



聚合物固态电解质-高电压正极界面稳定性研究进展

廖睿熹, 沈之川, 谢文浩, 钟嘉炜, 施志聪*

广东工业大学材料与能源学院电池研究所, 广州 510006

*通讯作者, E-mail: zhicong@gdut.edu.cn

收稿日期: 2021-04-22; 接受日期: 2021-06-10; 网络版发表日期: 2021-06-15

国家自然科学基金 (编号: 21673051), 广东省科技厅对外合作 (编号: 2019A050510043) 和珠海市科技创新局产学研合作 (编号: ZH22017001200059PWC) 资助项目

摘要 聚合物固态电解质相比于液态电解质表现出更良好的热稳定性, 并且对比无机固态电解质具有机械性能好、耐候性好和易加工成型等特点, 因此在下一代高能量密度储能装置中极具应用潜能. 然而, 固态电解质与正负极材料之间的界面稳定性问题阻碍了其实际应用. 本文总结了锂离子聚合物固态电解质的关键特性, 讨论了聚合物固态电解质与高电压正极的普遍界面问题, 包括界面接触不良与界面不稳定问题. 分析了导致高电压富镍氧化物正极材料与聚合物固态电解质严重界面问题的主要因素, 针对相关因素总结了缓解界面问题的有效策略, 并展望了未来聚合物固态电解质与富镍层状氧化物的界面性能提升的研究方向, 为基于聚合物固态电解质与高电压正极材料固态锂电池的研究提供参考.

关键词 聚合物固态电解质, 高电压正极材料, 富镍正极材料, 界面稳定性, 界面接触

1 引言

电动汽车以及便携式电子设备等产品的发展对新一代储能装置的安全性能和能量密度提出了更高的要求. 提高商业化储能装置能量密度的一种有效策略是开发出兼具高能量密度和低成本特点的正极材料^[1]. 然而, 在采用液态电解质的锂电池体系中, 高能量密度的正极材料往往伴随着热稳定性差和热失控等问题, 难以满足电池运行过程中的安全性需求^[2]. 相比液态电解质, 固态电解质具有良好的热稳定性、电化学稳定性和可抗衡高能量密度正极材料体积形变的机械性

能, 展现出对高能量密度正极材料的高适配性. 因此, 上述特点赋予了全固态锂电池长循环寿命、高能量密度、高安全性和体积轻便等特点, 有望成为突破当前能源瓶颈的高新技术之一, 近年来, 该技术得到了研究者的广泛关注^[3,4].

固态电解质有两种主要类型: 无机固态电解质和聚合物固态电解质. 无机固态电解质具有优异的离子电导率、良好的热稳定性以及不燃性, 然而, 其刚性较大和环境稳定性差等缺点带来了显著的界面接触性差、界面阻抗大和界面相容性低等问题^[5~7]. 相比之下, 聚合物固态电解质由于柔韧性好、易加工、耐候

引用格式: Liao R, Shen Z, Xie W, Zhong J, Shi Z. Research progress of solid polymer electrolyte/high voltage cathode interphase stability. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 38–51, doi: 10.1360/SSC-2021-0101

性好等特点, 能够在一定程度上缓解上述的界面问题^[8,9]. 但在另外一方面, 由于聚合物固态电解质自身的离子传输机制和狭窄的电化学稳定窗口, 使得聚合物固态电解质在高能量密度固态锂电池中的应用面临着室温离子电导率低以及界面处聚合物降解等挑战^[9,10]. 在离子电导率的提升策略上, 常见的有效方法是在聚合物固态电解质中引入无机填料. Wang等人^[11]将 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)无机填料引入聚环氧乙烷(PEO)基聚合物固态电解质体系, 同时借助冰模板法构筑垂直排列的LAGP纳米颗粒结构, 大幅提升了离子电导率, 其室温电导率为 $1.67 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 在 60°C 条件下电导率可达 $1.11 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. 然而, 由于聚合物固态电解质与电极间的高阻抗界面的存在, 最大化离子电导率所带来的正面效果往往受到抵消, 导致电池整体的内阻仍居高不下. 因此, 越来越多的研究者认为, 聚合物固态电解质与正极间界面问题的改善将成为电池性能提升的关键^[12].

层状氧化物正极材料如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM)等正极材料在容量、能量密度和循环性能等方面具有良好的综合表现, 然而它们大多难以满足高安全性能以及低成本的要求. 特别是富镍NCM, 其具有高容量和高电压的显著优点, 是高

能量密度锂电池的理想正极材料^[13]. 但是, 富镍NCM的结构稳定性差、热稳定性差以及表面反应性高的缺陷, 将导致其与聚合物固态电解质之间的界面产生持续的接触演变、界面副反应等问题^[14-17].

本文将概述聚合物固态电解质的关键特性, 讨论聚合物固态电解质-高电压正极界面存在的主要问题以及聚合物固态电解质-富镍层状氧化物界面问题的主要成因, 并总结聚合物固态电解质/富镍 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 界面的改善方法, 为高能量密度固态锂电池的研究提供参考(图1).

2 聚合物固态电解质的关键特性

2.1 离子电导率

研究者认为, 在聚合物固态电解质体系中, 聚合物链段运动是锂离子传导的关键, 当环境温度高于聚合物分子链的玻璃化转变温度时, 聚合物固态电解质中形成的无定形区域, 可作为离子传导的主体区域. 聚合物链的局部链段运动产生的自由体积可供锂离子自由迁移. 在外加电场作用下, 锂离子通过这些自由体积从一个配位点跃迁到另一个配位点, 或者在分子链之间发生转移^[18]. 锂离子在聚合物固态电解质中的传导

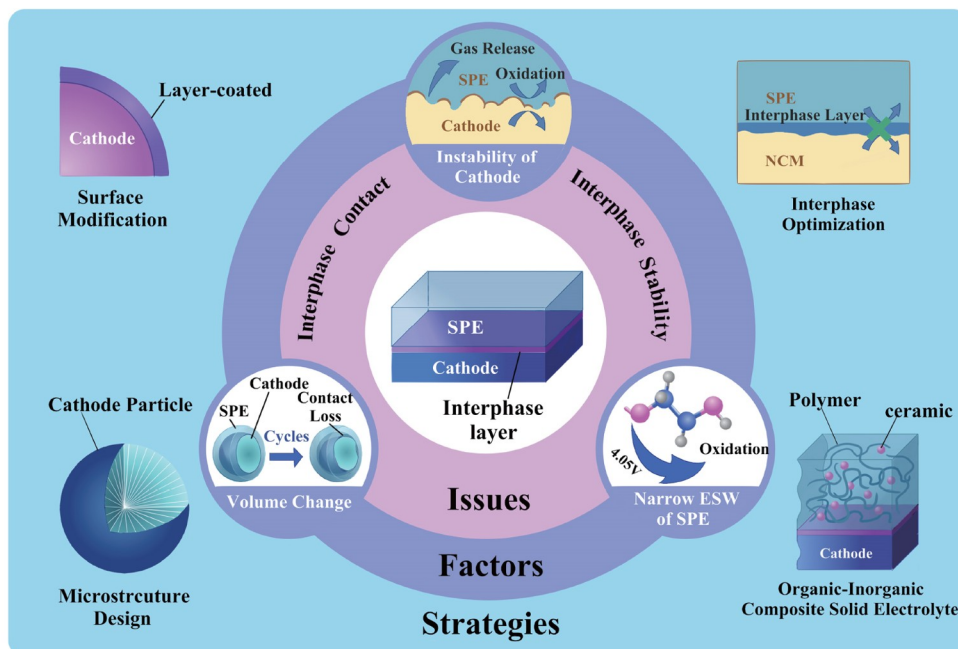


图1 正极材料/聚合物固态电解质界面的问题、产生问题的原因以及改善界面问题的有效策略 (网络版彩图)

Figure 1 Interphase issues between cathodes and solid polymer electrolytes, interphase problems and the effective strategies (color online).

过程如图2a所示.该体系的离子电导率变化规律通常遵循Arrhenius和Vogel–Tamman–Fulcher (VTF)两种传导机制以及二者的协同机制^[19].

