

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2023.04.006

降低新能源汽车氧化物基固态电池界面阻抗的研究

王 兵¹, 钟志坚¹, 翁培纯²

(1. 清远职业技术学院, 广东 清远 511510;
2. 电子科技大学 中山学院, 广东 中山 528401)

摘 要:氧化物基固态电池具备高能量密度与高安全性能的优势。然而,较大的界面阻抗是制约其发展的最大障碍。采用金属铝与聚氧化乙烯修饰层分别处理正负极界面的高阻抗问题,从而降低电池极化。在负极侧,由于铝与锂具有较高的反应活性,将界面阻抗由原始的 $632.5 \Omega/\text{cm}^2$ 降低至 $31.2 \Omega/\text{cm}^2$ 。在正极侧,由于聚氧化乙烯薄膜缓冲层具有较好的延展性,因此能够提供良好的界面柔性接触,使正极界面阻抗由原始的 $1457.2 \Omega/\text{cm}^2$ 降低至 $60.3 \Omega/\text{cm}^2$;全电池总阻抗由最初的 $1638.1 \Omega/\text{cm}^2$ 降低至 $298.7 \Omega/\text{cm}^2$ 。得益于界面阻抗的降低,钴酸锂/金属锂全电池的循环寿命获得显著提升,0.1C 循环 100 圈后,容量保持率由最初的仅 43.3% 提升至 95.1%。1C 循环 500 圈后的容量保持率由未经处理的 5.1% 提升至 72.3%。

关键词:氧化物电解质;固态电池;界面;阻抗

中图分类号:TQ152;TM912

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2023)04-0038-07

Study on Reducing Interface Impedance of Oxide-based Solid State Battery for New Energy Vehicles

WANG Bing¹, ZHONG Zhijian¹, WENG Peichun²

(1. Qingyuan Polytechnic, Qingyuan 511510, China;
2. Zhongshan Institute, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan 528401, China)

Abstract: Oxide based solid-state battery possesses the advantage of high energy density and safety. However, high interfacial impedance is the biggest obstacle to the development of oxide-based solid-state batteries. In this study, aluminum and polyvinyl oxide modification layers were used to deal with the high resistance of the anode and cathode interfaces respectively, thus reducing the polarization of the battery. On the anode side, due to the high reactivity of aluminum and lithium, the interfacial resistance was reduced from the original $632.5 \Omega/\text{cm}^2$ to $31.2 \Omega/\text{cm}^2$. On the cathode side, due to the good ductility of the polyvinyl oxide film buffer layer, which provided ideal interface flexible contact, the resistance of the interface was reduced from the original $1457.2 \Omega/\text{cm}^2$ to $60.3 \Omega/\text{cm}^2$. The total impedance of the whole battery was reduced from the original $1638.1 \Omega/\text{cm}^2$ to $298.7 \Omega/\text{cm}^2$. Due to the reduced interfacial resistance, the cycle stability of the lithium cobalt oxide/lithium metal battery was significantly improved. After 100 cycles at 0.1C, the capacity retention rate was increased from only 43.3% to 95.1%. The capacity retention of the 1C cycling after 500 cycles was increased from 5.1% to 72.3%.

Key words: oxide electrolyte; solid-state battery; interface; resistance

收稿日期:2022-12-08

基金项目:广东省教育厅重点科研项目(15Z10803)

Fund: Supported by Key Research Project of Education Department of Guangdong Province(15Z10803)

作者简介:王 兵(1982—),男,硕士,讲师,研究方向为新能源汽车技术研究、燃油汽车技术与维修。

通信作者:钟志坚(1973—),男,博士,高级工程师,研究方向为新能源电池研究、燃油汽车检测与维修。

引用格式:王 兵,钟志坚,翁培纯.降低新能源汽车氧化物基固态电池界面阻抗的研究[J].有色金属工程,2023,13(4):38-44.

WANG Bing, ZHONG Zhijian, WENG Peichun. Study on Reducing Interface Impedance of Oxide-based Solid State Battery for New Energy Vehicles[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(4): 38-44.

