈立方石榴石相[如图 2(b)所示],其具有致密度高(96%)、室温离

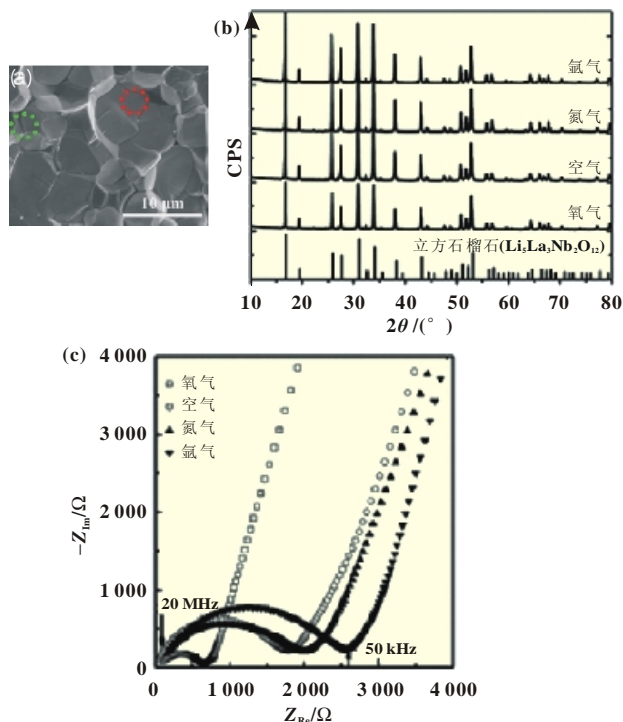


图 2 (a) 氧气气氛下,所制备 Al-LLZTO 的表面 SEM 图;  
(b) 不同气氛下,所制备 Al-LLZTO 的 XRD 图谱;  
(c) 不同气氛下,所制备 Al-LLZTO 室温下的交流阻抗谱

子电导率高 [ $7.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , 如图 2(c) 所示] 和电化学窗口宽 ( $>5 \text{ V}$ ) 等特点。因此, 适当的掺杂和烧结气氛, 有利于优化晶界, 减小晶界对电导率的不利影响, 从而提高陶瓷电解质致密度和离子电导率。

Li 等<sup>[9]</sup>利用传统固相反应制备了不同钨(W)掺杂量的 LLZO (LLZWO,  $x=0 \sim 0.55$ ) 固体电解质陶瓷片。图 3(a) 为不同钨(W)掺杂含量的 LLZO 陶瓷电解质的 XRD 图谱。可以看出, W 掺杂有利于形成稳定的立方石榴石相。图 3(b) 为  $x=0.35$  时, LLZWO 电解质的表面 SEM 图。烧结过程中 W 在晶界处的溶出有利于低熔点相的形成, 从而减少晶粒间残余孔隙, 提高 LLZWO 的致密度(96%), 降低晶界电阻。LLZWO 陶瓷电解质室温离子电导率可达  $6.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , 且其对金属锂稳定, 电化学窗口可达  $4.5 \text{ V}$  以上。进一步构筑基于 LLZWO 的 Li/LLZWO/LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> 电池, 该电池在电流密度为  $15 \text{ mA/g}$  时, 室温首次比容量可达  $142 \text{ mAh/g}$ , 循环 20 次后, 仍可保持 94% 的比容量, 具有优异的循环稳定性[如图 3(c) 所示]。

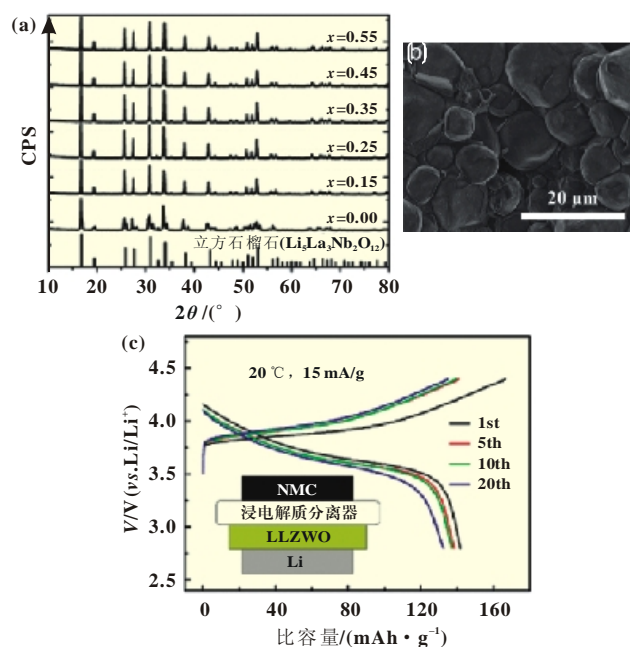


图 3 (a)不同 W 掺杂量的 LLZWO 的 XRD 图谱;(b)  $x=0.35$  时, 所制备 LLZWO 的表面 SEM 图;(c) NMC/LLZWO/Li 电池的充放电曲线

