

原位构建ZnO梯度缓冲层对Li|LATP界面稳定性的研究

刘圣奇, 杨 晨, 张真硕, 王积辉, 孙浩宁, 刘 争*

五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门

收稿日期: 2025年3月14日; 录用日期: 2025年4月12日; 发布日期: 2025年4月28日

摘 要

钠超离子导体(NASICON)型 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)由于其高的锂离子电导率、优异的空气稳定性和低成本而备受关注,被认为是下一代固态锂电池最有前途的固态电解质之一。然而,由于其与锂金属会发生强烈的副反应,存在着严重的界面问题。在此,提出了一种简单且方便的滴筑方法,通过构建PEO-ZnO梯度缓冲层,在LATP和锂金属阳极之间形成紧密而稳定的界面。缓冲层除了能够减缓副反应,减缓LATP的消耗分解之外,该缓冲层还能够抑制锂枝晶的生长和提高界面稳定性。与未引入氧化锌相比,引入1%和5%梯度缓冲层的扣式电池,在 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 单位面积电流稳定长时间循环(1000小时),而纯PEO基对称电池在 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下仅循环500小时。以 LiFePO_4 构建的全电池在0.1 C倍率下首次放电比容量为 $154.99\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环150圈后容量下降至129.76%。同时具有较高的化学稳定性窗口(5 V vs. Li/Li⁺)以及抑制锂枝晶的能力。在动态电流测试模式下仍维持优异的循环特性。这种策略有效提高了LATP与电极界面的相容性,减缓了副反应的发生,为开发低成本、高稳定性固态锂金属电池铺平了新的道路。

关键词

锂负极, LATP, 全固态锂电池, 固态电解质, 界面改性

Study on the Stability of Li|LATP Interface by *In-Situ* ZnO Gradient Buffer Layer

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

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

Received: Mar. 14th, 2025; accepted: Apr. 12th, 2025; published: Apr. 28th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 刘圣奇, 杨晨, 张真硕, 王积辉, 孙浩宁, 刘争. 原位构建 ZnO 梯度缓冲层对 Li|LATP 界面稳定性的研究[J]. 材料科学, 2025, 15(4): 816-824. DOI: 10.12677/ms.2025.154086

Abstract

Sodium superionic conductor (NASICON) type $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) has attracted much attention due to its high lithium-ion conductivity, excellent air stability, and low cost, and is considered to be one of the most promising solid-state electrolytes for next-generation solid-state lithium batteries. However, due to the strong side reaction with lithium metal, there are serious interface problems. Here, a simple and convenient drip construction method is proposed to form a tight and stable interface between LATP and lithium metal anode by constructing a PEO-ZnO gradient buffer layer. In addition to slowing down the side reaction and the dissipation decomposition of LATP, the buffer layer can also inhibit the growth of lithium dendrites and improve the interfacial stability. Compared with the non-introduction of zinc oxide, the button battery with 1% and 5% gradient buffer layer was stable for a long time cycle (1000 hours) at $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ unit area current, while the pure PEO-based symmetric battery was only cycled for 500 hours at $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density. The full battery built with LiFePO_4 has a specific capacity of $154.99 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1 C, and the capacity drops to 129.76% after 150 cycles. It also has a high chemical stability window (5 V vs. Li/Li^+) and the ability to inhibit lithium dendrites. Excellent cycling characteristics are maintained in dynamic current test mode. This strategy effectively improves the compatibility between LATP and electrode interface, slows down the occurrence of side reactions, and paves a new way for the development of low-cost, high-stability solid-state lithium metal batteries.

Keywords

Lithium Anode, LATP, All-Solid-State Lithium Battery, Solid-State Electrolyte, Interfacial Modification

Copyright © 2025 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

随着科技的高速发展,人们过度依赖以煤和石油为代表的化石燃料,但其大量的使用也导致了许多环境问题,如能源衰竭、环境污染、全球变暖、土地退化等,同时也制约了社会的经济发展[1]-[3]。这迫使人们开始着眼于新能源,然而,新能源因天气等因素影响较大,电力供应的稳定性相对较差[4]。鉴于传统化石燃料燃烧引发的一系列环境问题,具有可持续特性的二次能源被视为改善这些问题的有效途径[5]。锂离子电池具有高能量密度、高功率密度、长循环寿命、高工作电压、较宽的工作温度范围、较低的成本等优点逐渐成为便携式电子设备的重要储能设备[6]。然而,液态电解质的广泛应用受到其泄漏倾向的限制,易氧化和电化学特性差等问题,导致安全问题[7]。难以满足电动汽车等大型电子设备和大容量储能设备的要求[8]。与液态电解质相比,固态电解质具有高热稳定性、高的机械强度、低可燃性、不易挥发和泄露、优异的电化学稳定性等优势。因此,研究和开发全固态锂离子电池逐渐成为众研究者和产业发展的重点方向[9]。