近年来,新能源汽车发展迅猛,当今社会对锂离子电池的性能提出了更高的要求,首当其冲的便是能量密度。提高现有锂离子电池能量密度最有效的方法是采用具有高理论容量的电极材料。负极材料可采用金属锂或硅等,正极材料可采用高镍三元、富锂或高压钴酸锂^[1-3]等。然而,由于电解液电化学窗口不足,因而将造成剧烈的界面副反应^[4]。此外,电解液具有可燃性,亦将带来安全隐患。基于以上问题,采用不可燃的固体电解质代替有机体系电解液是锂离子电池发展的热点方向。在所有类型的固体电解质中,氧化物型电解质可同时兼具高离子电导率、宽电压窗口以及良好的空气稳定性,因此是极具潜力的二次电池材料^[5]。

氧化物基电解质目前所存在的问题是较高的电极/电解质界面阻抗。由于氧化物电解质机械强度高,因此在负极需采用将金属锂熔融的方法加强接触^[6-8]。然而,氧化物型电解质由于锂含量高,因而极易生成碳酸锂、氢氧化锂等污染物,此类污染物具有较高的表面能,故使得金属锂难以在其表面铺展,造成巨大的界面阻抗^[9-12]。在正极侧,通常采用烧结的方法加强界面接触。然而,高温烧结易产生锂离子绝缘扩散相,因此亦造成阻抗的增加^[13-15]。电池较大的阻抗值将导致极化增加与容量衰减加速,严重制约着氧化物基固态电池的应用^[16]。

基于以上问题,本研究以石榴石型氧化物电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 为研究对象,通过在正负极界面引入缓冲层的方法降低界面阻抗。在负极侧,采用能够与金属锂发生合金反应的铝作为修饰层,利用合金反应加强熔融态金属锂在 LLZO 表面的铺展,从而加强界面接触。在正极侧,引入了聚合物型固体电解质作为缓冲层,利用聚合物电解质延展性好的特点,能够一定程度上抑制因为活性物质体积应变而带来的接触损失,稳定界面接触。得益于界面阻抗的降低,所组装的锂/锂对称电池与钴酸锂/金属锂全电池的电化学性能均获得了显著的提高。

1 实验

1.1 金属铝负极界面修饰层的制备

采用各类物理沉积手段制备金属铝界面修饰薄膜。1) 热蒸镀法:铝基材质量为 10 g,加热舟为钨片,通电电流大小为 3 A,LLZO 基材距钨片 10 cm,

蒸镀时间为 1 min;2) 磁控溅射法:靶材为铝靶、靶基距为 10 cm,溅射功率为 100 W,溅射时间为 2 min;3) 原子层沉积法:靶材为铝靶、靶基距为 15 cm,溅射功率为 50 W,溅射时间为 4 min。

1.2 PEO/PVDF 正极界面缓冲层的制备

将聚氧化乙烯(PEO)或聚偏二氟乙烯(PVDF)溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,其中聚合物电解质质量比为 15%。加入一定质量的 LiTFSI,使得各自的 Li/O 比值为 1:15。将溶液各置于聚四氟乙烯(PTFE)圆盘中,先于真空环境下自然晾干 72 h,再置于真空环境下 60 °C 烘 30 h 以除去 NMP 溶剂,最终得到聚合物电解质缓冲层。

1.3 金属锂对称电池与钴酸锂/金属锂电池的组装

将未经修饰与经铝修饰的 LLZO 组装成 Li 对称电池。金属锂片直径为 10 mm,LLZO 直径为 12 mm。将金属锂置于 200 °C 加热板上熔化,并压制于 LLZO 两侧。采用不锈钢片作为集流体。钴酸锂正极片采用涂覆法制备。钴酸锂、导电剂与粘结剂的质量比为 8:1:1,待裁片后压制于 LLZO 表面。将聚合物缓冲层置于 LLZO 与正极片之间,而未经修饰处理的正极片则需经过氩气环境下 800 °C 烧结以加强其与 LLZO 之间的接触。

1.4 材料测试表征

采用电化学阻抗谱研究不同制备方法得到的铝修饰层对负极界面阻抗,以及不同聚合物缓冲层对正极界面阻抗的影响。采用 SEM(JOEL JSM6390)研究未经修饰与经铝修饰的 LLZO/金属锂界面形貌,探索其接触情况。锰酸锂/金属锂电池采用软包电池组装,具压力为 10 kPa,锂对称电池采用 2032 扣式电池组装,两者的充放电曲线均采用蓝电(LAND CT2001A)测试系统获得。

2 结果与讨论

2.1 铝薄膜修饰负极界面

图 1 为 LLZO 负极界面问题由来与铝修饰层降低界面阻抗的示意图。LLZO 表面痕量的碳酸锂、氢氧化锂污染层常被称为“疏锂层”。由于电解质表面不是绝对意义上的平整,因此 LLZO 与金属锂的固-固接触必然引入孔洞。即使金属锂熔融,疏锂层的存在亦将导致金属锂难以铺展,从而使得接触不牢固。而采用铝修饰层后,金属锂与铝发生合金反应,从而能够降低 LLZO 表面能,加强金属锂与 LLZO 之间的界面接触。