Du 等<sup>[10]</sup>利用热压烧结工艺制备了高室温离子电导率、高致密度的  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  固体电解质陶瓷片[图 4(a)]并将其应用于  $\text{LiFePO}_4$  基固态锂电池。图 4(b)表明热压烧结条件下的 LLZTO 陶瓷片呈立方 Garnet 相, 其致密度可达 99.6%, 室温电导率高达  $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ [图 4(c)]。热压烧结无需添加烧结助剂或成型助剂, 由于加热与加压同时进行, 有助于颗粒的接触扩散、流动传质过程的进行, 可有效降低烧结温度、缩短烧结时间, 从而抑制晶粒长大, 有利于获得晶粒细小、致密度高的陶瓷片。因此, 热压烧结是一种制备高致密度、高离子电导率的固体电解质陶瓷片的有效手段。

将具有高离子电导率的陶瓷电解质粉体分散至高分子聚合物中, 形成有机-无机复合固态电解质膜, 有利于实现固态锂电池的轻量化和柔性化。高分子聚合物与陶瓷电解质粉体

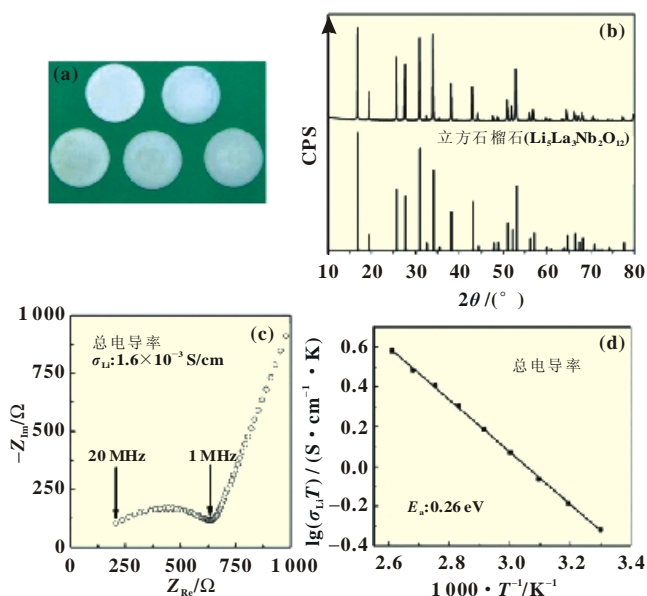


图 4 (a)热压烧结陶瓷片照片;(b)陶瓷片的 XRD 图谱;(c)陶瓷片的室温离子电导率;(d)陶瓷片的 Arrhenius 曲线

界面处的渗流效应显著影响固态电解质膜的离子电导率。

Zhang 等<sup>[11]</sup>将 Ta 掺杂 LLZO (LLZTO) 纳米粉体[图 5(a), (b)]分散至聚氧化乙烯(PEO)中, 构建有机-无机复合电解质膜[图 5(c)]。PEO 与 LLZTO 纳米粉体界面处形成锂离子快速运输的渗流通道, 复合电解质离子电导率室温可达  $2.1 \times 10^{-4}$

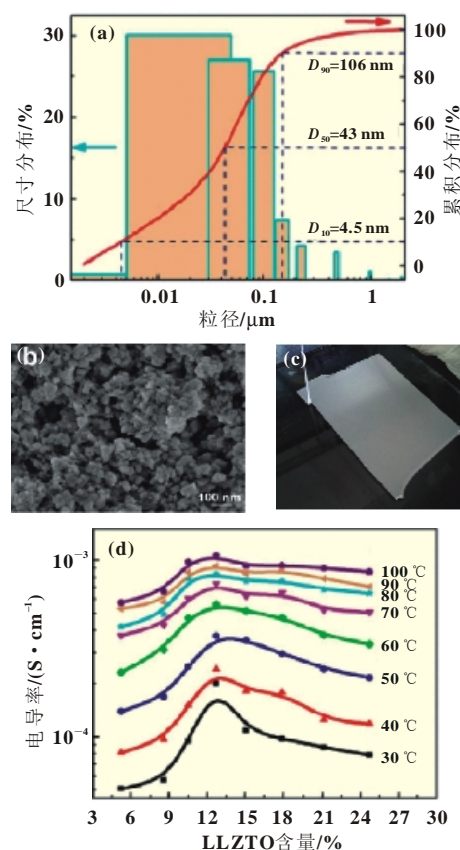


图 5 (a) LLZTO 纳米颗粒的尺寸分布;(b) LLZTO 的表面 SEM 图;(c) 复合电解质膜照片;(d) 不同温度下不同 LLZTO 含量的复合电解质膜的离子电导率