VTF方程(公式(1))是以自由体积和构型熵准热力学模型为基础发展起来的, 可用于描述无定形玻璃态聚合物中的锂离子扩散行为. 其中 σ_0 为指数前因子, 与电荷载流子的数目相关, B 为电导率伪活化能, T_0 为平衡玻璃化转变温度, 通常比实际玻璃化转变温度低10~50 K^[20]. 遵循VTF方程行为的电导率 σ 与温度的倒数 $1/T$ 通常呈现出非线性的关系. 这表明该传导机制, 涉及离子的跃迁运动、聚合物链的弛豫或错位以及聚合物分子链的链段运动. σ 与 $1/T$ 之间呈现的线性Arrhenius变化则表明, 在跃迁机制的主导下, 锂离子实现了其与聚合物链解耦并沿分子链传输的目的. Arrhenius方程由公式(2)表示, 其中 E_a 为活化能, 可由 $\log\sigma_0$ 与 $1/T$ 图通过线性最小二乘拟合计算得到^[21].

$$\sigma = \sigma_0 T^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right) \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

目前, 大部分聚合物固态电解质是多离子导体, 锂离子和阴离子均可在聚合物基体中传导. 锂离子通常与聚合物分子链中的极性基团紧密配位, 导致阴离子的流动性高于锂离子, 因此, 大多数聚合物固态电解质的锂离子迁移率较低, 离子电导率远未达到 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的要求, 其实际应用受到严重阻碍. 基于此, 研究者在聚合物固态电解质中引入了无机填料以获得有机–无机复合固态电解质, 使得体系在保持聚合物的柔性以达到较好界面接触性的同时, 聚合物固态电解质的离子电导率也得到提升^[22].

根据填料的形态类型, 填料可分为零维、一维、二维和三维填料. 其中零维、一维、二维是指填料分别在三维、二维和一维方向上达到纳米尺度, 三维填料则是以零维、一维和二维填料为基本单元构成的多孔填料. 表1展示了四种填料在降低聚合物结晶度、形成界面渗透通道、形成填料渗透通道和机械强度增强

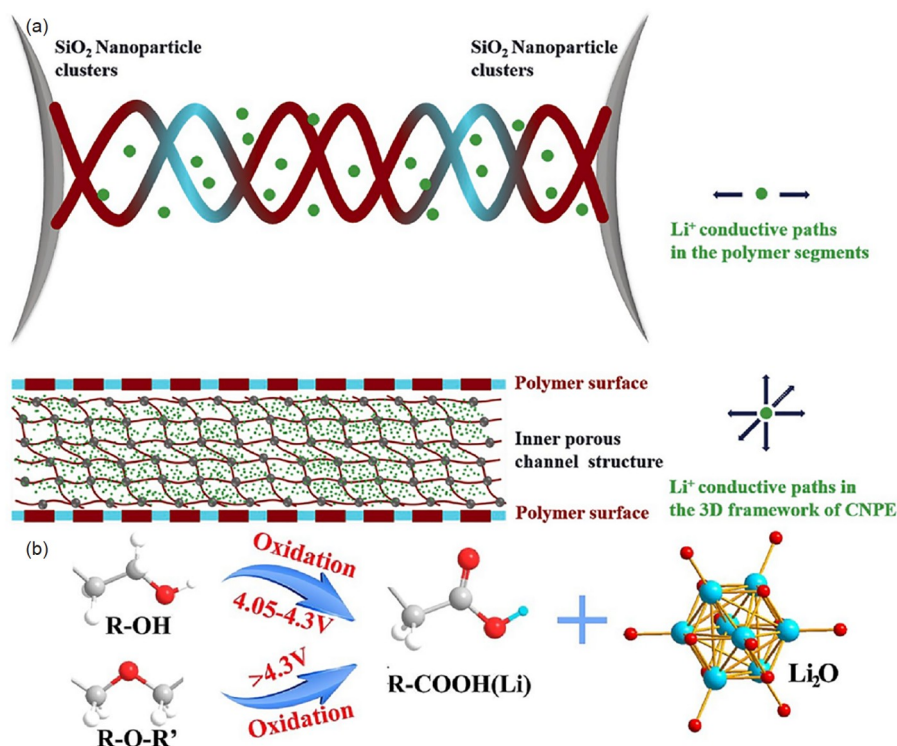


图2 聚合物固态电解质. (a)聚合物链传输锂离子的示意图^[34]; (b)末端基团对聚合物固态电解质电化学稳定性的影响^[31] (网络版彩图)

Figure 2 Solid polymer electrolytes. (a) Schematic of Li-ion transferring in solid polymer segments^[34]; (b) effect of the end groups on the electrochemical stability of solid polymer electrolytes^[31] (color online).

表 1 零维、一维、二维、三维填料分别在降低聚合物结晶度、形成界面渗透通道、形成填料渗透通道和提高机械强度方面的效果对比(“1”为效果最弱, “4”为效果最佳)^[22]

Table 1 Ranking of 0D, 1D, 2D, 3D fillers in terms of suppressing polymer crystallinity, forming interphase percolation channels, forming filler percolation channels, and enhancing mechanical strength (1: worst, 4: best) ^[22]

	Suppression of crystallinity	Formation of interphase percolation channels	Formation of filler percolation channels	Enhancement of mechanical strength
0D fillers	4	1	1	1
1D fillers	3	2	2	2
2D fillers	2	3	3	3
3D fillers	1	4	4	4

方面的不同效果. 从表1中可看出, 三维填料虽然在降低聚合物结晶度方面的效果最弱, 但是在形成界面与填料渗透通道, 以及机械强度增强方面的效果显著, 考虑到锂离子在界面渗透通道和填充物渗透通道中的传输速度较快, 三维填料对离子电导率的提升效果可能在四种填料中是最佳的^[22-26]. Bae等人^[27]将聚环氧乙烷基聚合物固态电解质(PEO)和LiTFSI填充进纳米水凝胶三维石榴石骨架的孔隙, 制备了聚合物复合固态电解质, 该体系中的纳米填料重量比高达62 wt.%. 三维石榴石骨架的连续性结构使其在聚合物固态电解质中形成了良好的渗透效应, 由此提供了一个长程有序的锂离子传导路径, 在25℃条件下, 该体系的电导率可提高至 $8.52 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 在60℃下的电导率为 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 其机械柔韧性也得到有效增强.

2.2 电化学稳定窗口

电化学稳定窗口(ESW)是衡量固态电解质电化学性能的重要标准之一, 其表示电解质不发生电化学分解反应的电压范围, 其一般使用线性扫描伏安法(LSV)进行测定^[28]. Chen等人^[29]基于聚合物固态电解质基体, 运用高通量密度泛函理论(DFT)计算方法和经典分子动力学(MD)模拟建立了一种预测电化学稳定窗口的计算模型. 并通过此模型预估了PE、PEO、PPO和PVDF等十种模型聚合物的电化学稳定性窗口, 预测结果与测试值有较好的吻合度. 该团队根据不同结构复杂性的模型的层次结构的预测结果, 发现聚合物分子链间相互作用和形态紊乱程度对电化学稳定窗口的范围有着重要的决定作用.

大部分聚合物固态电解质的聚合物基体易与阳极或阴极之间发生电化学分解, 导致电化学稳定窗口相对较窄, 难以达到4.2 V的高压稳定电位. 典型的例子

如的PEO基聚合物固态电解质, 其端氢氧化基团(—OH)在高压下易被氧化, 导致其电化学稳定窗口的拓宽受限, 难以承受4 V以上的电压^[30]. 因此, 若以化学稳定性更高的基团替换这些高活性基团, 则可在一定程度上拓宽聚合物固态电解质的电化学稳定窗口^[31]. 相关研究证明, 嵌段共聚也是PEO基聚合物改善电化学性能的有效方法^[32]. 如图2b所示, 末端基团较稳定的PEO基聚合物可承受的电压高于末端基团活性高的PEO基聚合物, 分别为4.3 V和4.05 V. 此外, 无机填料的引入通常也能够改善聚合物固态电解质的电化学稳定窗口, 这可能是由于无机填料表面与聚合物分子链的官能团形成了新的相互作用, 从而使电化学稳定性获得提高. He等人^[33]将 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$ 与PEO基体按照0.5:1的质量比混合组合制备复合固态电解质. 快速离子导体 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$ 的添加将聚合物固态电解质的电化学稳定窗口拓宽至5.2 V, 不仅如此, 无机填料的引入给体系提供了更多的锂离子传输路径, 有效降低了电解质本体和电极界面的阻抗.