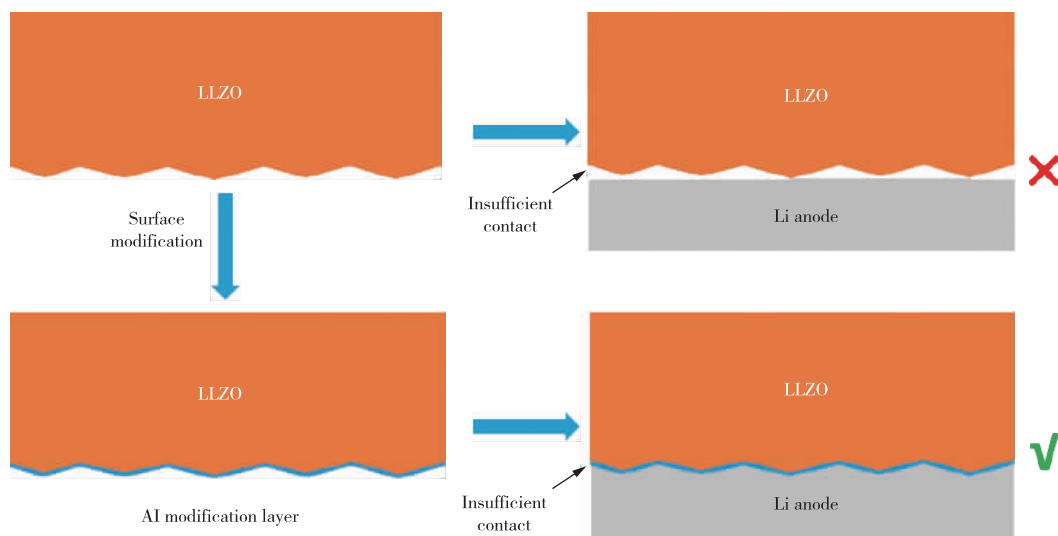


图 1 铝薄膜修饰负极界面示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of Al modified the anodic interface

通过 LLZO/金属锂断面 SEM 图像可直观地得到界面接触信息。如图 2(a) 所示, LLZO 与金属锂之间存在明显的间隙, 其中最大间隙处可超过 $5\ \mu\text{m}$ 。界面间隙的存在将严重阻碍锂离子在界面

的传输, 造成巨大的阻抗与电池极化。相比之下, 经铝修饰后, 如图 2(b) 所示, 界面间隙消失, LLZO 与金属锂形成牢固的接触。界面牢固的物理接触将有助于锂离子在金属锂负极上均匀的沉积与剥离。

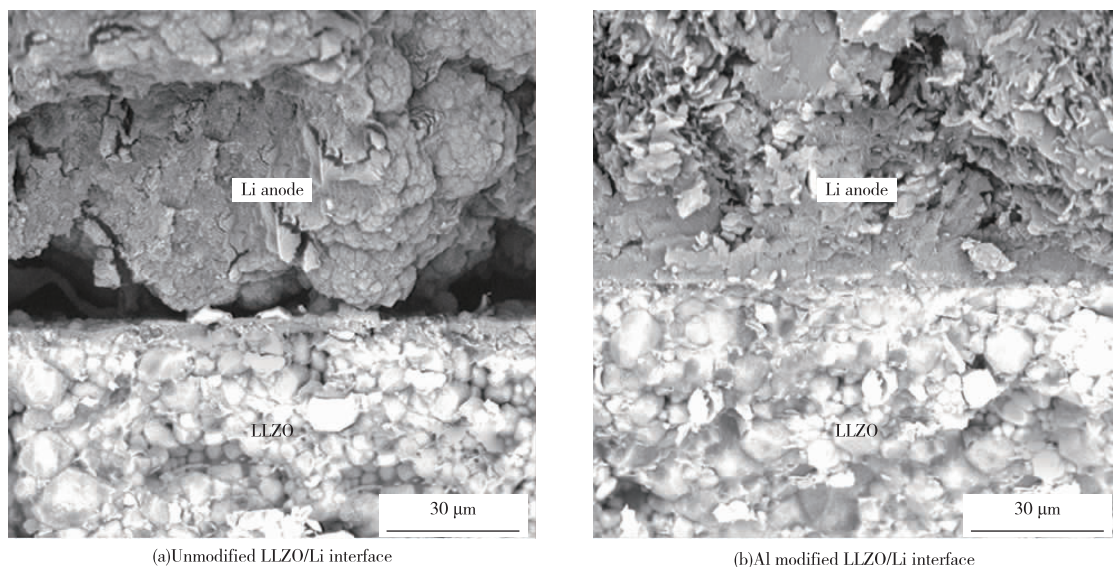


图 2 断面 SEM 图像: (a) 未经修饰的 LLZO/Li 界面; (b) 经铝修饰的 LLZO/Li 界面

Fig. 2 SEM images of cross-section: (a) unmodified LLZO/Li interface; (b) Al modified LLZO/Li interface