S/cm, 60 °C 时可达  $5.6 \times 10^{-4}$  S/cm [图 5(d)], 且其对金属锂稳定, 电化学窗口可达 4.7 V, 锂离子迁移数为 0.46。与传统 PEO 与锂盐形成的复合电解质相比, 其抑制锂枝晶的能力进一步提升。

进一步研究了 Li 盐的添加对复合电解质膜的电导率及抑制锂枝晶能力的影响(图 6)。研究表明, 含锂盐的 PEO-LLZTO 复合电解质膜的离子电导率高于无锂盐 PEO-LLZTO, 但耐受锂枝晶的能力差。Li/PEO-LLZTO/Li 对称电池可在电流密度为  $3 \text{ mA/cm}^2$  时循环 700 h 而不产生锂枝晶。LLZTO 粉体在 PEO 中均匀分散, 负极与电解质界面电流不均匀性减小, 且无锂盐的 PEO 不能传输锂离子, Li 在高聚物中的聚集现象减小, 从而有效抑制锂枝晶在电解质与负极界面的生长。

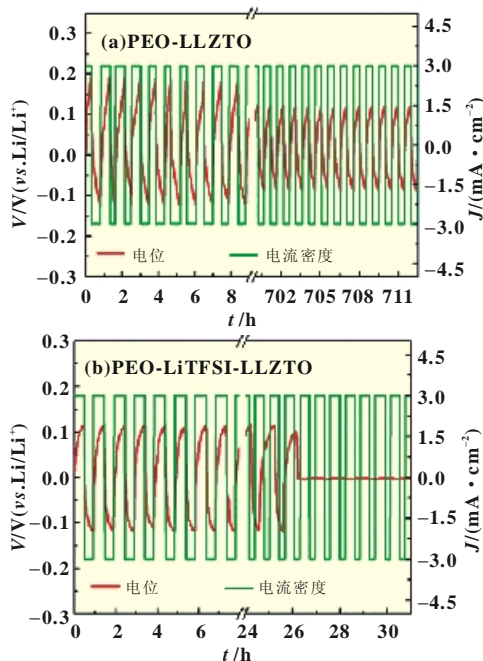


图 6 (a)不添加锂盐和(b)添加锂盐时,复合电解质膜恒电流循环进而构建了基于 PEO-LLZTO 复合固态电解质膜的  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  及  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{Li}$  电池(图 7)。图 7 表明由于复合固态电解质膜的高导电性以及正极材料优异的界面接触,

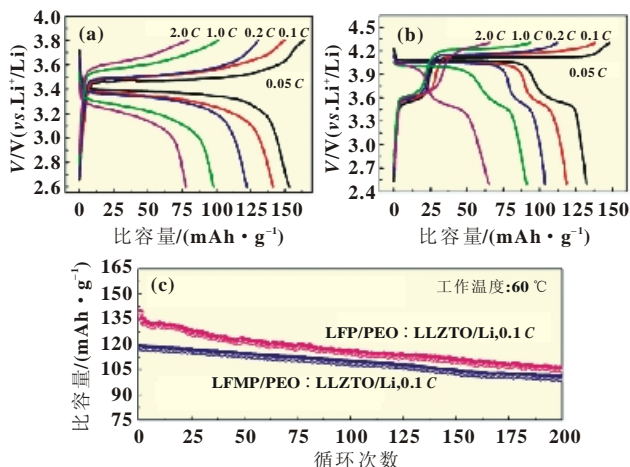


图 7 60 °C 时,基于 PEO-LLZTO 复合固态电解质膜的 (a)  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  及 (b)  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{Li}$  电池的倍率性能; (c)  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  及  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{Li}$  电池的循环性能

$\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  及  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{Li}$  电池具有良好的倍率及循环性能。60 °C, 0.05 C 时,  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  及  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{Li}$  电池的比容量分别为 153.3 和 132.1 mAh/g, 200 次后的循环保持率均可达 90% 以上。