3 聚合物固态电解质-高电压正极的界面特性

3.1 机械稳定性

固态电解质和电极的界面接触以及机械稳定性在很大程度上影响着固态电池的性能, 电极活性材料的体积形变可导致活性物质颗粒与电解质之间的有效接触面积的下降, 从而引起界面阻抗的增加以及电池容量的衰减. 聚合物的柔性特点使得聚合物固态电解质与电极之间的界面具有良好的接触性, 然而, 由于固-固接触无法避免颗粒-颗粒接触所产生的孔隙等问题(图3a), 以及固态电解质难以适应电极的体积变化, 实际中聚合物固态电解质与电极的接触难以达到原子尺

度上的共形接触。聚合物固态电解质可根据正极活性粒子的形状创造共形涂层来增加界面浸润性^[35]。由聚合物固态电解质与活性电极材料混合并浇铸制备的复合阴极, 可有效改善上述界面接触问题^[36]。

电极材料在循环过程中的体积形变程度与材料的储锂机制有关, 通过合金化摄入和去合金释放锂离子的电极材料(如硅、锡和锂等)发生的体积形变较为显著, 储锂机制为锂脱出和嵌入的层状正极材料(如 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Mn}_x\text{O}_2$)在循环过程中的体积形变较小。层状氧化物正极产生体积形变的原因在于, 当材料处于高脱锂状态条件下, 相变导致材料的晶面间距发生急剧的变化, 进而导致正极材料的尺寸产生变化, 同时带来材料结构对称性的变化和进一步的相变。此外, 锂离子的重复脱嵌能够引起材料晶界应力的积累, 有可能导致材料现或晶面的滑移^[37,38]。这些变化是正极材料与固态电解质界面应力产生的主要原因。当界面应力累积到一定程度时, 活性物质将发生塑性

变形、碎裂、崩解和破裂, 并引发与集流体和电解质之间的接触损失^[37,39,40]。

在液态电解质体系中, 当电极发生体积形变, 电解液仍然能够浸润活性物质, 与其保持较好的接触, 并将电极材料的体积形变转化为电解液的压力。然而, 固态电解质并不能将电极材料的体积变化转化为宏观、均匀的压力。图3b展示了液态电解质体系与聚合物固态电解质体系中电极活性物质与电解质的界面接触, 相比于液态电解质, 聚合物固态电解质对电极活性物质的浸润性较差。此外, 为了获得良好的界面接触, 现阶段的固态锂电池正极材料通常是由活性电极材料、导电添加剂和粘结剂混合而成, 所以应力也产生于正极活性物质与导电添加剂和粘结剂之间。因此, 电极材料的体积形变对于固态电解质体系的界面接触问题的影响更显著。一方面, 固态电解质可能出现裂纹和局部变形, 导致其微观结构和局部电导率的变化^[41]。另一方面, 界面接触不均匀和接触面积减少, 进一步增加

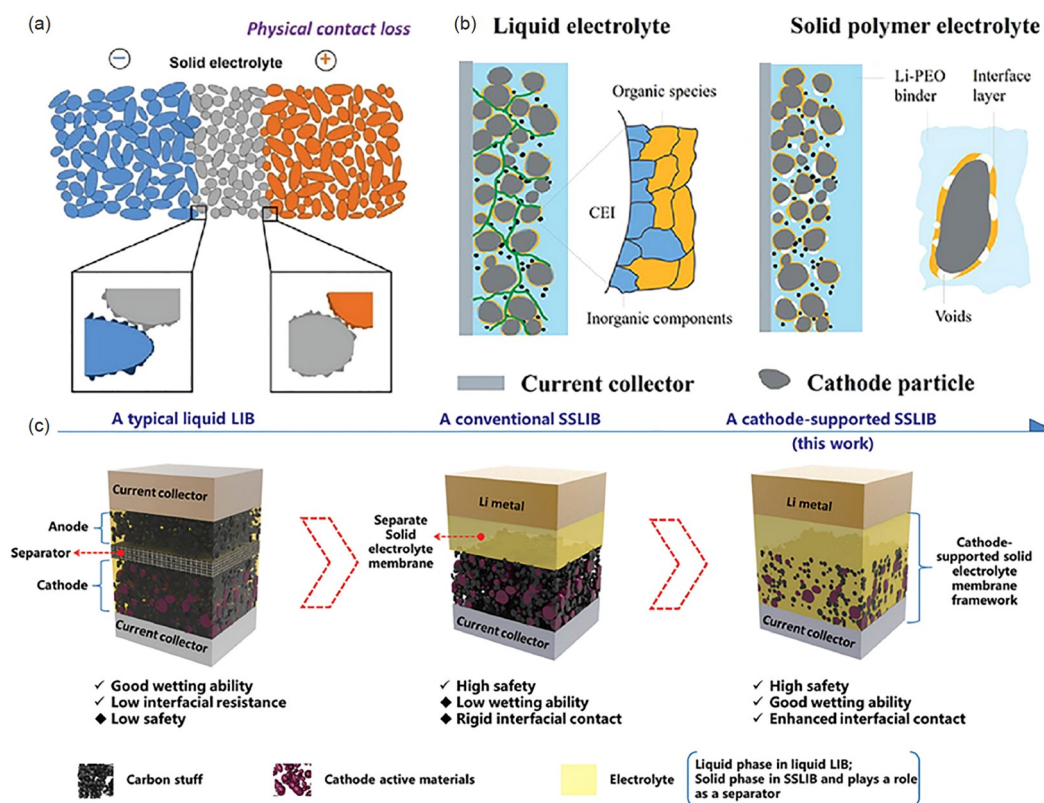


图3 界面力学性能。(a)活性物质颗粒与固态电解质固-固接触浸润性不足^[36];(b)液态电解质/正极界面与聚合物固态电解质/正极界面对比示意图^[35];(c)复合正极具有更加良好的界面接触性特点^[44](网络版彩图)

Figure 3 Interphase mechanical properties. (a) The contact loss between cathode particles and solid electrolytes^[36]; (b) liquid electrolytes/cathode interphase and solid polymer electrolytes/cathode interphase^[35]; (c) interphase contact characteristics of composite cathodes^[44] (color online).

了界面阻抗和局部电化学极化。

聚合物固态电解质由于其良好的柔韧性, 与电极材料的接触性优于无机固态电解质, 然而, 由于聚合物固态电解质的湿润性不足, 无法较好地适应正极材料的体积形变, 导致空腔在阴极材料与电解质之间产生^[42]。基于此, 聚合物固态电解质与多孔正极的一体化制备是改善聚合物固态电解质与正极界面相容性的有效方法(图3c)。Salian等人^[43]利用溶胶凝胶法制备多孔 $\text{LiNi}_{0.5}\text{M}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)正极, 通过电沉积将聚甲基丙烯酸甲酯-聚乙二醇(PMMA-PEG)填充入多孔LNMO正极。正极材料的多孔结构与电沉积法相结合, 有助于正极活性物质与聚合物固态电解质的表面均匀接触, 该体系表现出良好的机械稳定性, 电池的容量与循环性能都得到较大的提升。

3.2 化学/电化学稳定性

聚合物固态电解质的较低的电化学稳定性是固态锂电池性能提升的主要挑战之一, 其高电压固态电池系统中的表现更为明显^[45]。相关研究表明, 聚合物固态电解质在高电位下容易被氧化, 其氧化还原电位与聚合物固态电解质的费米能级有关, 而氧化还原过程可能与聚合物基体、锂盐分解以及电极的催化有关^[46]。以PEO基聚合物固态电解质为例, Yang等人^[31]研究发现, PEO的末端基团是其发生氧化反应的关键因素, $-\text{OH}$ 在高电压下的不稳定导致PEO的电化学稳定窗口上限低于 $4.05\text{ V vs. Li/Li}^+$ 。而末端基团为 $-\text{OCH}_3$ 的PEO, 电化学稳定窗口则可扩展到 4.3 V vs. Li/Li^+ 。另外一方面, Ma等人^[47]通过FTIR光谱分析证