通过组装锂/锂对称电池, 即 Li/LLZO/Li 结构, 可获得界面阻抗相关信息。由于金属锂是对称存在的, 因此界面阻抗将包含两个相同的负极界面阻抗部分。如图 3(a) 为未经任何修饰的对称电池的电化学阻抗谱。其中, 最高频率为 $2\ \text{MHz}$, 最低频率为 $200\ \text{mHz}$ 。其谱线包括了三个部分的阻抗, 在最高频点的延长线与实轴的交点为 LLZO 的本

体阻抗, 在等效电路图上可用一个电阻元件代替。在中高频区域的半圆为 LLZO 的晶界阻抗, 可用一个电阻元件与电容元件的并联代替。在中频与中低频区域则为两个相同的 LLZO/Li 界面阻抗, 其截止点为 $1.2\ \text{Hz}$ 处。而在低于 $1\ \text{Hz}$ 的低频段则为电极扩散阻抗。由于电解质的横截面积为 $1.13\ \text{cm}^2$ 。经拟合与计算得, LLZO 的体相单位面积阻抗值为

$63.2 \Omega/\text{cm}^2$;晶界单位面积阻抗值为 $121.5 \Omega/\text{cm}^2$;未经修饰的 LLZO/Li 单位面积界面阻抗值为 $632.5 \Omega/\text{cm}^2$ 。

此外,图 3(b)~(d)分别对比了经热蒸镀、磁控溅射以及原子层沉积铝薄膜所获得的 LLZO/Li 单位面积阻抗。可以发现,一方面,经铝修饰后 LLZO/Li 单位面积阻抗均显著降低,此现象可归因于铝锂合金反应大大增强了金属锂在 LLZO 表面的浸润,因而加强了界面接触。此外,经原子层沉积

铝所获得的界面阻抗值最低,仅为 $31.2 \Omega/\text{cm}^2$;经过磁控溅射沉积铝所获得的界面阻抗值次之,测得为 $78.8 \Omega/\text{cm}^2$;而经过热蒸镀沉积铝所获得的界面阻抗值相对最高,测得为 $146.3 \Omega/\text{cm}^2$ 。这可能是由于通过原子层沉积获得的铝薄膜最为致密和均匀,而热蒸镀法所制得的铝薄膜相对呈岛状生长,因而与金属锂的合金反应不均匀。

