

浓度梯度PEO-LLZTO-LATP固态电解质的制备及性能研究

吴毅强, 刘圣奇, 杨晨, 张真硕, 孙浩宁, 王积辉, 刘争*

五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门

收稿日期: 2024年4月7日; 录用日期: 2024年5月23日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

复合固态电解质因其兼具一定的柔性与机械强度, 能够发挥无机固态电解质与有机固态电解质各自的优点使得整体性能得到提升, 且可以通过调节各组分的比例使其具备不同的性能。然而, 仅靠调节各组分的比例得到的浓度单一的复合固态电解质难以同时满足复合电解质对于负极|电解质与正极|电解质界面的不同需求。因此, 为克服单一浓度复合固态电解质存在的局限性, 本文通过简单的堆叠与热压工艺, 合成得到了无机填料具有浓度梯度分布的PEO-LLZTO-LATP复合固态电解质(GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}), 使复合电解质两侧具备不同的电化学性能以分别满足与负极和正极的不同界面需求。梯度结构的设计使复合电解质实现了低无机填料含量的负极侧与Li金属良好的界面接触以及较高的离子电导率($1.01 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), LLZTO在负极侧的采用确保了与Li负极良好的化学相容性, 同时高无机填料含量的正极侧提供了良好的枝晶抑制能力, 采用电化学稳定性相对更高的LATP作为正极侧的无机填料进一步有效地提升了复合电解质的电化学窗口(5.0 V vs. Li/Li⁺)。GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}能够在0.1 mA·cm⁻²和50℃下稳定锂剥/镀循环超过1900 h。组装的Li|GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}|LFP全电池在0.1 C电流密度下的放电比容量为157.3 mAh·g⁻¹, 进行70次循环后容量保持率为90.1%。

关键词

复合固态电解质, 无机填料浓度梯度, Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂, Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃, 电化学窗口

Preparation and Properties of Concentration Gradient PEO-LLZTO-LATP Solid Electrolyte

Yiqiang Wu, Shengqi Liu, Chen Yang, Zhenshuo Zhang, Haoning Sun, Jihui Wang, Zheng Liu*

School of Applied Physics and Materials Science, Wuyi University, Jiangmen Guangdong

*通讯作者。

文章引用: 吴毅强, 刘圣奇, 杨晨, 张真硕, 孙浩宁, 王积辉, 刘争. 浓度梯度 PEO-LLZTO-LATP 固态电解质的制备及性能研究[J]. 材料科学, 2024, 14(5): 705-712. DOI: 10.12677/ms.2024.145077

Abstract

The composite solid electrolyte has a certain flexibility and mechanical strength at the same time, which can play the respective advantages of inorganic solid electrolyte and organic solid electrolyte to improve the overall performance, and can have different performance by adjusting the proportion of each component. However, the single concentration of composite solid electrolyte obtained by adjusting the proportion of each component cannot meet the different requirements of composite electrolyte for the interface between cathode | electrolyte and anode | electrolyte at the same time. Therefore, in order to overcome the limitations of single concentration composite solid electrolyte, PEO-LLZTO-LATP composite solid electrolyte (GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}) with concentration gradient distribution of inorganic filler was synthesized by simple stacking and hot pressing process, so that the two sides of the composite electrolyte can have different electrochemical properties to meet the different interface requirements with cathode and anode respectively. The gradient structure design enables the composite electrolyte to achieve good interface contact with Li metal at the anode side with low inorganic filler content and high ionic conductivity ($1.01 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). The use of LLZTO at the anode side of the electrolyte ensures good chemical compatibility with the Li anode. While the cathode side of the electrolyte with high inorganic filler content provides good dendrite inhibition ability. Using LATP as the inorganic filler at the cathode side with relatively higher electrochemical stability further effectively improves the electrochemical window of the composite electrolyte (5.0 V vs. Li/Li⁺). GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} can stabilize the lithium stripping/plating cycle for more than 1900 h at 0.1 mA·cm⁻² and 50°C. The specific discharge capacity of Li|GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}|LFP battery at 0.1 C current density was 157.3 mAh·g⁻¹, and the capacity retention rate was 90.1% after 70 cycles.