明了PEO与Li盐(LiDFOB)之间的相互作用在充放电循环之后减弱, 并借助XPS分析观察到Li盐的分解, 表明锂盐与聚合物基体的相互作用是导致聚合物固态电解质在高电压下降解的因素之一。Nie等人^[48]通过实验证明 LiCoO_2 与PEO的界面所产生的 H_2 源于 LiCoO_2 的表面催化, 由密度泛函理论(DFT)计算揭示了 H_2 的产生也与聚合物固态电解质在负极侧发生的界面副反应存在关系。图4展示了正极的表面催化可能导致聚合物固态电解质的降解。

与液态电解质体系相似, 固态电解质与电极之间也可形成界面层。固态锂电池中界面层的形成与三种机制有关: 固态电解质的还原或氧化、固态电解质与电极的界面化学反应以及固态电解质在充放电循环过程中的电化学反应^[49]。具有良好电子绝缘性和化学稳定性的界面能够减轻电极的极端化学势, 抑制电解质的进一步分解^[50-53]。Sun等人^[54]对聚碳酸酯基固态聚合物固态电解质(PTMC-LiTFSI)与 LiFePO_4 的界面进行研究, 发现其界面上形成了极少量的 LiF , 据此推测为锂盐或粘结剂的分解产物。该体系中的 LiF 形成速率低, 一个周期后无法被检测到, 表明界面的进一步降解受到抑制。上述发现证实了 LiFePO_4 /PTMC界面具有良好的稳定性, 界面反应得到有效的控制。然而在某些情况下, 由于电荷的再分布、化学缺陷或者结构缺陷, 大量的电子或空穴能够在界面形成, 并且可使界面不再具有钝化作用, 无法抑制界面反应^[52]。在缺乏固有终止机制的情况下, 聚合物固态电解质与其与正极界面的反应持续进行, 界面不可控地增厚, 最终导致严重的电池的容量衰减^[55]。

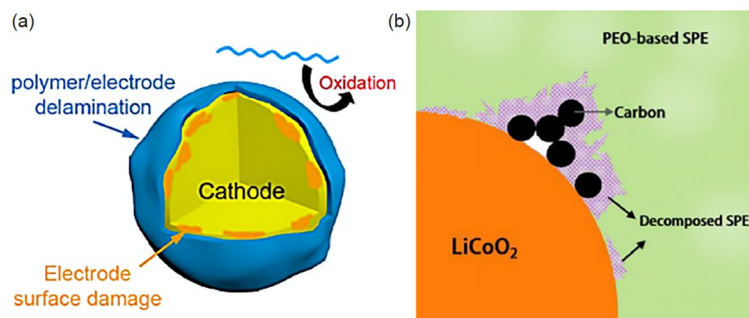


图4 正极材料催化聚合物固态电解质发生反应。(a) 聚合物固态电解质与正极发生副反应造成聚合物的降解和正极活性物质的损失^[56]。(b) 聚合物固态电解质在 LiCoO_2 正极催化作用导电碳影响下分解^[57] (网络版彩图)

Figure 4 Solid polymer electrolytes decomposed by cathodes catalysis. (a) The side reaction of cathodes and solid polymer electrolytes leads to the decomposition of SPE and the loss of active substance in cathodes^[56]; (b) SPE decomposition by LiCoO_2 and conductive carbon^[57] (color online).

4 聚合物固态电解质-高电压富镍氧化物正极的界面问题

富镍层状氧化物因其高能量密度、高容量和高工作电压和低成本而备受关注, 其中, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 获得最为广泛的研究. 然而, 由于高镍含量导致的稳定性差的特点, 富镍NCM与聚合物固态电解质两者的相互匹配将面临更严重的界面问题^[58-60].

4.1 界面接触不良

在固态电池体系中, 电极的体积形变会导致电极与固态电解质间的塑性变形、碎裂、破裂和接触面积下降, 从而导致聚合物固态电解质-正极界面的接触性下降、活性物质利用率降低, 最终引起电池容量的下降和循环性能的恶化^[61,62]. 近年, 为适应高电压高性能固态锂电池的发展需求, 富镍 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) 因高脱锂程度和高比容量的特点而成为研究热点, 然而, 研究表明, NCM材料的体积形变程度随着镍含量的增加而不断提升^[63-65]. Kondrakov等人^[66]考察了在3.0~4.3 V的电压范围内, 以NCM111和NCM811为正极的固态电池体系的充放电循环性能, 并对于循环前后的NCM111和NCM811进行原位X射线衍射、原位光学显微镜和扫描电镜分析. 结果显示, NCM111和NCM811体积变化分别为1.2%和5.1%, 脱锂导致的二次粒子体积收缩分别为 $3.3 \pm 2.4\%$ 和 $7.8 \pm 1.5\%$, 并且NCM811微裂纹更为严重. 上述研究表明, 富镍NCM材料的室温体积形变问题更为显著, 由此引发的界面接触性差进一步导致了界面阻抗和极化的同步增大. 一般来说, 设计合成结构更加稳定的NCM材料有助于减缓体积形变, 提高NCM正极的结构完整性.

4.2 界面副反应

聚合物固态电解质的氧化和界面间的副反应一直是NCM固态锂电池研究中备受关注的问题, 其也是限制高压NCM材料应用的重要因素^[67,68]. 具有醚基的聚合物固态电解质的电化学稳定窗口相对较低, 例如PEO的一般低于4.0 V, 即使在中等电位下(3.3 V vs. Li/Li^+), 也可能发生PEO活性小分子链的离子聚合^[55,69]. 除此之外, 正极材料中的镍离子在影响NCM材料热稳定性的同时, 其催化活性也会导致聚合物固态电解质的氧化. 一方面, 镍离子的催化活性可能使正极与聚合物固

态电解质发生副反应从而形成不稳定的界面膜, 并由此引发材料的持续降解^[70]. 另一方面, 在高温下, 脱锂的NCM正极材料可能与电解质发生化学反应产生气体, 或是其自身由于热稳定性差而产生氧气. 产生的气体可能导致界面接触不均匀, 从而阻碍锂离子传导, 并增大界面阻抗^[71,72]. Bak等人^[73]使用TR-XRD/MS技术研究一系列NCM材料在高温下的性能, 结果表明, 镍、钴和锰的含量显著影响NCM材料的结构变化和氧气释放, 其中, 镍含量越高, NCM越容易发生相变, 从而释放出更多氧气. 因此, 相比低镍含量的NCM材料, 富镍NCM材料的使用更容易引发上述的界面稳定性问题.

5 聚合物固态电解质-高电压富镍氧化物正极界面问题的解决策略

5.1 聚合物电解质电化学稳定窗口的拓宽

聚合物固态电解质的电化学稳定性差是阻碍其应用于高电压固态锂电池中应用的一大挑战. PEO作为聚合物固态电解质的典型代表, 电化学稳定窗口限制在4 V vs. Li/Li^+ . 相比之下, 电化学稳定窗口可高达5.0 V vs. Li/Li^+ 的聚碳酸酯基聚合物固态电解质, 具有良好电化学稳定性^[74,75]. Sun等人^[76]借助本体开环的反应路径, 将环状单体聚合成高分子量的聚碳酸三甲酯(PTMC), 进而可用作聚合物固态电解质, 实验测定该电解质在锂离子与碳酸盐的摩尔比为1:13和1:8时的电化学稳定窗口可达5.0 V vs. Li/Li^+ , 离子电导率为 $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. 除了采用与PEO具有相似高溶剂化能力和玻璃化转变温度的非PEO聚合物替代PEO以获得良好的电化学稳定性, 在聚合物固态电解质中添加无机纳米填料也可在很大程度上提高电解质的电化学稳定性, 原因在于, 诸如LLZO和LLTO等无机纳米填料本身具有宽的电化学稳定窗口^[22,77,78]. 此外, 无机填料的添加也能显著提高聚合物固态电解质的离子电导率. Chen等人^[79]以聚环氧乙烷、聚偏氟乙烯为聚合物基体, $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZTO)为无机填料制备柔性聚合物/石榴石固态电解质(图5a, c), 其电化学稳定窗口可达4.8 V vs. Li/Li^+ , 同时力学性能和热稳定性均得到提升, 55℃条件下的离子电导率可达 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Zhao等人^[80]将Al掺杂的 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZTO)无机填料加入PEO聚合物-锂盐基体中制备复合聚合物固态电解质, 电化学稳定窗口拓宽至5.5 V