通过锂对称电池的直流极化平台,可探究负极界面的稳定性。图 4 为不同电流密度下的锂/锂对

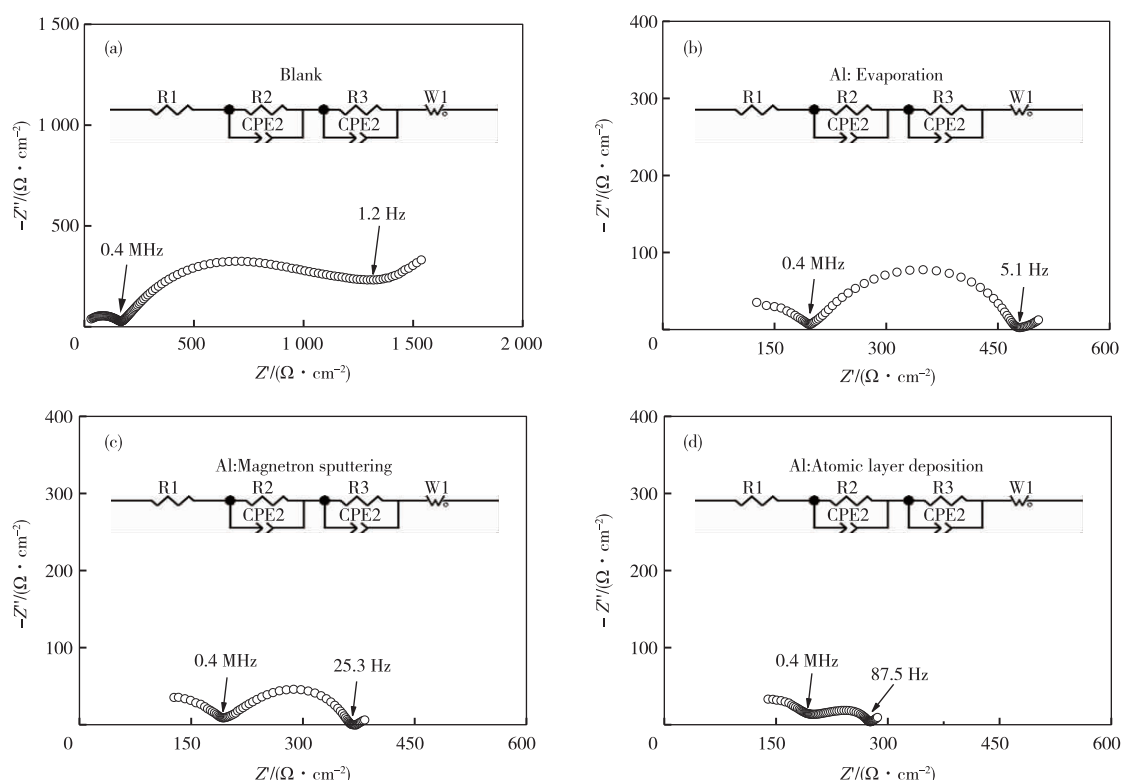


图 3 锂/锂对称电池的电化学阻抗谱:(a)未经修饰;(b)热蒸镀铝修饰;(c)磁控溅射铝修饰;(d)原子层沉积铝修饰

Fig. 3 EIS profile of the Li symmetric cells: (a)Unmodified; (b)Evaporated Al; (c)Magnetron sputtered Al; (d)Atomic layer deposited Al

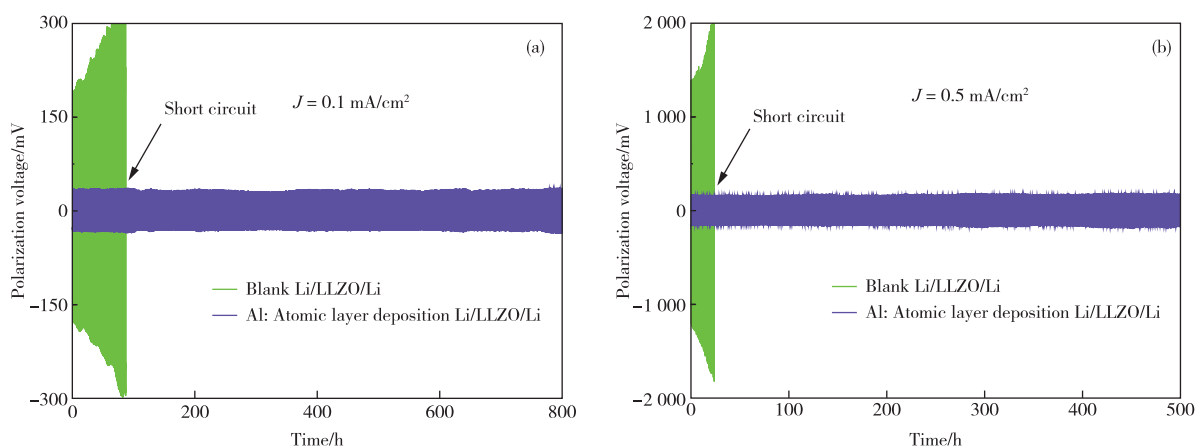


图 4 不同电流密度下的锂/锂对称电池的直流极化图谱:(a) $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$; (b) $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$

Fig. 4 The polarization voltage of the Li symmetric cell under different current densities: (a) $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$; (b) $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$

称电池的直流极化图谱。未经修饰的对称电池在第82 h处循环停止,原因是发生了短路。而经过铝修饰后界面接触得到改善,对锂枝晶可起到有效的抑制,界面稳定性增强,电池循环800 h极化电压平台未发生变化,且无短路发生。当电流密度增大五倍,即 0.1 mA/cm^2 后,未经修饰处理的对称电池在第23 h即发生了短路现象,因而循环中止。经铝修饰样品在500 h内极化电压平台仍未发生变化,因而验证了铝修饰层可显著地改善LLZO负极界面稳定性。

2.2 聚合物薄膜修饰正极界面

本研究在探索负极界面阻抗降低的同时,亦研究了正极界面阻抗的降低。由于金属锂为平板电极,LLZO/Li之间的接触为二维接触;而正极界面为三维接触,即粉末电极。因此由于电极体积变化而造成的接触损失更为严重。目前常见的正极界面