## 2 负极 / 固体电解质界面

金属 Li 具有低电极电势 ( $-3.04 \text{ V vs. NHE}$ ) 和极高的质量比容量 ( $3862 \text{ mAh/g}$ ), 是理想的电池负极材料。在传统锂离子电池中, 若直接使用金属 Li 作为负极材料, 电池在循环过程中金属 Li 会与液态电解质反应而生成固态电解质界面 (solid electrolyte interphase, SEI) 膜; 电流密度分布不均匀会导致锂枝晶产生, 造成金属 Li 的不可逆消耗, 降低库仑效率, 增加界面阻抗; 随着电池不断地充放电, 最终会导致锂枝晶穿透聚合物隔膜, 从而引起电池短路, 引发电池安全问题。

在固态锂电池中, 采用固体电解质作为锂离子传输介质, 其较强的力学性能可在循环过程中有效抑制锂枝晶的生长, 提高电池安全性。但金属 Li 还原性强, 极易使固体电解质中某些高价金属阳离子得电子而被还原, 生成高界面电阻相, 降低化学稳定性。另外, 不同于固液接触, 固体电解质与 Li 金属形成的界面浸润性差, 固固接触会显著提高界面阻抗。因此, 采用合适的手段对 Li 金属和固体电解质形成的固固界面进行修饰, 有利于改善固态锂电池的电化学性能。

Zhao 等<sup>[12]</sup>采用磁控溅射对 LLZTO 陶瓷片表面进行 Au、Nb 和 Si 薄膜修饰, 改善其与 Li 金属的润湿性, 从而降低界面电阻、抑制锂枝晶生长。研究表明, 循环前, 采用 Au、Nb 和 Si 薄膜修饰可将 Li 金属与 LLZTO 的接触电阻由  $1960 \Omega/\text{cm}^2$  分别降低至 32、14 和  $5 \Omega/\text{cm}^2$ 。Li/Au/LLZTO/Au/Li 对称电池在循环过程中, Au 薄膜修饰层在与 Li 金属界面处形成 Li-Au 合金, 该合金无法承受循环过程中巨大的体积变化而逐渐从陶瓷片上剥落, 该电池只能循环 0.67 h。在 Li/Nb/LLZTO/Nb/Li 对称电池循环过程中, 由于界面处 Li-Nb-O 相的生成, 界面电阻逐渐增加, 电池可循环 50 h。在 Li/Si/LLZTO/Si/Li 对称电池循环过程中, 稳定的 Si-LLZTO 界面可保持良好的电接触和导电性, 该电池循环时长可达 120 h。因此, 在 Li 金属和固体电解质界面处引入适当厚度的缓冲层, 可显著改善固固界面接触、抑制锂枝晶生长、缓冲电池循环过程中材料的体积变化以及保持良好的电接触。

Peng 等<sup>[13]</sup>采用电化学还原法制备了可转移的网状纳米 LiF 层改善电解质与 Li 金属界面, 可有效抑制充放电过程中的副反应。LiF 层易于剥离并可移植于各种锂电池, 锂离子易于穿过该界面沉积于 Li 负极, 可起到改善界面接触、抑制副反应、提高循环稳定性的作用。LiF 层可使 Cu-Li 电池稳定工作 300 次, 并保持 98% 的库仑效率。将 LiF 层应用于  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  电池体系中, 电池可稳定循环 1000 次[图 8(a)], 且循环后 Li 金属表面仍然具有金属光泽[图 8(b)]。LiF 优异的离子传输特性可保证锂离子顺利通过, 其引入可有效减少 Li 金属与电解质的副反应、缓解体积变化, 具有稳定 Li 金属 / 电解质界面的作用。

除 Li 金属负极外, 硅负极也具有极高的理论比容量

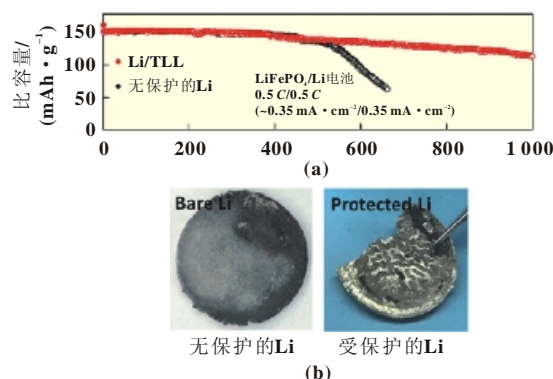


图8 (a)有无 LiF 层对  $\text{LiFePO}_4\text{-Li}$  电池循环性能的影响;  
(b)  $\text{LiFePO}_4\text{-Li}$  电池循环后,有无 LiF 层保护的 Li 片的照片