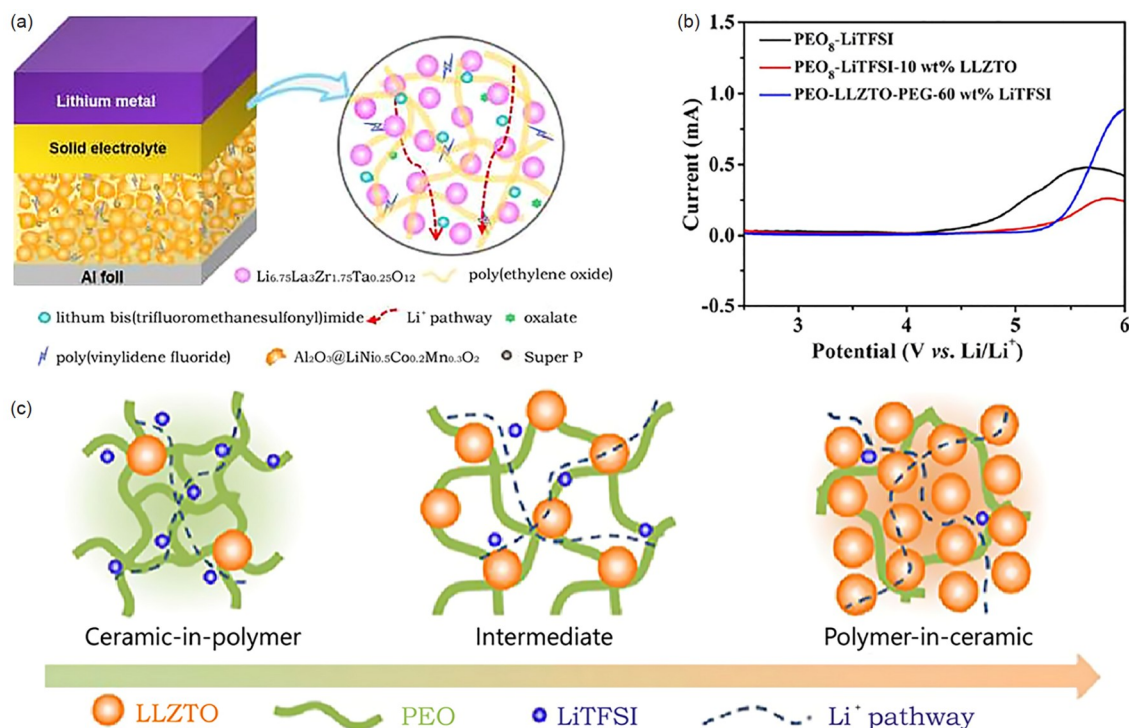


图 5 复合聚合物固态电解质。(a)由聚合物/石榴石固态电解质、复合阴极骨架和锂阳极组成的固态锂金属电池^[79]；(b)加入LLZTO无机填料可扩宽电化学稳定窗口^[80]；(c)不同无机填料与聚合物含量的复合聚合物固态电解质示意图^[81] (网络版彩图)
Figure 5 Inorganic-organic solid electrolytes. (a) The solid Li-metal batteries consist of polymer/garnet solid electrolytes, composite cathode skeletons and Li anodes ^[79]; (b) LLZTO can expand the ESW of SPE ^[80]; (c) SPEs with different proportion of ceramics and polymers ^[81] (color online).

vs. Li/Li^+ , 室温电导率为 $1.12 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 与 LiFePO_4 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 搭配组合的锂金属电池具有 150 mAh g^{-1} 的比容量, 且极化电压仅 15 mV 。从图5b可看出, 掺杂了LLZTO的PEO基聚合物电解质的电化学稳定性有所提升。

5.2 高电压富镍氧化物正极体积变形的抑制

在固态锂电池体系中, 由于固态电解质无法像电解液一样浸润电极, 电极的体积变形将产生界面接触面积下降和阻抗增大等问题, 体积变形产生的应力积累到一定程度还将导致电极与固态电解质界面的塑性变形和破裂。镍含量高的NCM材料在循环过程中可发生更大的体积变形, 成为阻碍富镍NCM应用的突出问题之一。设计具有特殊形态或结构的富镍NCM材料是减轻其体积变形的有效方法。Kim等人^[82]采用Al掺杂合成 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.15}]\text{O}_2$ (FCG76), 该材料的Ni和Mn呈现自颗粒中心至表面的全浓度梯度(FCGS)分布, Al掺杂提高了颗粒结构稳定性, 与自身特有的梯度表

面形貌, 二者共同缓解了材料的体积形变(图6a, b), 与未经浓度梯度设计的NCA82相比, Al掺杂的FCG76在循环1000次后, 正极表面新产生的裂纹产生明显减少。Dua等人^[83]通过调节氮的浓度变化, 诱导初级颗粒优先径向生长, 合成了具有特殊微观结构的NCM811(R-NCM), 其微观粒子由颗粒中心向外部呈放射状排列(如图6c所示)。R-NCM的这种结构能够抑制晶格的各向异性变化, 从而遏制NCM材料的体积形变。与初生粒子随机生长的NCM811相比, R-NCM的循环性能优异, 在 0.2 C 的条件下, 放电容量可达到 221 mAh g^{-1} , 5 C 时为 155 mAh g^{-1} 。

5.3 高电压富镍氧化物表面稳定性的提高

富镍层状氧化物NCM材料的结构稳定性差、Ni离子催化性强, 导致NCM与聚合物固态电解质的界面发生不良界面副反应并释放气体、形成不稳定的界面膜, 最终造成严重的界面阻抗累积和电池容量衰减^[84]。为了能够形成良好的界面保护层, 颗粒表面修饰以及

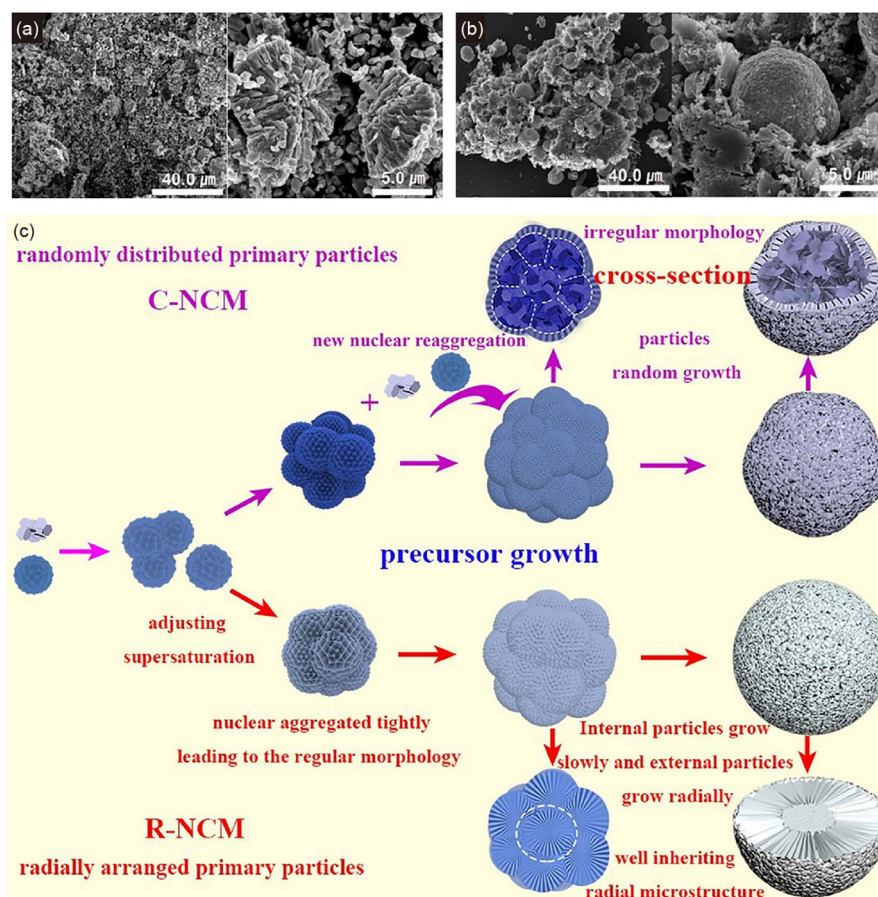


图6 NCM正极体积变化的改善效果。(a) NCA82循环1000次后的扫描SEM图对比;(b) Al-FCG76循环1000次后的SEM图^[82];(c) 初生粒子随机生长的C-NCM与初生粒子由中心到表面径向生长的R-NCM的生长机理示意图^[83] (网络版彩图)

Figure 6 Remitting the volume change of NCM. SEM images of (a) NCA82 and (b) Al-FCG76 after 1000 cycles ^[82]; (c) growth mechanism of C-NCM and R-NCM ^[83] (color online).