处理方法是高温烧结,尽管能够加强界面接触,但通常会引入锂离子绝缘扩散相,因此仍将造成界面阻抗的增加。本研究通过引入聚合物电解质的方法处理正极界面阻抗问题,其中为了避免负极界面的影响,所有电池样品的负极界面均采用铝修饰层处理。如图5(a)所示,电池总阻抗为 $1\,638.1 \, \Omega/\text{cm}^2$,在除去LLZO的体阻抗、晶界阻抗以及负极界面阻抗后,无缓冲层的正极界面阻抗为 $1\,457.2 \, \Omega/\text{cm}^2$ 。图5(b)与(c)则对比了PVDF与PEO缓冲层的修饰效果。可以看出,经PEO修饰后,电池总阻抗($298.7 \, \Omega/\text{cm}^2$)明显小于经PVDF修饰的全电池阻抗($663.5 \, \Omega/\text{cm}^2$)。其中,PEO修饰的正极界面单位面积阻抗仅为 $60.3 \, \Omega/\text{cm}^2$,其原因可能是因为PEO分子量比PVDF更小,因此锂离子通过高分子链段扰动传播的速率更快。

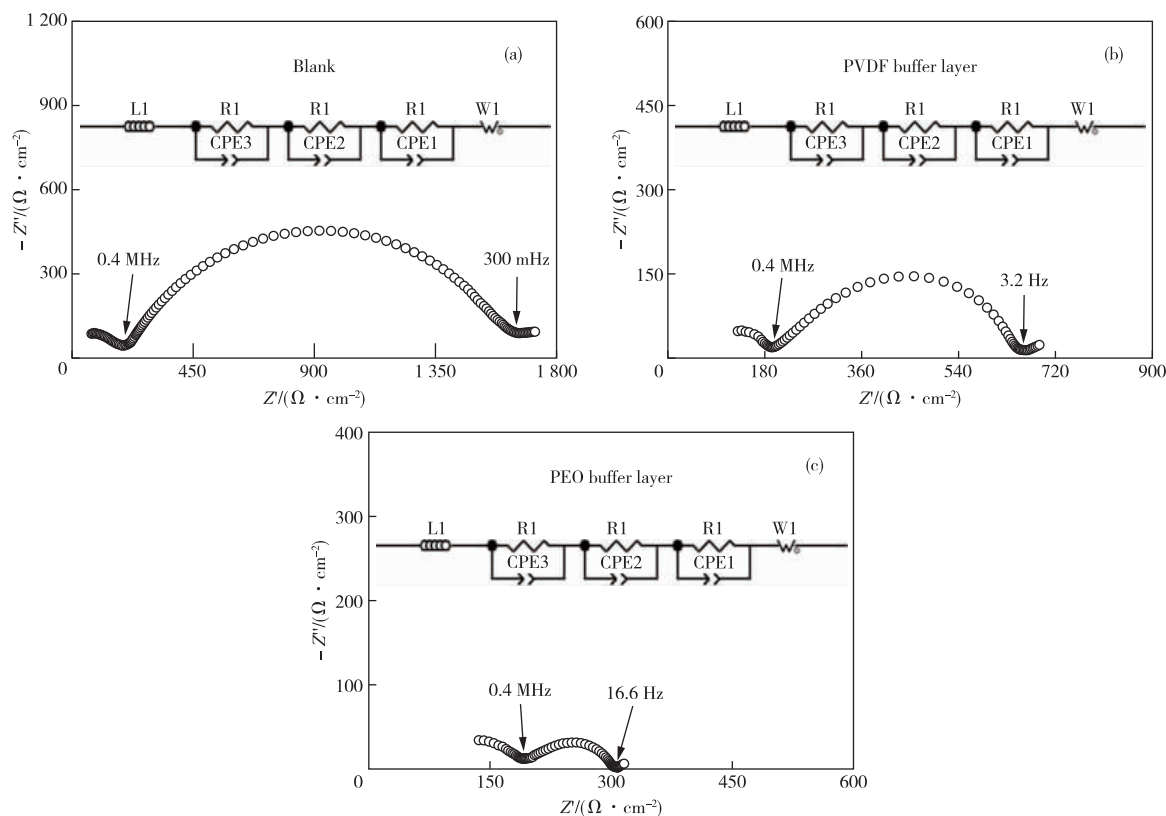


图5 钴酸锂/金属锂全电池的电化学阻抗谱:(a)未经修饰;(b)PVDF正极缓冲层;(c)PEO正极缓冲层

Fig. 5 EIS profile of the Lithium cobalt oxides/Li full cells: (a) Unmodified; (b) PVDF buffer layer; (c) PEO buffer layer

2.3 全电池电化学性能

进一步地,本研究通过全电池充放电与循环测试验证正负极界面修饰层引入的实际应用价值。图6(a)为电池在 25°C 下 0.1C 首圈充放电曲线。考虑到PEO的氧化电位有限,过高的充电电压可能导致PEO的分解,因此充电截止电压设为 4.3 V 。由于未经正极与负极处理的电池阻抗较大,因此极化