具有 NASICON 结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 是一种很有应用前景的固态电解质,因其具有宽的电化学稳定窗口、对氧气和水分不敏感、低成本和高的锂离子电导率(10^{-4} 到 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 被广泛研究并用于固态锂离子电池和锂氧电池等方面[10]。NASICON 型固态电解质 LATP 目前不被广泛应用的原因是对锂金属不耐化学稳定性,但是 LATP 固态电解质仍有一些关键挑战需要面对, LATP 和锂均为刚性固体材料,由于固固界面会引发界面阻抗升高,从而使得锂枝晶很容易生长破坏电解质层,使得循环稳定

性变差,最终导致电池短路失效。为了克服这些问题,研究者们进行了广泛的研究。如 HAO 等人使用磁控溅射的方法,将超薄的 ZnO 层紧密涂覆在 LATP 表面形成一种新的 SEI 层,有效克服 LATP 与锂金属阳极之间的副反应,还抑制锂枝晶的生长,具有优异循环稳定性[11]。Huang 等人采用由 Mg_3N_2 和 PVDF 组成的柔性膜涂层对 LATP 进行简单的滴涂法改性,建立了一个由 Mg、LiF 和 Li_3N 组成的多功能中间层,改性后抑制了 LATP/Li 界面副反应,并改善界面离子传输动力学[12]。本文通过滴筑法原位填充 LATP 电解质表面,构建梯度缓冲层,开发一种简单有效的策略来解决锂金属负极与电解质之间的界面副反应和锂枝晶生长穿透电解质导致电池短路的问题。

本文提出了一种在 LATP 上构筑 PEO-ZnO 梯度缓冲层。由于 PEO-ZnOTD 缓冲层能改善电解质与电极材料之间的接触,有效减缓 LATP 与锂金属电极之间的副反应,使电池能够稳定工作。结果表明,在 PEO 中引入 ZnO,构建梯度缓冲层,界面的相容性得到有效提升。与未引入 ZnO 相比,PEO-ZnOTD 修饰的 LATP/Li 对称电池在 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 单位面积电流稳定长时间循环(1000 小时),而纯 PEO 基对称电池在 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下仅循环 500 小时。以 LiFePO_4 构建的全电池在 0.1 C 倍率下首次放电容量为 $154.99\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 150 圈后容量下降至 129.76%。同时具有较高的化学稳定性窗口(5 V vs. Li/Li^+)以及抑制锂枝晶的能力。可以看出,构建的 PEO-ZnOTD 缓冲层能够有效改善 SSE 与 Li 的不相容性问题,这项研究为有效解决界面问题呈现了一种可行的手段。

2. 实验部分

2.1. 材料的制备

在天平上称量 0.2 g 至 0.25 g 的 LATP 电解质粉末,加入半径为 6 mm 的压片模具中,为了防止粉末结块,将模具加热至 50°C ,再进行 3 min, 12 t 的压力的压铸,这一过程通过手动液压机制备,压铸完成后半径为 6 mm 左右,1.2 mm 左右厚度的 LATP 电解质片就制备完成。最后进行烧结工艺,通过探究设置烧结时间与烧结保温时长,发现烧结时间在 850°C ,保温时间为 6 小时的烧结工艺最佳。最后拿出由低到高目数的砂纸分别打磨抛光降温后的 LATP 陶瓷片表面,使表面平整,为后续改性实验做准备。

在惰性气氛手套箱中进行以下实验步骤:首先按照 EO:Li = 8:1 的摩尔比,将 0.47 g 的 PEO 和 0.36 g 的 LiTFSI 混合,并将其溶解于 5 g 的乙腈溶剂中,得到 PEO 基溶液。最后引入不同质量分数的氧化锌至溶液中,质量分数分别为 1% (PEO-1% ZnO), 2% (PEO-2% AlN), 5% (PEO-5% ZnO), 10% (PEO-10% ZnO) 随后进行 24 小时的磁力搅拌处理,将样品充分搅拌至均匀状态。再通过移液枪取 15 μL 的 1% 浆料滴涂在抛光后的 LATP 上,再设置真空干燥箱的温度为 60°C ,在其中放置一天,再通过移液枪取 15 μL 的 5% 浆料涂敷在 1% 浆料上,再设置真空干燥箱的温度为 60°C ,在其中放置一天,带有梯度氧化锌缓冲层(PEO-ZnOTD)的 LATP 电解质制备完成。