(4 200 mAh/g), 可作为理想的负极材料。Chen 等<sup>[14]</sup>采用磁控溅射技术在 LLZTO 陶瓷片表面沉积 Si 负极, 探究了不同厚度 Si 负极与 Garnet 型 LLZTO 电解质的界面特性。图 9 为不同厚度的 Si 负极与 LLZTO 的界面接触示意图。当 Si 厚度小于 180 nm 时, 可与 LLZTO 保持紧密接触。基于 Si 负极的 Li/LLZTO/Si 电池具有优异的循环性能, 循环 100 次后, 可保持初始比容量的 85%。当 Si 厚度增加至 300 nm 时, Si 与 LLZTO 的界面接触稍有恶化, Li/LLZTO/Si 电池在循环 100 次后, 可保持初始比容量的 77%。当 Si 厚度继续增加至 900 nm 时, 界面处急剧的体积变化导致 Si 与 LLZTO 界面显著恶化, Li/LLZTO/Si 电池循环性大幅下降。采用 180 nm 厚度的 Si 负极, 进一步构筑了  $\text{LiFePO}_4\text{/LLZTO/Si}$  固态电池, 室温下该电池比容量可达 120 mAh/g, 并可保持优异的循环稳定性。因此, 在基于 LLZTO 电解质的固态锂电池中, 适当厚度的 Si 不仅可用作缓冲层改善 Li 金属与 LLZTO 的界面接触, 也可直接作为固态锂电池的负极材料。

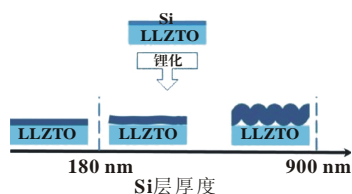


图9 不同厚度的 Si 与 LLZTO 的界面接触示意图

### 3 正极内部界面及其与固体电解质界面

固态锂电池中固体电解质的使用导致电极与电解质之间的界面由固液界面转变为固固界面。由于固体电解质无润湿性, 因此固固界面具有更高的接触电阻。某些正极材料在循环过程中, 容易发生过渡金属元素的析出, 降低电池的循环稳定性。同时, 电极在充放电过程中由于体积变化而导致的界面应力会增加电极的局部畸变, 使电荷转移电阻增加。因此, 如何有效抑制元素互扩散以及电极在充放电过程中的体积变化, 是降低界面电阻, 提高固态锂电池循环性能和倍率性能的关键。通过在正极内部构筑离子、电子复合导电通道及在正极 / 固体电解质界面处引入缓冲层等, 可改善正极 / 固体电解质界面, 有利于降低界面电阻、缓解体积变化等。

Du 等<sup>[10]</sup>通过在正极材料中引入 Li 盐, 构筑了离子和电子复合导电网络, 改善正极内部界面, 进而制备了基于复合正极

和 LLZTO 陶瓷片的全固态锂电池。在该固态锂电池中, 复合电极是由活性物质  $\text{LiFePO}_4$ 、LiTFSI、科琴黑 (KB) 和粘结剂 PVDF 组成。其中, LiTFSI 提供锂离子传输通道, 而 KB 作为导电剂可促进电子的传输。图 10 为基于不同 LiTFSI 含量的复合正极所构成的固态锂电池的阻抗谱。可以看出, 复合正极中 LiTFSI 的引入明显降低了电池总阻抗, 这是由于 LiTFSI 在复合正极中构成离子导电网络, 增强锂离子传输。

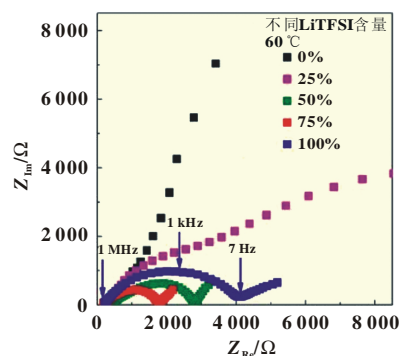


图10 基于不同 LiTFSI 含量的复合正极所构成的  
固态锂电池的阻抗谱

图 11(a) 为 0.05 C 和 60 °C 时, LFP:KB:PVdF:LiTFSI/LLZTO/Li 电池的恒电流充放电曲线。可以看出, 充放电过程中极化极小, 首次比容量可达 150 mAh/g。图 11(b) 为电池的库仑效率