明显,且放电比容量仅为 106.8 mAh/g 。而经过界面修饰后,电池极化显著降低,放电比容量增加至 127.1 mAh/g 。图6(b)为两者 $0.1\sim 2\text{C}$ 倍率性能对比,可以看出,经界面修饰后,放电比容量增加了 $20\sim 35 \text{ mAh/g}$ 。而图6(c)所示的 0.1C 循环性能对比更加明显。未经界面修饰的电池100圈循环后容量衰减明显,保持率仅为 43.3% 。而得益于界面

修饰带来的高界面稳定性,在正极经 PEO 与负极经铝修饰后,电池 100 圈后容量保持率高达 95.1%。图 6(d)则测试了两者更高倍率下(1C)的长循环性

能。未经界面修饰的电池 300 圈循环后容量便接近于零,总保持率仅为 5.1%。而经铝修饰后,电池容量保持稳定,500 圈后容量保持率仍可达到 72.3%。

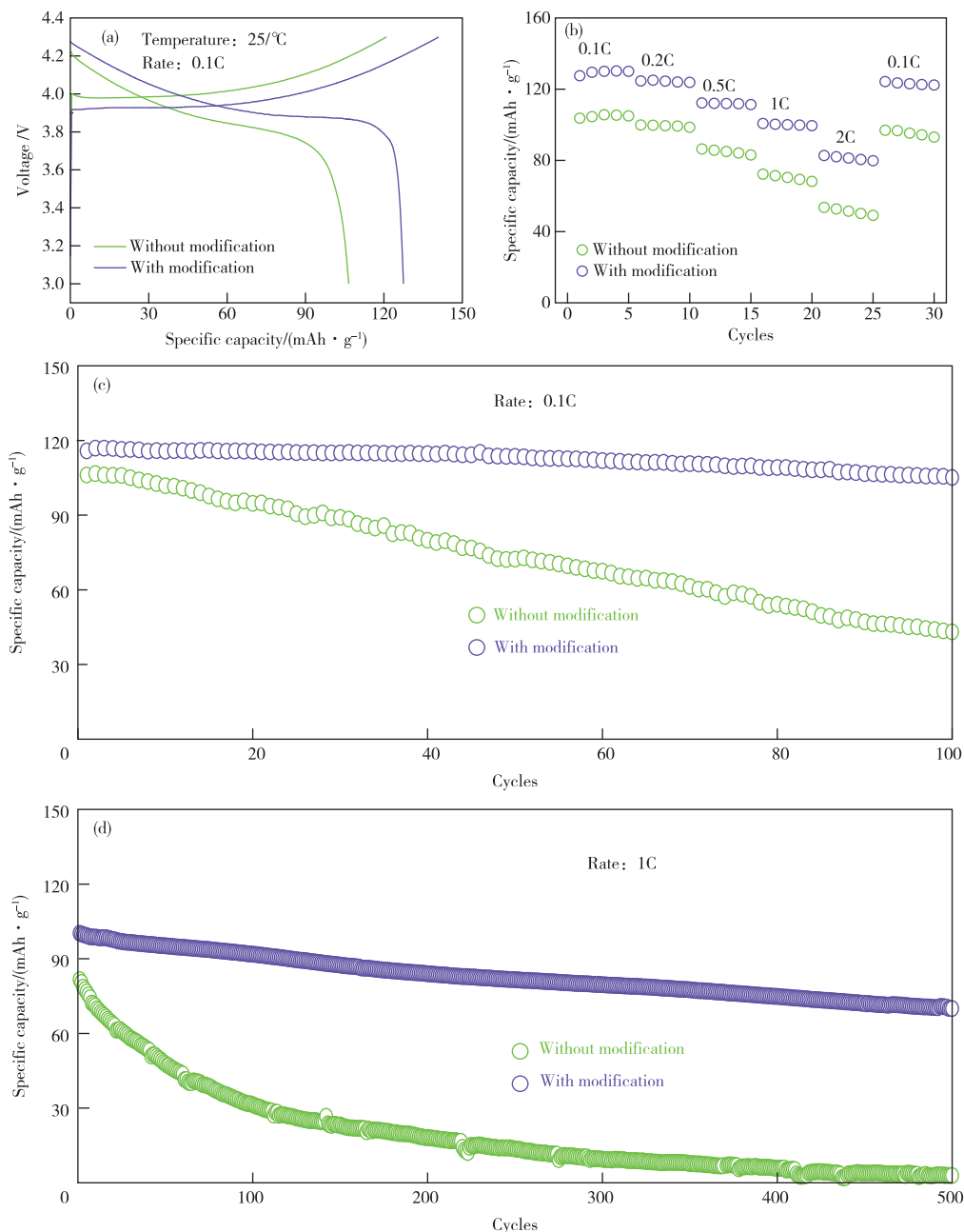


图 6 (a)首圈充放电曲线;(b)倍率性能;(c)0.1C 循环性能;(d)1C 循环性能

Fig. 6 (a)Initial charge/discharge curves;(b)Rate performance;(c)0.1C cycling performance;(d)1C cycling performance