表面涂层等手段可作为提高NCM材料的表面稳定性, 以及减少界面副反应的有效方法。一般情况下, 碳基材料、金属氧化物等均可作为富镍正极颗粒的涂层材料^[59,85-88]。Zhuang等人^[89]发现, NCM523在电化学氧化过程产生的 Ni^{3+} 和 Co^{4+} 可对碳酸丙烯酯聚合物固态电解质产生降解作用, 而采用石墨烯中间层修饰NCM正极表面, 能够促进界面电荷转移、稳定正极结构和缓解界面副反应(如图7所示), 通过该手段所制得的G@c-NCM正极表现出良好的电化学性能, 在0.3 C条件下循环50次后, 容量保持率为97.9%, 电阻小于20 Ω 。Kim等人^[90]分别以 Li_2CO_3 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiNbO}_3$ 固溶物作为涂层包覆NCM622正极, Li_2CO_3 的分解抑制了 CO_2 的持续生成, NCM622表面能够得到有效稳定。其中, LiNbO_3 的作用是在NCM正极表面形成稳定界面层,

$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiNbO}_3$ 包覆层结合了 Li_2CO_3 和 LiNbO_3 两者的作用特点(图8a~c), 有效改善了NCM复合正极的循环稳定性(图8d), 其在0.1 C、25 $^\circ\text{C}$ 条件下循环100次后的容量保持率为91%。Zhao等人^[91]以氟化铝为Lewis酸催化剂, 将乙醚基聚合物固态电解质通过原位开环聚合的方式合成了聚合物固态电解质, 建立了湿润性、稳定性良好并且能够抑制界面副反应发生的正极-聚合物固态电解质界面膜(图8e, f), 基于此, 该固态NCM||锂金属电池比容量可提高至153 mAh g^{-1} 。

6 总结与展望

聚合物固态电解质因其柔韧性好、易燃性低、易加工等优点而在固态锂电池的应用中备受关注。然而,

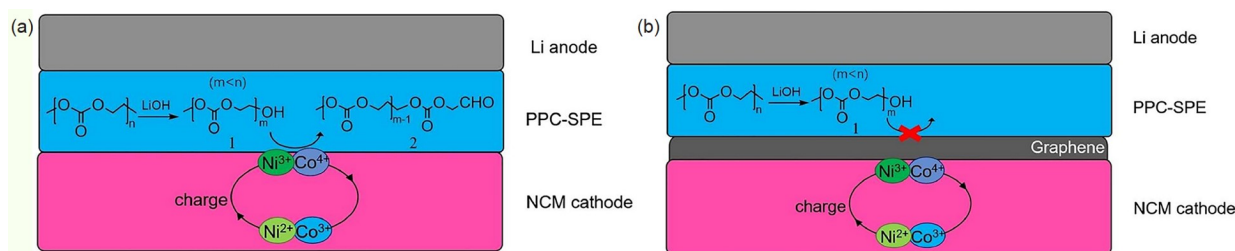


图 7 石墨烯中间层对界面副反应的缓解. (a) 未加涂层和(b)加入石墨烯中间层的界面反应示意图^[89] (网络版彩图)

Figure 7 Graphene interlayer impedes interphase side reactions. Interphase reaction with (a) no interlayer and (b) introducing graphene interlayers^[89] (color online).

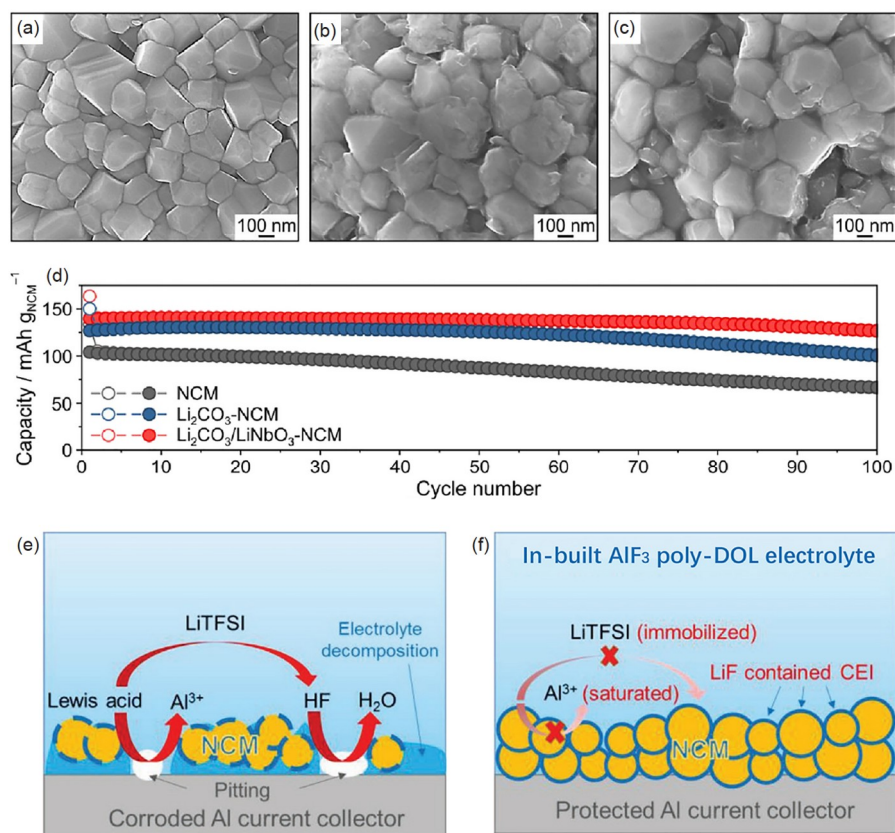


图 8 富镍NCM正极/聚合物固态电解质界面问题改善. (a) 未包覆NCM622与(b)Li₂CO₃包覆NCM622以及(c)Li₂CO₃-LiNbO₃包覆NCM622的SEM图像^[90]; (d) 未包覆、Li₂CO₃包覆和Li₂CO₃包覆NCM622循环稳定性^[90]; (e) 一般聚合物固态电解质和(f) AlF₃-poly-DOL聚合物固态电解质对集流体的腐蚀示意图^[91] (网络版彩图)

Figure 8 Strategies of interphase problems between Ni-rich NCM and SPE. SEM images of (a) bare NCM622, (b) Li₂CO₃-coated NCM622 and (c) Li₂CO₃-LiNbO₃-coated NCM622^[90]; (d) cycling stability of bare NCM622, Li₂CO₃-coated NCM622 and Li₂CO₃-LiNbO₃-coated NCM622^[90]; current collector corrosion of (e) general SPE and (f) AlF₃-poly-DOL SPE^[91] (color online).

在固态锂离子电池体系中, 聚合物固态电解质与高电压正极界面存在明显的界面接触与界面稳定性问题. 聚合物固态电解质与正极材料之间的固-固接触浸润性不足导致其较大的界面阻抗, 同时, 固-固接触不良

也将导致电极体积形变的产生, 对界面接触和界面稳定性产生影响. 层状氧化物正极的体积变化主要呈现为重复插入和脱嵌锂离子导致的晶体平面间距的变化. 正极的体积形变可能导致活性物质及界面的塑

性变形、碎裂、崩解和破裂等, 最终引起界面接触的损伤. 聚合物固态电解质与正极界面稳定性差可能与聚合物基体、锂盐分解和正极催化性等方面有关. 聚合物固态电解质的末端基团在高压下易发生氧化反应, 致使聚合物固态电解质的电化学稳定性差, 而锂盐的分解也可导致聚合物固态电解质的降解. 正极材料表面的不稳定特性能够催化聚合物固态电解质与正极发生界面副反应.