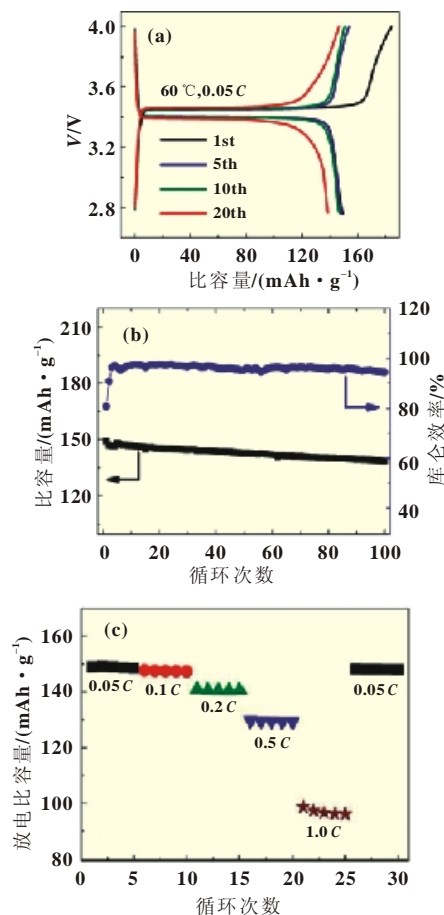


图11 (a) 0.05 C, 60 °C 时, LFP:KB:PVdF:LiTFSI/LLZTO/Li 电池的恒电流充放电曲线; (b) 循环过程中库仑效率和放电比容量的变化; (c) 倍率性能

率和放电比容量随循环次数的变化。其中,循环 100 圈后仍可保持 93% 的初始比容量,首圈库仑效率为 80%,之后可达 95%。由图 11(c)可以看出,固态电池倍率性能优异。通过引入固体电解质和导电剂,可构筑复合正极中的电子、离子复合导电网络,优化正极内部界面,提高固态锂电池的电化学性能。

Du 等<sup>[15]</sup>系统研究了不同导电剂对  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  基复合正极的影响规律,并进一步构筑了  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{LLZTO}/\text{Li}$  的全固态锂电池。如图 12 所示,与科琴黑和超导炭黑相比,使用气相生长碳纤维(vapor grown carbon fiber, VGCF)时,固态电池表现出更优异的循环性能。这是因为充电到高电压时,VGCF 比另外两种导电剂引起的副反应更少,从而减少了能增加电池内阻的碳酸盐类副产物的形成。因此,电子导电剂的稳定性对固态锂电池的循环性能有重要影响。

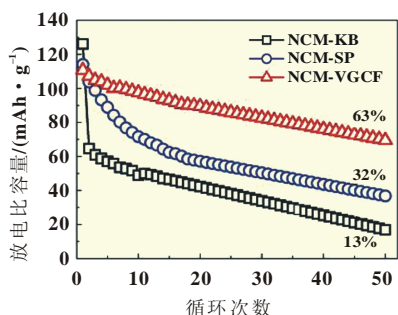


图 12 基于不同种类导电碳的固态锂电池的循环性能

为了降低  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) 正极与 LLZO 固体电解质界面的高阻抗, Han 等<sup>[16]</sup>引入助剂  $\text{Li}_{2.3-x}\text{C}_{0.7+x}\text{B}_{0.3-x}\text{O}_3$ , 采用高温烧结, 使得 LCO 与 LLZO 形成良好的界面接触, 如图 13 (a) 所示。LLZO 和 LCO 粉末表面以及 LLZO 固体电解质表面均有自发形成的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 高温烧结过程中,  $\text{Li}_{2.3-x}\text{C}_{0.7+x}\text{B}_{0.3-x}\text{O}_3$  与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  反应, 形成 LCBO 的离子导电基体, 复合正极中形成 LLZO/LCO 的稳定界面, 复合正极与 LLZO 固体电解质界面接触紧密, 有利于降低界面阻抗, 增强锂离子传输能力。图 13(b) 为基于复合正极的全固态锂电池 LCO/LLZO/Li 的循环性能。可以看出, 室温下固态锂电池循环 100 次, 仍表现出优异的循环

