

上海硅酸盐所陶瓷基锂氟转换固态电池研究取得进展

锂金属负极理论容量高、电极电势低。与传统锂离子电池相比，锂金属电池的能量密度更高，正极材料的选择更广泛，既可以与传统的含锂聚阴离子框架和层状氧化物材料匹配，也可以与新兴的具有更高理论能量密度的无锂氟化物材料配合。一般的锂金属电池以电解液为锂离子传输的介质，主要成分是锂盐和有机溶剂，但由于液态介质副反应多和有机物的易燃性，这一类电池存在一定安全隐患。以固态电解质取代电解液作为锂离子传输导体，可以提高电池的安全性和稳定性，并扩大锂金属电池应用的温度范围。其中陶瓷石榴石型（Garnet-type）固态电解质是很好的选择，近年来出现的掺杂

锂镧锆氧($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

，LLZO)固态电解质具有室温离子电导率高、合成工艺简单、电化学稳定窗口宽、无氧化还原活性元素等优点，是陶瓷基固态电解质的主要候选。然而，LLZO固态电解质面临着空气不稳定、表面易钝化、与锂金属界面接触差等问题，导致在电解质/锂负极界面处的阻抗很大，阻碍了锂离子的界面传输，同时有限的界面接触易引起锂离子的不均匀沉积，导致锂枝晶的生长，影响电池的使用寿命。因此，LLZO固态电解质/锂金属负极界面的钝化消除或亲锂改善是一个亟需解决的问题。

近期，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟团队在陶瓷基固态电池的界面改性及其锂氟转换反应激活方面取得系列进展。

该团队提出“共晶合金（eutectic alloy）诱导固固对流”模式改性LLZO/Li界面的思路，实现了固固界面在电化学过程中的高度愈合，在此基础上，成功驱动了转换反应型三氟化铁（ FeF_3 ）正极在陶瓷基固态电池体系中的高可逆循环。钠元素与锂元素属于同一主族，化学性质相似，并且金属钠质地较软，易于操作，锂-钠共晶合金可以与LLZO形成良好的界面接触。从锂-钠二元相图可以看出，锂和钠几乎可以以任意计量比形成共晶合金，因此无需特意调控锂-钠比例，较文献报道的其他合金改性方法更加简易灵活。由于钠和锂晶域的浓度梯度不同，两者之间易发生固-固对流，可使电解质/负极界面始终保持较稳定的均质合金状态，进而保持紧密的合金-

陶瓷界面接触。共晶合金改性后的对称电池可以稳定循环3500小时以上，界面电阻和过电势在60 时只有18.98

$\cdot \text{cm}^2$ 和10.8mV。优异的界面耐久性促进了Li-Na/LLZO/ FeF_3

固态电池的成功运行，其表现出良好的循环和倍率性能，在60 下的100、150、200、300、400和500

$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下分别能释放出507.3、422.0、383.4、350.6、297.6和275.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量，在500

$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的容量依然超过传统 LiFePO_4 的理论容量（175

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$

），展现出转换型 FeF_3 正极材料的优势，也为陶瓷基锂氟转换固态电池的未来应用提供了可能。相关成果发表于ACS Energy Letters。

该团队提出“烛焰（candle soot）烧烤陶瓷”模式改性LLZO/Li界面的策略，显著剪薄了陶瓷表面的钝化层，实现了“转换型”锂氟化物固态电池的超长可逆循环。LLZO在与空气接触后，易与空气中的水和二氧化碳反应，在表面形成包含 LiOH 和 Li_2CO_3

的钝化层，这一钝化层严重影响了Li与LLZO的接触，阻断了界面处的锂离子传输通道，导致电池的界面阻抗过大，电池性能严重受限。因此，钝化层的去除是目前LLZO/Li界面改性研究的重要方向之一。在此背景下，该团队提出一种简易的蜡烛火焰气相沉积手段，