3 结论

采用在负极界面引入铝修饰层与正极界面引入 PEO 修饰层的策略,同时降低了 LLZO 基固态电池的界面阻抗。负极界面阻抗的降低得益于铝锂合金反应,因此金属锂在 LLZO 表面的浸润性增强。正极界面阻抗的降低得益于 PEO 优异的延展性从而

化固-固刚性接触为柔性接触。通过以上界面修饰方法,负极界面单位面积阻抗由 632.5 Ω/cm^2 降低至 31.2 Ω/cm^2 ;正极界面则由 1457.2 Ω/cm^2 降低至 60.3 Ω/cm^2 。由于阻抗的降低,锂对称电池循环稳定性增强,钴酸锂/金属锂全电池的循环寿命亦获得提升,0.1C 循环 100 圈后的容量保持率由未经处理的 43.3% 提升至 95.1%。1C 循环 500

圈后的容量保持率由未经处理的 5.1% 提升至 72.3%。

参考文献:

- [1] HE X, DAI Y N, LU G, et al. Tuning interface lithiophobicity for lithium metal solid-state batteries[J]. ACS Energy Letter, 2021, 7(11): 131-139.
- [2] XIA Z, WU Z, An X, et al. Anode-free rechargeable lithium metal batteries: progress and prospects[J]. Energy Storage Materials, 2020, 32(8): 386-401.
- [3] ZHANG Z, SHAO Y, LOTSCH B, et al. New horizons for inorganic solid state ion conductors[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(3): 1945-1976.
- [4] XIA Q, NI M, CHEN M, et al. Low-temperature synthesized self-supported single-crystalline LiCoO_2 nanoflake arrays as advanced 3D cathodes for flexible lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(11): 6187-6195.
- [5] JANEK J, ZEIER W. A solid future for battery development[J]. Nature Energy, 2016, 1: 1010. DOI: 10.1010/nem.8b05132.
- [6] ZHU Y, LI L, WANG Z S, et al. Dopant - dependent stability of garnet solid electrolyte interfaces with lithium metal[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9: 1803440. DOI:10.1002/aenm.201803440.
- [7] 张克宇, 高耕, 王倩雯, 等. 高性能锂离子电池草酸亚铁负极材料的可控制备[J]. 有色金属工程, 2021, 11(1): 1-6.
- ZHANG Keyu, GAO Geng, WANG Qianwen, et al. Controlled fabrication of iron oxalate as high-performance anode materials for lithium-ion batteries [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(1): 1-6.
- [8] 彭盼盼, 来雪琦, 韩啸, 等. 锂离子电池负极材料的研究进展[J]. 有色金属工程, 2021, 11(11): 80-91.
- PENG Panpan, LAI Xueqi, HAN Xiao, et al. Recent progress of anode materials for lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metals Engineerings, 2021, 11(11): 80-91.
- [9] XU K. Electrolytes and interphases in li-ion batteries and beyond[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(13): 11503-11618.
- [10] FENG L, LI L, WANG H, et al. Break-Even analysis of all-solid-state batteries with li-garnet solid electrolytes[J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(5): 2202-2207.
- [11] SHAO Y Z, LI X F, WANG J, et al. Drawing a soft interface: an effective interfacial modification strategy for garnet-type solid-state li batteries[J]. ACS Energy Letter, 2018, 3(9): 1212-1218.
- [12] HAN F, ZHU Y, HE X, et al. Electrochemical stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 6(11): 1501590. DOI:10.1002/aenm.201501590.
- [13] DENG T, LIANG W, WU Z Z, et al. Tuning the anode-electrolyte interface chemistry for garnet-based solid-state li metal batteries[J]. Advanced Materials, 2020, 32(1): e2000030. DOI:10.1002/adma.202000030.
- [14] WANG S H, DUAN L, FENG L, et al. Tuning wettability of molten lithium via a chemical strategy for lithium metal anodes[J]. Nature Communication, 2019, 10(1): 4930. DOI:10.1038/s41467-019-12938-4.
- [15] CHEN S, NI Z, TIAN F, et al. The Influence of surface chemistry on critical current density for garnet electrolyte[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 15(3): 2113318. DOI:10.1002/adfm.202113318.
- [16] LIU X, PANG M, SHI B, et al. Local electronic structure variation resulting in Li 'filament' formation within solid electrolytes[J]. Nature Materials, 2021, 20(12): 1485-1490.

(编辑 崔 颖)