Keywords

Composite Solid Electrolyte, Inorganic Filler Concentration Gradient, Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂, Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃, Electrochemical Window

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着手机电池、电动汽车等清洁能源的飞速发展，人们对电动汽车的续航里程与提速性能的要求逐渐提高[1]。然而，目前的锂离子电池存在能量密度受限以及易燃的液态电解质所带来的安全风险等问题[2] [3]。固态电解质可以避免与锂金属表面的连续副反应，并且其高机械强度使其具备一定程度上抑制锂枝晶生长和传播的能力。因此，采用固态电解质替代液态电解质构成的全固态锂金属电池更适合满足大众对更高能量密度以及安全性储能能源的实际需求[4] [5]。

固态电解质可分为无机固态电解质、聚合物固态电解质以及复合固态电解质[6]。其中复合固态电解质因其同时具备一定的柔性与机械强度，能够结合无机固态电解质与有机固态电解质各自的优点使其整体性能得到提升，得益于内部聚合物的存在使其具备良好的可塑性与可加工性[7] [8]。在众多聚合物电解质中，聚氧化乙烯(PEO)具有良好的成膜性，与 Li 较好的相容性以及低成本等优势，使其成为较为理想

的聚合物基质选择[9]。然而,其较低的室温离子电导率以及电化学窗口(高于 3.8 V vs. Li/Li⁺即发生分解)限制了其实际应用[10]。通过引入活性无机填料如 Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ (LLZTO)、Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) 可以有效提升 PEO 基复合电解质的离子电导率以及电化学稳定性,且可以通过调节复合电解质中各无机填料的比例,使其具备不同的性能[11]。研究者们对 PEO-LLZTO 复合电解质中 LLZTO 的组分含量能够极大程度影响复合电解质的整体性能。较低 LLZTO 含量的 Ceramic-in-polymer (CIP)复合电解质具有相对更高的离子电导率、与 Li 良好的界面相容性与界面润湿性,可用于小型柔性储能装置[11] [12]。然而,由于 PEO 较低的机械强度,较低含量的 LLZTO 对复合电解质的机械性能提升有限,且并不能够有效提升电解质整体的电化学窗口。相较于 CIP 电解质,以 LLZTO 为主体的 Polymer-in-ceramic(PIC)复合电解质具有更高的机械强度,使其抑制锂枝晶的性能更为优异。同时得益于 LLZTO 的高电化学稳定性,高含量 LLZTO 的引入能够有效提高 PEO-LLZTO 复合电解质整体的电化学窗口[13] [14]。然而,由于柔性组分 PEO 比例的降低,PIC 电解质的界面接触较差,从而导致了较大的界面电阻。由此可见,CIP 和 PIC 复合固态电解质的性能表现各有所长,但是均难以取得令人满意的综合性能。仅靠调节各组分的比例得到的浓度单一的复合固态电解质难以兼具良好的离子电导率、界面接触、高机械强度与电化学窗口。

在此基础上,针对复合固态电解质的现存问题,本文选择 LLZTO、LATP 作为无机填料,PEO 作为聚合物基质的复合固态电解质作为研究对象,为满足复合电解质对于阳极|电解质与阴极|电解质界面的不同需求。本文采用简单的溶液浇铸法,引入无机填料浓度梯度的设计思路,采用简单的堆叠与热压工艺,设计得到了整体由三层不同无机填料浓度的 PEO-LLZTO 与 PEO-LATP 复合电解质组成的浓度梯度复合固态电解质(GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}),其中低无机填料含量的一侧(20 wt% LLZTO)与 Li 阳极接触,以改善与 Li 之间的界面接触与界面相容性,而高无机填料含量的另一侧(70 wt% LATP)与阴极接触,以提高电解质的电化学窗口以及机械强度。在无机填料的选择上,复合电解质靠近负极一侧采用与 Li 化学相容性良好的 LLZTO 为避免与 Li 金属不稳定的 LATP 与负极接触导致电化学性能下降,而正极侧采用电化学窗口相对更高且成本更为低廉的 LATP(约为 LLZTO 的 1/4)作为无机填料以提高电解质的抗氧化分解能力以及极大程度上降低复合电解质的整体生产成本,提高其面向实际应用的可行性。结果表明,浓度梯度的存在相较于单一组分的复合电解质,具有以下优势: 1) 浓度梯度的存在使复合电解质膜的两侧具有不同电化学性能,能够同时实现负极侧良好的界面接触以及正极侧高电化学窗口,分别满足阳极|电解质和阴极|电解质界面的不同需求,复合电解质整体的离子电导率与电化学窗口均得到了提升; 2) 复合材料组成和结构的梯度变化能够消除突变界面,提供良好的界面兼容性。