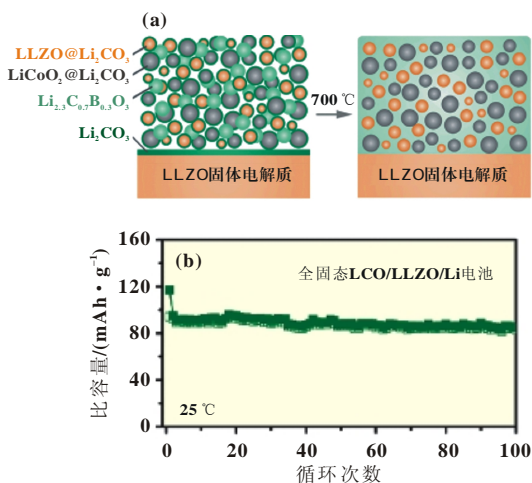
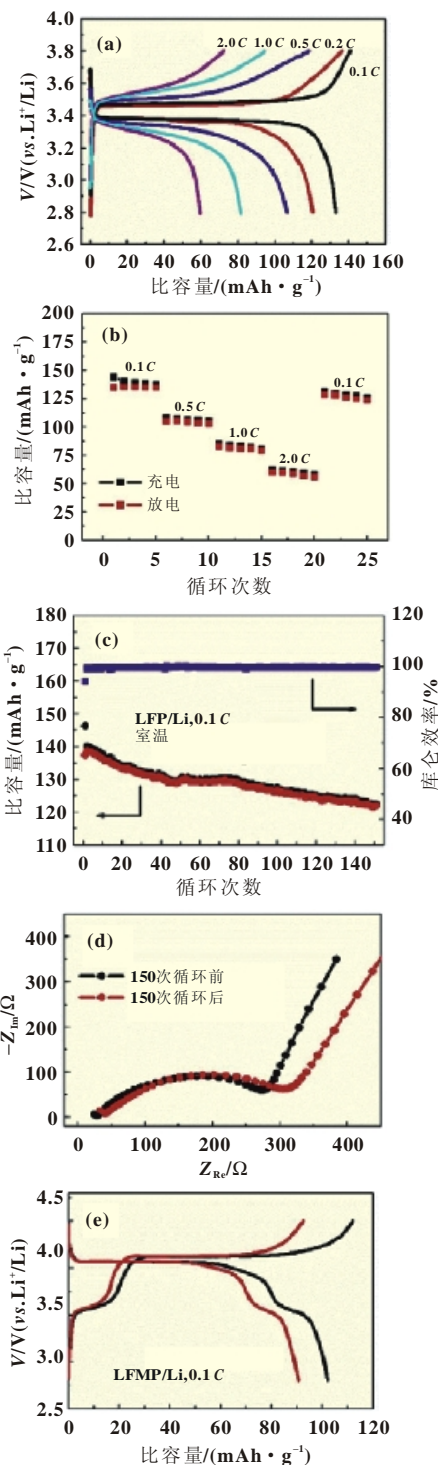


图 13 (a) LCO 正极和 LLZO 固体电解质界面调控示意图;  
(b) LCO/LLZO/Li 全固态锂电池的循环性能

稳定性。

Huo 等<sup>[17]</sup>为了改善固态电解质膜与正极的界面接触, 系统研究了离子液体润湿对基于 PEO-LLZTO 复合固态电解质膜的  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  及  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{Li}$  电池性能的影响规律 (图 14)。结果表明, 不同于正极和固态电解质膜直接接触时, 电池只能在 60 °C 表现出优异的倍率和循环性能<sup>[11]</sup>, 采用离子液体对正极和固态电解质膜进行界面润湿的电池在室温即可表现出优异的倍率和循环性能。利用离子液体润湿有利于优化电极和固态电解质界面, 增加电极与电解质接触, 减小界面电阻, 提升电池整体性能。





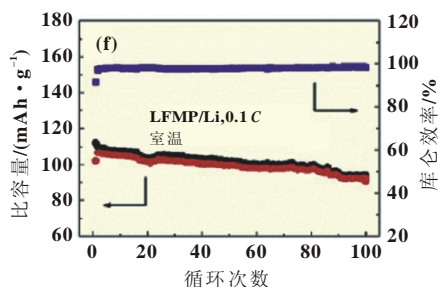


图 14 (a) LFP/Li 电池不同倍率下的恒电流充放电曲线;(b) LFP/Li 电池不同倍率下的比容量;(c) 0.1 C 时,室温下 LFP/Li 电池的循环性能;(b) 第 1 次和 150 次循环后,LFP/Li 电池的阻抗谱;(e) 第 1 次和 100 次循环后,LFMP/Li 电池的恒电流充放电曲线;(f) 0.1 C 时,室温下 LFMP/Li 电池的循环性能

## 4 结束语

本文介绍了本研究团队在基于 LLZO 电解质的固态锂电池中电解质内部界面、负极/固体电解质界面和正极内部界面及其与固体电解质界面问题的研究进展,阐述各种界面调控对电池电化学性能的影响规律。固体电解质高的机械强度和宽的温度适应范围是解决现有锂电池能量密度和安全性问题的关键所在。