综上所述, 聚合物固态电解质与富镍NCM的界面问题随着镍含量升高而更加显著, 镍含量的升高导致体积形变程度增加、界面副反应加剧, 进而引发更加严重界面接触和界面稳定性的问题. 然而, 聚合物固态电解质的界面机制仍然需要不断深入挖掘, 包括NCM材料与各类聚合物固态电解质的界面反应机制和界面副产物来源等, 对界面机制更加深入的理解能够为界面问题的进一步改善提供重要参考. 基于此, 未来该领域的研究可以集中于以下几个方面: (1) 开

发电化学稳定性更加良好的聚合物电解质: 在聚合物固态电解质中加入无机填料, 以提升聚合物固态电解质的电化学稳定性, 同时, 其制备过程需考虑聚合物固态电解质与无机填料间的界面问题, 通过化学接枝等手段对填料进行表面修饰, 从而提升二者之间的相容性, 并创造出更多的离子传输通道. 此外, 原位构筑聚合物固态电解质是一种建立良好界面层的方法, 可同时提升界面稳定性与界面湿润性. (2) 研究富镍氧化物正极材料合成方法, 开发稳定性高、体积形变小的富镍氧化物正极材料: 例如, 诱导富镍氧化物颗粒规则生长以形成特殊微观结构, 可显著改善富镍氧化物正极的体积形变问题. (3) 开发新的涂层材料或表面修饰方法以提高富镍氧化物正极的稳定性, 并形成良好的界面层; 通过设计开发稳定性高且与富镍氧化物正极和聚合物固态电解质相容性好的碳基材料、金属氧化物等涂层材料, 可解决如高表面催化性和气体释放等问题.

参考文献

- 1 Usiskin R, Maier J. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2001455
- 2 Xu H, Zhang H, Ma J, Xu G, Dong T, Chen J, Cui G. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2871–2886
- 3 Jiang Y, Yan X, Ma Z, Mei P, Xiao W, You Q, Zhang Y. *Polymers*, 2018, 10: 1237
- 4 Agrawal RC, Pandey GP. *J Phys D-Appl Phys*, 2008, 41: 223001
- 5 Xu H, Wang S, Wilson H, Zhao F, Manthiram A. *Chem Mater*, 2017, 29: 7206–7212
- 6 Deng S, Sun Q, Li M, Adair K, Yu C, Li J, Li W, Fu J, Li X, Li R, Hu Y, Chen N, Huang H, Zhang L, Zhao S, Lu S, Sun X. *Energy Storage Mater*, 2021, 35: 661–668
- 7 Miao X, Wang H, Sun R, Wang C, Zhang Z, Li Z, Yin L. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3780–3822
- 8 Li L, Deng Y, Chen G. *J Energy Chem*, 2020, 50: 154–177
- 9 Wu F, Zhang K, Liu Y, Gao H, Bai Y, Wang X, Wu C. *Energy Storage Mater*, 2020, 33: 26–54
- 10 Li C, Huang Y, Feng X, Zhang Z, Liu P. *J Membrane Sci*, 2019, 587: 117179
- 11 Wang X, Zhai H, Qie B, Cheng Q, Li A, Borovilas J, Xu B, Shi C, Jin T, Liao X, Li Y, He X, Du S, Fu Y, Dontigny M, Zaghib K, Yang Y. *Nano Energy*, 2019, 60: 205–212
- 12 Xiao Y, Wang Y, Bo SH, Kim JC, Miara LJ, Ceder G. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 105–126
- 13 Liu J, Wang J, Ni Y, Zhang K, Cheng F, Chen J. *Mater Today*, 2021, 43: 132–165
- 14 Chakraborty A, Kunnikuruvan S, Dixit M, Major DT. *Isr J Chem*, 2020, 60: 850–862
- 15 Lee Y, Lee TK, Kim S, Lee J, Ahn Y, Kim K, Ma H, Park G, Lee SM, Kwak SK, Choi NS. *Nano Energy*, 2020, 67: 104309
- 16 Li J, Downie LE, Ma L, Qiu W, Dahn JR. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A1401–A1408
- 17 Song L, Du J, Xiao Z, Jiang P, Cao Z, Zhu H. *Front Chem*, 2020, 8: 761
- 18 Long L, Wang S, Xiao M, Meng Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 10038–10069
- 19 Zhang Q, Liu K, Ding F, Liu X. *Nano Res*, 2017, 10: 4139–4174
- 20 Ratner MA, Johansson P, Shriver DF. *MRS Bull*, 2000, 25: 31–37
- 21 Shen Z, Cheng Y, Sun S, Ke X, Liu L, Shi Z. *Carbon Energy*, 2021, doi:10.1002/cey2.108

- 22 Cheng Z, Liu T, Zhao B, Shen F, Jin H, Han X. *Energy Storage Mater*, 2021, 34: 388–416
- 23 Zheng J, Wang P, Liu H, Hu YY. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 1452–1459
- 24 Zhu P, Yan C, Dirican M, Zhu J, Zang J, Selvan RK, Chung CC, Jia H, Li Y, Kiyak Y, Wu N, Zhang X. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 4279–4285
- 25 Tang W, Tang S, Guan X, Zhang X, Xiang Q, Luo J. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900648
- 26 Lin D, Yuen PY, Liu Y, Liu W, Liu N, Dauskardt RH, Cui Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802661
- 27 Bae J, Li Y, Zhao F, Zhou X, Ding Y, Yu G. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 46–52
- 28 Marchiori CFN, Carvalho RP, Ebadi M, Brandell D, Araujo CM. *Chem Mater*, 2020, 32: 7237–7246
- 29 Chen L, Venkatram S, Kim C, Batra R, Chandrasekaran A, Ramprasad R. *Chem Mater*, 2019, 31: 4598–4604
- 30 Prasanth R, Shubha N, Hng HH, Srinivasan M. *J Power Sources*, 2014, 245: 283–291
- 31 Yang X, Jiang M, Gao X, Bao D, Sun Q, Holmes N, Duan H, Mukherjee S, Adair K, Zhao C, Liang J, Li W, Li J, Liu Y, Huang H, Zhang L, Lu S, Lu Q, Li R, Singh CV, Sun X. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 1318–1325
- 32 Bouchet R, Maria S, Meziane R, Aboulaich A, Lienafa L, Bonnet JP, Phan TNT, Bertin D, Gigmes D, Devaux D, Denoyel R, Armand M. *Nat Mater*, 2013, 12: 452–457
- 33 He K, Chen C, Fan R, Liu C, Liao C, Xu Y, Tang J, Li RKY. *Compos Sci Tech*, 2019, 175: 28–34
- 34 Tang S, Lan Q, Xu L, Liang J, Lou P, Liu C, Mai L, Cao YC, Cheng S. *Nano Energy*, 2020, 71: 104600
- 35 Nie K, Hong Y, Qiu J, Li Q, Yu X, Li H, Chen L. *Front Chem*, 2018, 6: 616
- 36 Chen C, Jiang M, Zhou T, Rajmakers L, Vezhlev E, Wu B, Schüllli TU, Danilov DL, Wei Y, Eichel R-, Notten PHL. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2003939
- 37 Mukhopadhyay A, Sheldon BW. *Prog Mater Sci*, 2014, 63: 58–116
- 38 Tian HK, Qi Y. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: E3512–E3521
- 39 Koerver R, Walther F, Aygün I, Sann J, Dietrich C, Zeier WG, Janek J. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 22750–22760
- 40 Koerver R, Aygün I, Leichtweiß T, Dietrich C, Zhang W, Binder JO, Hartmann P, Zeier WG, Janek J. *Chem Mater*, 2017, 29: 5574–5582
- 41 Koerver R, Zhang W, de Biasi L, Schweidler S, Kondrakov AO, Kolling S, Brezesinski T, Hartmann P, Zeier WG, Janek J. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2142–2158
- 42 Nakayama M, Wada S, Kuroki S, Nogami M. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 1995–2002
- 43 Salian GD, Lebouin C, Galeyeva A, Kurbatov AP, Djenizian T. *Front Chem*, 2019, 6: 675
- 44 Chen X, He W, Ding LX, Wang S, Wang H. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 938–944
- 45 Chen R, Li Q, Yu X, Chen L, Li H. *Chem Rev*, 2020, 120: 6820–6877
- 46 Peljo P, Girault HH. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2306–2309
- 47 Ma J, Liu Z, Chen B, Wang L, Yue L, Liu H, Zhang J, Liu Z, Cui G. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A3454–A3461
- 48 Nie K, Wang X, Qiu J, Wang Y, Yang Q, Xu J, Yu X, Li H, Huang X, Chen L. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 826–832
- 49 Zhu Y, He X, Mo Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 3253–3266
- 50 Verma P, Maire P, Novák P. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 6332–6341
- 51 Wang A, Kadam S, Li H, Shi S, Qi Y. *npj Comput Mater*, 2018, 4: 15
- 52 Zhu Y, He X, Mo Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 23685–23693
- 53 Banerjee A, Wang X, Fang C, Wu EA, Meng YS. *Chem Rev*, 2020, 120: 6878–6933
- 54 Sun B, Xu C, Mindemark J, Gustafsson T, Edström K, Brandell D. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 13994–14000
- 55 Zhao Q, Chen P, Li S, Liu X, Archer LA. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 7823–7830
- 56 Li Z, Zhang H, Sun X, Yang Y. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 3244–3253
- 57 Liang J, Sun Y, Zhao Y, Sun Q, Luo J, Zhao F, Lin X, Li X, Li R, Zhang L, Lu S, Huang H, Sun X. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 2769–2776
- 58 Choi KH, Liu X, Ding X, Li Q. *Ionics*, 2020, 26: 1063–1080
- 59 Li Y, Tan C, Wei S, Cui L, Fan X, Pan Q, Lai F, Zheng F, Wang H, Li Q. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 21649–21660
- 60 Gupta H, Singh RK. *ChemElectroChem*, 2020, 7: 3597–3605
- 61 Ishidzu K, Oka Y, Nakamura T. *Solid State Ion*, 2016, 288: 176–179
- 62 Strauss F, de Biasi L, Kim AY, Hertle J, Schweidler S, Janek J, Hartmann P, Brezesinski T. *ACS Mater Lett*, 2020, 2: 84–88
- 63 Zhao S, Yan K, Zhang J, Sun B, Wang G. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 2208–2220