2. 实验部分

在惰性气氛手套箱中,在三份由 0.6 g PEO、0.24 g LiTFSI 以及 15 g 乙腈溶剂所组成的电解质前驱体浆料中分别添加 0.21 g LLZTO、0.42 g LLZTO 与 0.42 g LATP、1.95 g LATP 纳米陶瓷粉末,均匀混合后得到三份不同浓度的复合电解质浆料。采用溶液浇铸法将浆料浇铸至聚四氟乙烯模具上,随后转移至真空烘箱中在 50℃ 环境下真空干燥 48 h,分别得到 20 wt% LLZTO 的 PEO-LLZTO、50 wt% LLZTO&LATP 的 PEO-LLZTO-LATP、70 wt% LATP 的 PEO-LATP 复合电解质,分别命名为 CSE-20_{LLZTO}、CSE-50_{LLZTO-LATP} 以及 CSE-70_{LATP}。将已制备得到的三份复合电解质薄膜按浓度大小的顺序依次堆叠,并在 70℃、压力为 7 MPa 的环境下热压 1 h,以确保得到的多层复合电解质薄膜中无机填料整体呈现梯度分布的效果,材料的示意图如图 1 所示。得到的梯度复合固态电解质薄膜命名为 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP},无中间过渡层的对照组命名为 CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}。将样品裁成 16 mm 直径的圆片后送入手套箱进行电池组装以及后续材料表征以及电化学性能的测试。

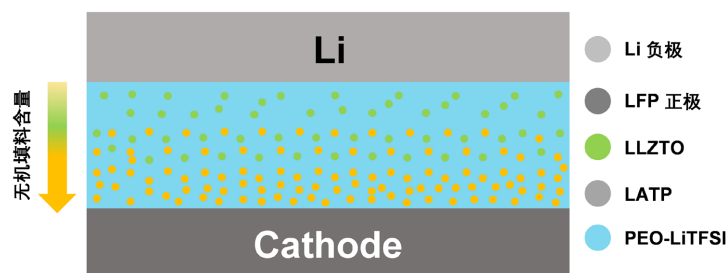


Figure 1. Schematic diagram of GCSE-20LLZTO-50-70LATP composite gradient solid electrolyte

图 1. GCSE-20LLZTO-50-70LATP 复合梯度固态电解质的示意图

3. 结果与讨论

我们采用 SEM 以及 EDS 对材料的表面形貌以及元素分布情况进行表征分析, GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 薄膜的横截面 SEM 图像如图 2(a)所示, 薄膜厚度为 $\approx 220\ \mu\text{m}$, 图像中可以观察到 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 的三层结构, 从上到下分别对应着内部的 CSE-20_{LLZTO}、CSE-50_{LLZTO-LATP} 以及 CSE-70_{LATP}, 且结构上层次分明无缝隙, 这表明多层叠加进而热压的方式能够在宏观上有效消除内部各复合电解质之间的界面, 产生良好的界面融合和连接, 并实现了复合电解质结构上的多层分布。GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 薄膜横截面的 EDS 能谱如图 2(b), 图 2(c)所示, 图中 Ta 与 Ti 元素的分布能够分别代表 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 中 LLZTO 与 LATP 粒子的分布情况, 可见图中电解质下层并无 LLZTO 的分布, 而上层并无 LATP 的分布, 分别与 CSE-20_{LLZTO} 中无 LATP 的存在以及 CSE-70_{LATP} 中无 LLZTO 的存在相对应。此外, Ti 元素的 EDS 的亮度渐变较为明显, 与 LATP 的含量从上到下为 0 wt%~25 wt%~70 wt%相对应, 而 Ta 元素的 EDS 的亮度渐变并不是十分明显, 同样与 LLZTO 含量从上到下为 20 wt%~25 wt%~0 wt%相对应。因此, 结合 LLZTO 与 LATP 整体来看, 能够表明 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 中无机填料浓度的梯度式的分布, 从上层至下层逐层增加, 这与各层中无机填料浓度大小(20 wt%、50 wt%、70 wt%)相对应。除此之外, 各层元素的分布也较为均匀, 表明 LLZTO 以及 LATP 颗粒在各层中是均匀分布的。另外, 我们采用 XRD 对材料的晶体结构进行表征, GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 薄膜两侧的 XRD 扫描曲线如图 2(d)所示, 由于薄膜两侧无机填料的不同, 其正反面的 XRD 图像具有明显的不同, 含有 20 wt% LLZTO 一侧显示的晶相特征峰与 LLZTO 的标准 PDF 卡保持一致, 且未出现 LATP 对应的晶相特征峰, 含有 70 wt% LATP 一侧显示的晶相特征峰与 LATP 的标准 PDF 卡保持一致, 且未出现 LLZTO 对应的晶相特征峰, 其对照谱为 LLZTO 与 LATP 的标准 PDF 卡。进一步验证 LLZTO 与 LATP 并不同时存在于薄膜同一侧, 且两者与 PEO 结合后其各自的晶型并未发生改变, 表明了 PEO 与 LATP 以及 LLZTO 能够稳定共存。值得注意的是, 图示中 2θ 角为 19.5° 以及 23.4° 代表 PEO 的晶相特征峰在薄膜两侧具有明显的不同, 含有 20 wt% LLZTO 一侧能够明显观察到属于 PEO 的特征峰, 而 70 wt% LATP 的另一侧几乎看不见 PEO 的特征峰, 这表明无机填料的存在能够降低 PEO 的结晶度, 且结晶度随着无机填料含量的增加而进一步降低。