目前针对固体电解质的研究主要集中在陶瓷片和有机-无机复合电解质膜的研究。基于陶瓷片的固态锂电池适合做消费类电子产品供电电源,应满足以下条件:(1)陶瓷片室温电导率应高于  $10^{-3}$  S/cm,厚度应小于 500  $\mu\text{m}$ ;(2) Li 金属负极与 LLZO 陶瓷片应形成离子导电中间层,以促进 Li 离子在界面处的传输;(3)复合正极内部应形成电子和离子复合导电网络;(4)正极与 LLZO 陶瓷片之间应具有更小的界面阻抗,在循环过程中应维持优异的离子电导率。基于有机-无机复合电解质膜的固态锂电池适合做动力汽车供电电源,应满足以下条件:(1)电解质膜电导率应高于  $10^{-4}$  S/cm,厚度应小于 50  $\mu\text{m}$ ;(2) Li 金属负极与电解质膜形成的界面应具有离子导电特性,而正极与电解质膜形成的界面应同时具有离子和电子导电特性;(3)电解质膜中的高分子基体应耐 5 V 以上的高电压。

通过掺杂、优化烧结条件等,合成高纯度固体电解质陶瓷片,优化固体电解质内部界面,可提高其离子电导率。自支撑有机-无机复合膜兼具有机物良好的柔性和无机物高的机械强度,但是由于聚合物基体的电导率低,且低温环境下易结晶,其室温电导率较低;选取匹配的聚合物、构建离子快速渗流通道,可开发高离子电导率的有机-无机复合电解质膜。另外,如何通过适当的手段解决固态锂电池中的各种界面问题,降低界面电阻,优化电池电化学性能,是未来固态锂电池领域面临的共同挑战。

## 参考文献:

- [1] WANG J, ZHANG L, YU L, et al. A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications[J]. Nat Commun, 2014, 5: 4921.
- [2] CONG S, TIAN Y, LI Q, et al. Single-crystalline tungsten oxide quantum dots for fast pseudocapacitor and electrochromic applica-

tions[J]. Adv Mater, 2014, 26(25): 4260-4267.

- [3] CHENG G, XU J, DONG C, et al. Anodization driven synthesis of nickel oxalate nanostructures with excellent performance for asymmetric supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2014, 2 (41): 17307-17313.
- [4] LI M, LU J, CHEN Z, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(33): 1800561.
- [5] BACHMAN J, MUY S, GRIMAUD A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: Mechanisms and properties governing ion conduction[J]. Chem Rev, 2016, 116 (1): 140-162.
- [6] TAO X, LIU Y, LIU W, et al. Solid-state lithium-sulfur batteries operated at 37 degrees C with composites of nanostructured  $\text{Li}_7\text{La}_5\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ /carbon foam and polymer[J]. Nano Lett, 2017, 17(5): 2967-2972.
- [7] WANG L, ZHANG X, WANG T, et al. Ameliorating the interfacial problems of cathode and solid-state electrolytes by interface modification of functional polymers[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8 (24): 1801528.
- [8] LI Y, WANG Z, LI C, et al. Densification and ionic-conduction improvement of lithium garnet solid electrolytes by flowing oxygen sintering[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 642-646.
- [9] LI Y, WANG Z, CAO Y, et al. W-doped  $\text{Li}_7\text{La}_5\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ceramic electrolytes for solid state Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 180: 37-42.
- [10] DU F, ZHAO N, LI Y, et al. All solid state lithium batteries based on lamellar garnet-type ceramic electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2015, 300: 24-28.
- [11] ZHANG J, ZHAO N, ZHANG M, et al. Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: Dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide[J]. Nano Energy, 2016, 28: 447-454.
- [12] ZHAO N, FANG R, HE M, et al. Cycle stability of lithium/garnet/lithium cells with different intermediate layers[J]. Rare Metals, 2018, 37 (6): 473-479.
- [13] PENG Z, ZHAO N, ZHANG Z, et al. Stabilizing Li/electrolyte interface with a transplantable protective layer based on nanoscale LiF domains[J]. Nano Energy, 2017, 39: 662-672.
- [14] CHEN C, LI Q, LI Y, et al. Sustainable interfaces between Si anodes and garnet electrolytes for room-temperature solid-state batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10 (2): 2185-2190.
- [15] DU F M, ZHAO N, FANG R, et al. Influence of electronic conducting additives on cycle performance of garnet-based solid lithium batteries[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(4): 462-468.
- [16] HAN F D, YUE J, CHEN C, et al. Interphase engineering enabled all-ceramic lithium battery[J]. Joule, 2018, 2 (3): 497-508.
- [17] HUO H, ZHAO N, SUN J, et al. Composite electrolytes of polyethylene oxides/garnets interfacially wetted by ionic liquid for room-temperature solid-state lithium battery[J]. Journal of Power Sources, 2017, 372: 1-7.