在蜡烛燃烧产生的高温环境下，LLZO表面的 Li_2CO_3

钝化层可以被表面沉积的蜡烛煤烟还原，具有多晶石墨化结构的煤烟炭黑层在锂化后可生成 LiC_6 晶域，具有离子/电子混合导电性，有利

于锂离子流在界面中间层的高通量传输。

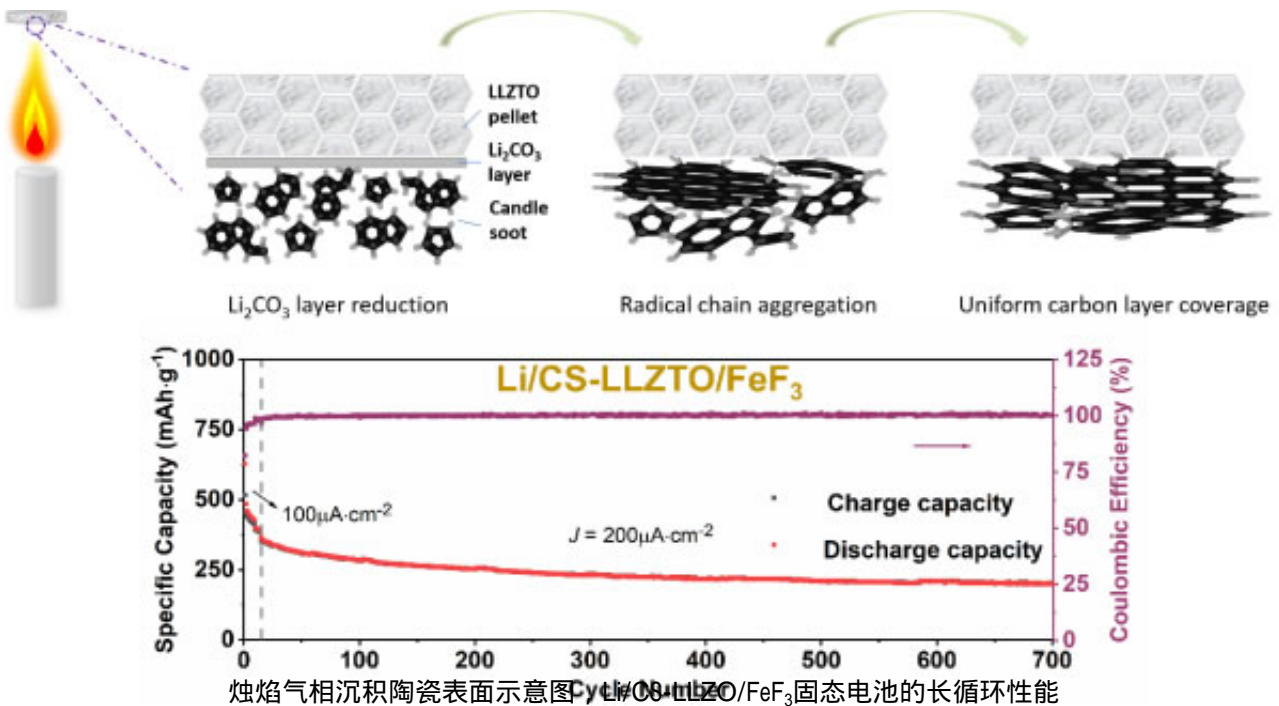
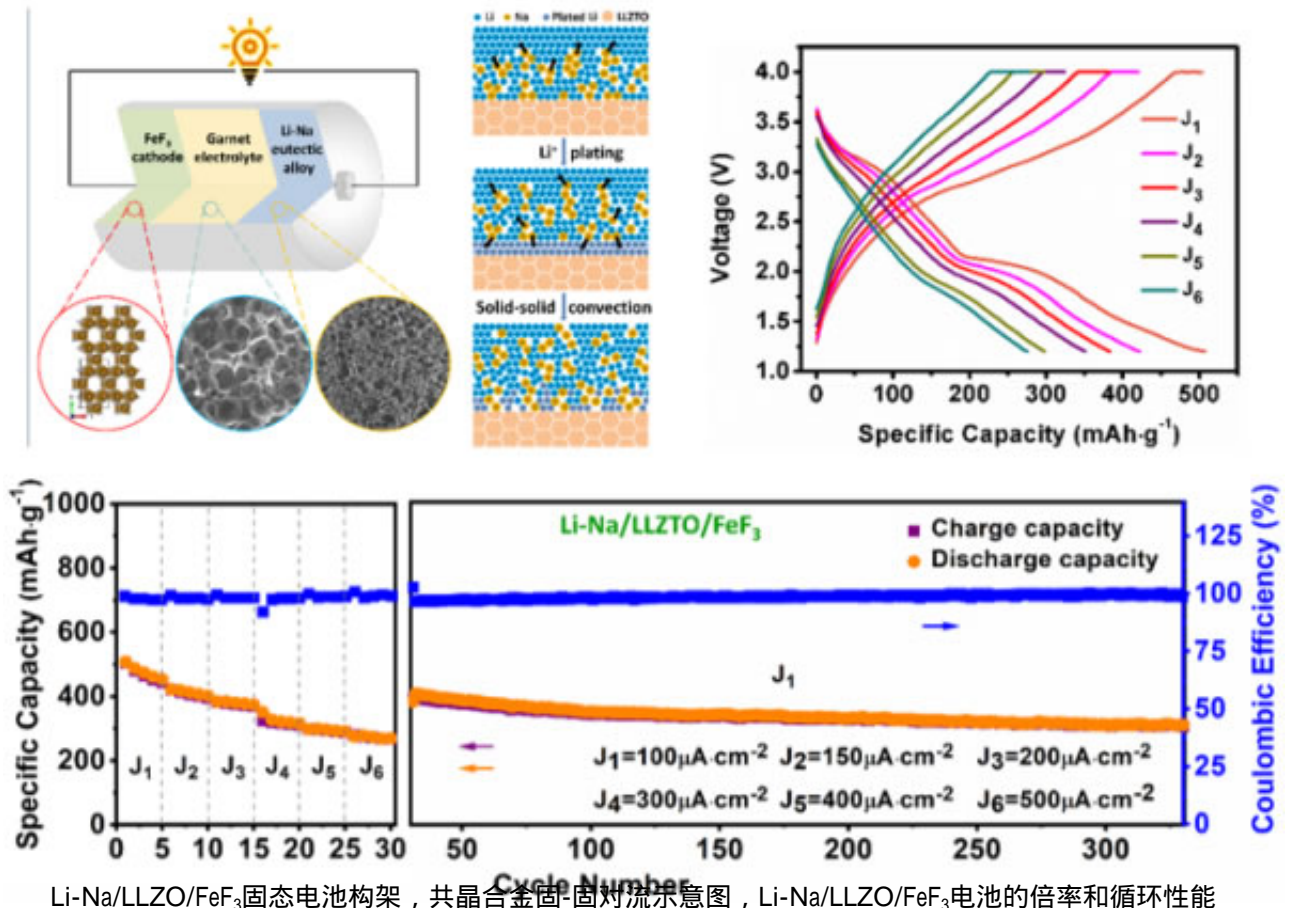
这种界面改性后的Li/CS-LLZO/ FeF_3 固态电池表现出优异的长循环和倍率性能，其初始可逆容量可达500

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，循环寿命长达至少1500圈，在200 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下循环700圈后的可逆容量依然维持在201.0

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。陶瓷基固态Li- FeF_3 电池的循环性能甚至可超过文献报道的液态Li- FeF_3 体系。相关成果发表于ACS Applied Materials & Interfaces。

固态电池构架可以对正极端转换反应产物产生更好的界面限域效果，并能有效抑制活性物质在电解质中的溶解。此外，锂化的负极端界面夹层具有优异的混合导电性和界面润湿性，能有效抑制锂金属枝晶的生长。这些保证了陶瓷基锂氟转换固态电池的长循环性能，陶瓷基固态电解质拓展了氟基电池的未来发展方向。

相关成果的第一作者均为上海硅酸盐所在读博士生张阳。研究得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、企业合作研发等项目的资助和支持。



原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/159815.html>