复合电解质的离子电导率采用电化学交流阻抗法(EIS)进行测定, 本文采用 SP-240 单通道电化学工作站对组装的 SS|SS 对称扣式电池其交流阻抗, 频率为 100 mHz~7 MHz, 振幅为 10 mV。GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 以及 CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP} 在 50°C 下的电化学阻抗以及随恒温静置时间变化的 EIS 图如图 3(a), 图 3(b)所示, 相应的离子电导率等信息如表 1 所示。CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP} 与 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 在 50°C 下的离子电导率分别为 $6.57 \times 10^{-5}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1.01 \times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这表明梯度过渡中间层能够有效促进复合电解质内部 Li^+ 的迁移, 从而使得离子电导率得到提升。此外, 不难看出, 随着静置时间的增加, 两者的电化学阻抗均表现出不断减小并逐渐趋于稳定的趋势。相较于

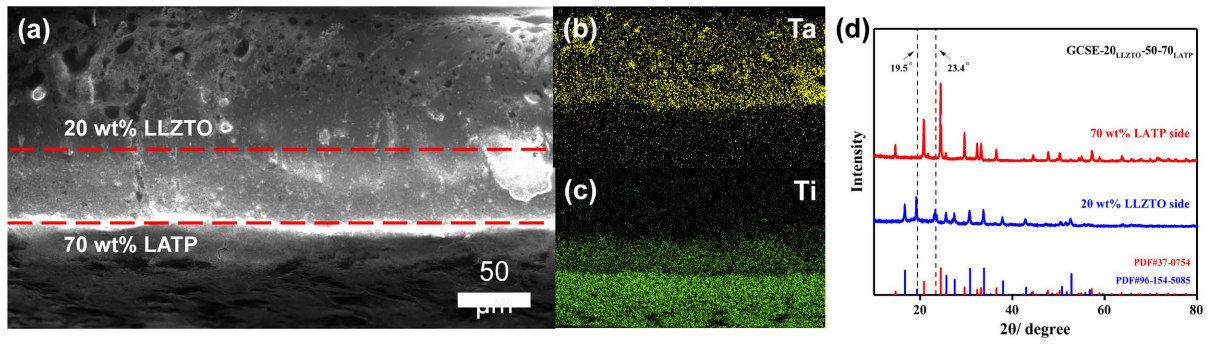


Figure 2. (a) SEM image of GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} cross-section and the corresponding (b)~(c) EDS energy spectra; (d) XRD patterns of the front and back of the GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} film
图 2. GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 横截面的(a) SEM 图以及对应的(b)~(c) EDS 能谱图; (d)GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 薄膜正反面的 XRD 图谱