- 64 de Biasi L, Kondrakov AO, Geßwein H, Brezesinski T, Hartmann P, Janek J. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 26163–26171
- 65 Chen Z, Steinle D, Nguyen HD, Kim JK, Mayer A, Shi J, Paillard E, Iojoiu C, Passerini S, Bresser D. *Nano Energy*, 2020, 77: 105129
- 66 Kondrakov AO, Schmidt A, Xu J, Geßwein H, Mönig R, Hartmann P, Sommer H, Brezesinski T, Janek J. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 3286–3294
- 67 Ruess R, Schweidler S, Hemmelmann H, Conforto G, Bielefeld A, Weber DA, Sann J, Elm MT, Janek J. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 100532
- 68 Hatsukade T, Schiele A, Hartmann P, Brezesinski T, Janek J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 38892–38899
- 69 Seki S, Kobayashi Y, Miyashiro H, Yamanaka A, Mita Y, Iwahori T. *J Power Sources*, 2005, 146: 741–744
- 70 Zhao X, Zhuang QC, Wu C, Wu K, Xu JM, Zhang MY, Sun XL. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A2770–A2779
- 71 Woo SG, Han JH, Kim KJ, Kim JH, Yu JS, Kim YJ. *Electrochim Acta*, 2015, 153: 115–121
- 72 Bartsch T, Strauss F, Hatsukade T, Schiele A, Kim AY, Hartmann P, Janek J, Brezesinski T. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 2539–2543
- 73 Bak SM, Hu E, Zhou Y, Yu X, Senanayake SD, Cho SJ, Kim KB, Chung KY, Yang XQ, Nam KW. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 22594–22601
- 74 He T, Jing M, Yang H, Chen H, Hua S, Ju B, Zhou Q, Tu F, Shen X, Qin S. *SN Appl Sci*, 2019, 1: 205
- 75 Zhao J, Zhang J, Hu P, Ma J, Wang X, Yue L, Xu G, Qin B, Liu Z, Zhou X, Cui G. *Electrochim Acta*, 2016, 188: 23–30
- 76 Sun B, Mindemark J, Edström K, Brandell D. *Solid State Ion*, 2014, 262: 738–742
- 77 Seo Y, Jung YC, Park MS, Kim DW. *J Membrane Sci*, 2020, 603: 117995
- 78 Kalnaus S, Sabau AS, Tenhaeff WE, Dudney NJ, Daniel C. *J Power Sources*, 2012, 201: 280–287
- 79 Chen L, Qiu X, Bai Z, Fan LZ. *J Energy Chem*, 2021, 52: 210–217
- 80 Zhao CZ, Zhang XQ, Cheng XB, Zhang R, Xu R, Chen PY, Peng HJ, Huang JQ, Zhang Q. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 11069–11074
- 81 Chen L, Li Y, Li SP, Fan LZ, Nan CW, Goodenough JB. *Nano Energy*, 2018, 46: 176–184
- 82 Kim UH, Myung ST, Yoon CS, Sun YK. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1848–1854
- 83 Du B, Mo Y, Jin H, Li X, Qu Y, Li D, Cao B, Jia X, Lu Y, Chen Y. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 6657–6669
- 84 Zhong Z, Chen L, Zhu C, Ren W, Kong L, Wan Y. *J Power Sources*, 2020, 464: 228235
- 85 Strauss F, Teo JH, Maibach J, Kim AY, Mazilkin A, Janek J, Brezesinski T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 57146–57154
- 86 Gan Q, Qin N, Wang Z, Li Z, Zhu Y, Li Y, Gu S, Yuan H, Luo W, Lu L, Xu Z, Lu Z. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 7445–7455
- 87 Yang S, Fan Q, Shi Z, Liu L, Liu J, Ke X, Liu J, Hong C, Yang Y, Guo Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 36742–36750
- 88 Fan Q, Yang S, Liu J, Liu H, Lin K, Liu R, Hong C, Liu L, Chen Y, An K, Liu P, Shi Z, Yang Y. *J Power Sources*, 2019, 421: 91–99
- 89 Zhuang Z, Yang L, Ju B, Lei G, Zhou Q, Liao H, Yin A, Deng Z, Tang Y, Qin S, Tu F. *ChemistrySelect*, 2020, 5: 2291–2299
- 90 Kim AY, Strauss F, Bartsch T, Teo JH, Hatsukade T, Mazilkin A, Janek J, Hartmann P, Brezesinski T. *Chem Mater*, 2019, 31: 9664–9672
- 91 Zhao CZ, Zhao Q, Liu X, Zheng J, Stalin S, Zhang Q, Archer L. *Adv Mater*, 2020, 32: 1905629

Research progress of solid polymer electrolyte/high voltage cathode interphase stability

Ruixi Liao, Zhichuan Shen, Wenhao Xie, Jiawei Zhong, Zhicong Shi^{*}

Institute of Batteries, School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

**Corresponding author (email: zhicong@gdut.edu.cn)*

Abstract: Solid polymer electrolytes (SPEs) are promising candidates for next-generation energy storage because of their excellent mechanical properties, weather resistance and easy processing. They are better than those of inorganic solid electrolytes (ISEs). Moreover, compared with liquid electrolytes, SPEs also perform a better thermal stability. However, the practical application of SPEs has been impeded by the interphase issues of electrodes/SPEs, especially, the high-capacity cathodes/SPEs interphase in a high energy density battery system. Here we review the key characteristics of SPEs and the interphase issues of high-voltage cathode/SPEs, including the poor interphase contact and interphase instability. In addition, we further analyze the main factors that lead to the serious interphase problems between high-voltage Ni-rich oxide cathodes and SPEs. The effective strategies to solve these problems are also summarized. Finally, we propose a prospect for the improvement of high-voltage Ni-rich cathode/SPE interphase, which provides a guideline for future research on solid Li batteries.

Keywords: solid polymer electrolyte, high-voltage cathode, Ni-rich cathode, interphase stability, interphase contact

doi: [10.1360/SSC-2021-0101](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0101)