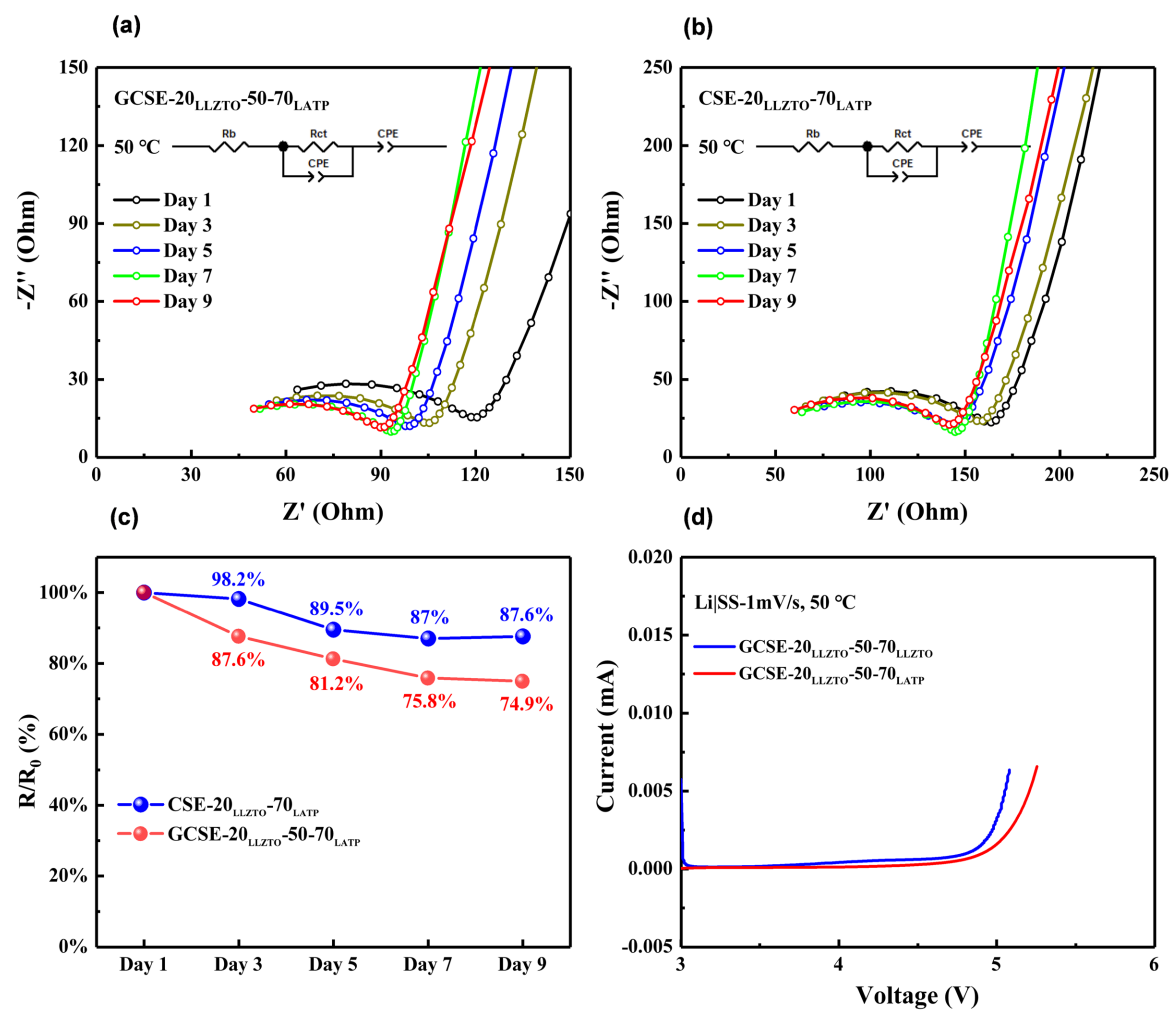


Figure 3. EIS plots of electrochemical impedance versus time for (a) GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} and (b) CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP} at a constant static temperature of 50 °C; and the corresponding rate of change of impedance versus static time;(d) the LSV of the GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} versus the GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LLZTO}
图 3. (a) GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 与(b) CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP} 在 50 °C 恒温静置下的电化学阻抗随时间变化的 EIS 图; 以及(c)相应的阻抗随静置时间变化率; (d) GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 与 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LLZTO} 的 LSV 对比图

CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}, GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 的电化学阻抗下降的幅度更大。相应的阻抗变化率如图 3(c) 所示, 其中 R₀ 为电解质的初始阻抗。经过 9 天的静置时间, CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP} 的阻抗降低至初始阻抗的 87.6%, 而 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 的阻抗降低至了初始阻抗的 74.9%。阻抗随静置时间下降的现象可以归因于: 1) 复合电解质在玻璃化转变温度附近的静置环境下变得更为的柔性, 随着静置时间的延长, 电解质与不锈钢电极的接触更为紧密改善了界面接触, 并且在电池内部压力的作用下电解质膜的厚度进一步降低, 进而导致阻抗的降低; 2) 在恒温静置的过程中界面的融合有效促进了 Li⁺在界面处的传输, 而 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 内部的三层梯度过渡结构在静置的过程中产生了更为连续且良好的界面融合, 从而提高了复合电解质的离子电导率。为探究 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 的正极界面相容性, 我们采用线性扫描伏安法(LSV)来评估其电化学稳定性。由于正极侧采用电化学窗口相对更高且成本更为低廉的 LATP 作为无机填料, 故我们采用无机填料均为 LLZTO 的 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LLZTO} 作为对照组, 两者组装的 Li|SS 电池的 LSV 曲线如图 3(d)所示, 其中电压扫描范围为 3.0~6.0 V (vs. Li/Li⁺), 扫描速率为 1 mV·s⁻¹。其中 LLZTO 含量 20 wt% 的一侧与 Li 接触, LATP 含量为 70 wt% 的另一侧与不锈钢电极接触。可以看到两者的电化学窗口分别为约 4.8 V 与 5.0 V, 表明正极侧采用 LATP 替换 LLZTO 的方式不仅能够使梯度复合电解质的电化学窗口得到提升, 同样能够有效降低其生产成本。

Table 1. EIS test parameters for GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} and CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}
表 1. GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 及 CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP} 的 EIS 测试参数

	薄膜厚度 L (mm)	拟合阻抗 R (Ω)	测试面积 S (mm ²)	离子电导率 σ (S·cm ⁻¹)
GCSE-20 _{LLZTO} -50-70 _{LATP}	0.202	99.8	201	1.01 × 10 ⁻⁴
CSE-20 _{LLZTO} -70 _{LATP}	0.208	157.6	201	6.57 × 10 ⁻⁵

为进一步研究 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 与 Li 负极的界面稳定性反映其抑制锂枝晶的能力以及化学稳定性, 将 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 与 GCSE-20_{LLZTO}-70_{LATP} 以及只采用 LATP 作为无机填料的 PEO-LATP₂₀₋₅₀₋₇₀ 作为对照, 采用 LAND-CT2001A 电池测试系统对组装的 Li|Li 对称电池进行恒电流循环充放电测试。所用电流密度为 0.1 mA·cm⁻², 50 °C 下的恒流充放电曲线如图 4(a)~(c) 所示。Li|PEO-LATP₂₀₋₅₀₋₇₀|Li、Li|CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}|Li 以及 Li|GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}|Li 对称电池分别在循环至 700 h, 1450 h 以及 1908 h 时发生了电压突降。PEO-LATP₂₀₋₅₀₋₇₀ 发生短路的原因可能是由于循环过程中 LATP 与 Li 之间的不稳定接触导致了界面副反应的发生, 进而导致电池的短路。相比之下, LLZTO 在负极侧的引入在一定程度上改善了复合电解质与 Li 之间的界面稳定性, 且由于梯度结构良好的界面兼容性, 其相较于没有过渡中间层的复合电解质表现出更优异的恒流充放电性能, 电池在循环过程中的极化电位非常平稳, 表明其与 Li 负极之间出色的界面相容性与界面稳定性。

为了进一步验证浓度梯度对复合电解质循环稳定性的影响, 我们组装 Li|LFP 全固态电池在 50 °C 下进行恒电流充放电循环, 以评估 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 在实际应用中的可行性, 对照组为无过渡中间层的 CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}。Li|GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}|LFP 与 Li|CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}|LFP 在 50 °C 和 0.1 C 电流密度下长循环充放电曲线与对应的循环性能图如图 5(a)~(c) 所示, 使用 GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 和 CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP} 电池的初始放电比容量分别为 157.3 和 156.4 mAh·g⁻¹, 在循环 70 圈后其放电比容量下降至 141.8 mAh·g⁻¹ 与 129 mAh·g⁻¹, 容量保持率分别为 90.1% 与 82.3%。GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP} 较高的容量保持率可归因于过渡中间层的存在, 较为连续的浓度过渡界面相较于突变界面为复合固态电解质提供了更高的循环稳定性。

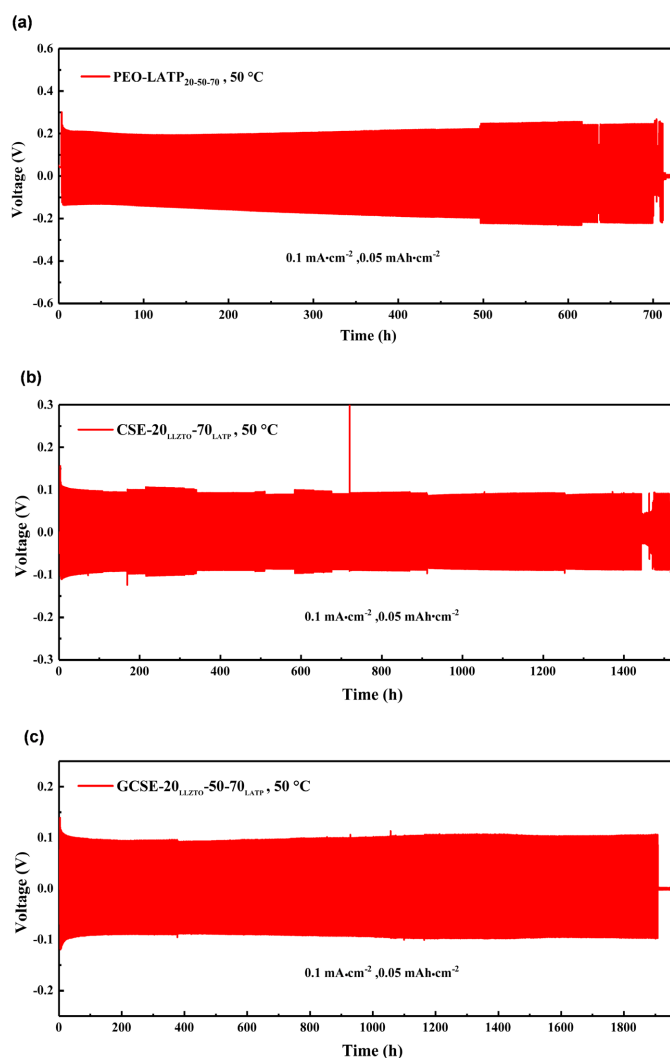


Figure 4. Constant current charge/discharge cycling diagrams of Li|PEO-LATP₂₀₋₅₀₋₇₀|Li, (b) Li|CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}|Li, and (c) Li|GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}|Li at 50 °C and current density of 0.1 mA·cm⁻²

图 4. (a) Li|PEO-LATP₂₀₋₅₀₋₇₀|Li、(b) Li|CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}|Li 以及(c) Li|GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}|Li 在 50 °C，电流密度 0.1 mA·cm⁻² 下的恒电流充放电循环图

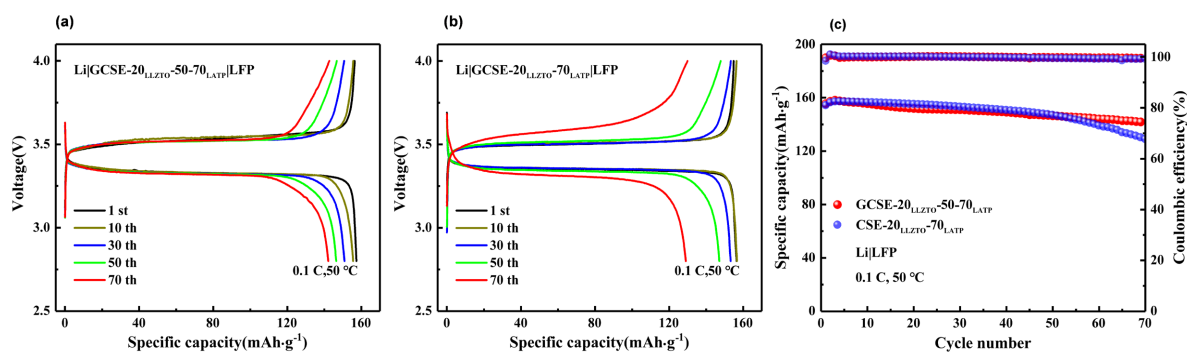


Figure 5. Cyclic charge/discharge curves of (a) Li|GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}|LFP and (b) Li|CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}|LFP batteries at 0.1 C with the corresponding (c) cycling performance graphs

图 5. (a) Li|GCSE-20_{LLZTO}-50-70_{LATP}|LFP 与(b) Li|CSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}|LFP 电池在 0.1 C 下的循环充放电曲线与(c) 循环性能图

4. 结论

本文构建了一种聚合物基质中无机填料具有浓度梯度分布的 GCSE 复合固态电解质薄膜。梯度分布结构的设计使复合电解质实现了低 LLZTO 含量的一侧与锂金属负极之间良好的界面接触与界面相容性,同时高 LATP 含量与正极接触的另一侧进一步提高了复合电解质的电化学窗口(5.0 V vs. Li/Li⁺)与抑制锂枝晶的能力,且正极侧 LATP 代替 LLZTO 的方式进一步降低了复合电解质的生产成本。此外,梯度中间过渡层的存在消除了浓差较大的突变界面以及异质界面所带来的影响,提供了良好的界面兼容性,并提升了整体的离子电导率($1.01 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。组装的 Li|GCSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}|Li 对称电池在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下能够稳定循环 1900 h 以上且极化电压较为平稳, Li|GCSE-20_{LLZTO}-70_{LATP}|LFP 全电池在 0.1 C 电流密度下的放电比容量为 $157.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 进行 70 次循环后容量保持率为 90.1%, 表明了其出色的界面稳定性与循环稳定性。综上所述,无机填料浓度梯度分布的设计结构能够分别满足阳极|电解质和阴极|电解质界面的不同需求,为复合固态电解质面向实际应用提供了一个新的解决方案。

参考文献

- [1] Arnaiz, M., Canal-Rodríguez, M., Carriazo, D., *et al.* (2023) Enabling Versatile, Custom-Made Lithium-Ion Capacitor Prototypes: Benefits and Drawbacks of Using Hard Carbon Instead of Graphite. *Electrochimica Acta*, **437**, Article 141456. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141456>
- [2] Cao, C., Li, Z.B., Wang, X.L., *et al.* (2014) Recent Advances in Inorganic Solid Electrolytes for Lithium Batteries. *Frontiers in Energy Research*, **2**, Article No. 25. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00025>
- [3] 程新兵, 张强. 金属锂枝晶生长机制及抑制方法[J]. 化学进展, 2018, 30(1): 51-72.
- [4] Wu, C.W., Ren, X., Zhou, W.X., *et al.* (2022) Thermal Stability and Thermal Conductivity of Solid Electrolytes. *APL Materials*, **10**, Article 040902. <https://doi.org/10.1063/5.0089891>
- [5] Oh, D.Y., Kim, K.T., Jung, S.H., *et al.* (2022) Tactical Hybrids of Li⁺-Conductive Dry Polymer Electrolytes with Sulfide Solid Electrolytes: Toward Practical All-Solid-State Batteries with Wider Temperature Operability. *Materials Today*, **53**, 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.006>
- [6] Fan, L., Wei, S., Li, S., *et al.* (2018) Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article 1702657. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702657>
- [7] Dirican, M., Yan, C., Zhu, P., *et al.* (2019) Composite Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **136**, 27-46. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.10.004>
- [8] Tan, S.J., Zeng, X.X., Ma, Q., *et al.* (2018) Recent Advancements in Polymer-Based Composite Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, **1**, 113-138. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0011-2>
- [9] Qiao, L., Rodriguez Pena, S., Martinez-Ibanez, M., *et al.* (2022) Anion π - π Stacking for Improved Lithium Transport in Polymer Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 9806-9816. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02260>
- [10] Zhu, P., Yan, C., Dirican, M., *et al.* (2018) Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ Ceramic Nanofiber-Enhanced Polyethylene Oxide-Based Composite Polymer Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 4279-4285. <https://doi.org/10.1039/C7TA10517G>
- [11] Chen, L., Li, Y., Li, S.P., *et al.* (2018) PEO/Garnet Composite Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries: From “Ceramic-in-Polymer” to “Polymer-in-Ceramic”. *Nano Energy*, **46**, 176-184. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.037>
- [12] Zhang, J., Zhao, N., Zhang, M., *et al.* (2016) Flexible and Ion-Conducting Membrane Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries: Dispersion of Garnet Nanoparticles in Insulating Polyethylene Oxide. *Nano Energy*, **28**, 447-454. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.002>
- [13] Huo, H., Chen, Y., Luo, J., *et al.* (2019) Rational Design of Hierarchical “Ceramic-in-Polymer” and “Polymer-in-Ceramic” Electrolytes for Dendrite-Free Solid-State Batteries. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article 1804004. <https://doi.org/10.1002/aenm.201804004>
- [14] Jiang, T., He, P., Wang, G., *et al.* (2020) Solvent-Free Synthesis of Thin, Flexible, Nonflammable Garnet-Based Composite Solid Electrolyte for All-Solid-State Lithium Batteries. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article 1903376. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903376>