2.2. 固态锂对称以及全电池的组装

Li|Li 对称电池的组装:首先对 LATP 固态电解质片进行抛光处理,并在其两面涂覆缓冲层。接着,将厚度 0.5 mm、半径为 5 mm 锂片,放在涂覆有缓冲层 LATP 的两面,随后,在锂片的一边贴上钢片,适度按压以确保与 Li 片良好接触,在另一侧放入缓冲垫弹簧片,使电解质片受力均匀,以避免受到压迫而破损,放入 CR2023 电池壳中,组装扣式电池时液压机的压力为 500 PSI。组装得到的电池用于电化学窗口以及恒电流充放电循环性能的测试。

全电池的组装:对 LATP 固态电解质片进行抛光处理,涂上缓冲层。按照 7.5:1:1:0.5 的质量比例,将 LiFePO_4 、导电炭黑、PVDF 和 LiTFSI 混合,并溶解于 NMP 溶剂中,将配制好的正极浆料置于搅拌仪中,以 720 rpm 的转速持续搅拌 12 小时,确保其充分混合均匀。随后,使用 100 μm 的刮刀将浆料均匀

涂布在铝箔集流体表面。最后，将涂布好的铝箔放入 100℃ 的真空烘箱中，进行 10 小时的真空干燥，最终制得 LiFePO_4 正极。最后，用裁片机将其切割成直径为 10 mm 的圆片，称重计算出正极片的重量约为 1.2 mg。将 10 mm 直径的锂片贴在具有氮化铝缓冲层的表面，接着将其置入电池壳中间，放入缓冲垫弹簧片，使电解质片受力均匀，以避免受到压迫而破损，确保电池内部的连接性，并使电解质片受力均匀，以防止其被压碎，最后通过 500 PSI 的液压压力组装纽扣电池。组装得到的电池用于长循环充放电性能以及倍率性能等测试。

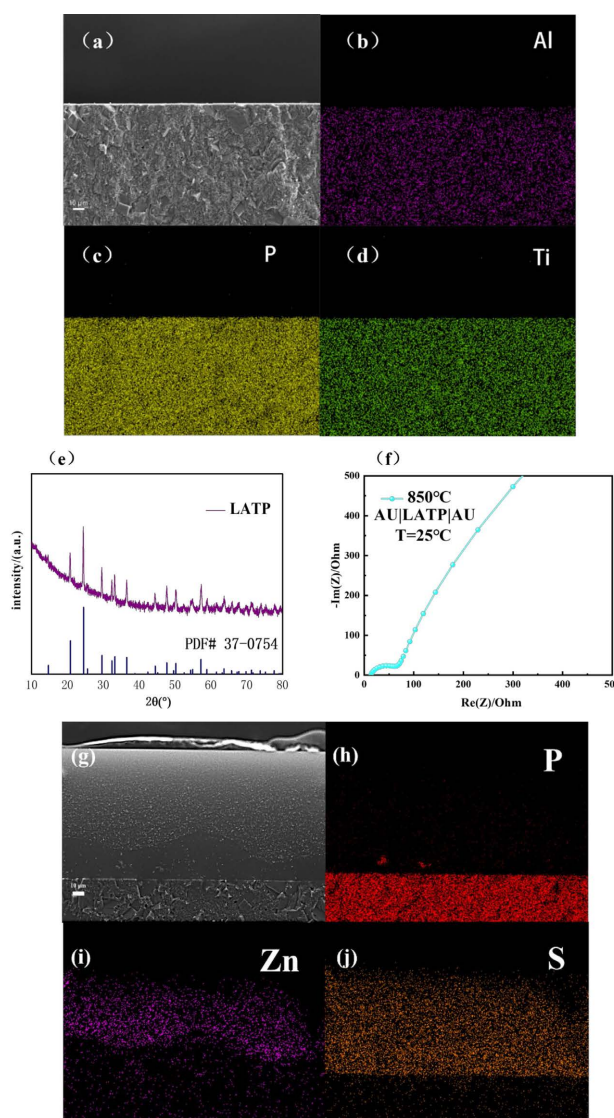


Figure 1. (a) SEM cross-section of solid electrolyte; (b) EDS spectra of SEM corresponding to Al elements; (c) EDS spectra of SEM corresponding to P element; (d) EDS spectra of Ti elements corresponding to SEM; (e) XRD patterns of PDF cards of LATP solid electrolyte and standard NASICON phase; (f) Electrochemical impedance diagram of LATP electrolyte at room temperature (g) PEO-ZnOTD|LATP cross section SEM image; (h) EDS spectra of SEM corresponding to P element; (i) EDS spectra of Zn elements corresponding to SEM; (j) EDS spectra of SEM corresponding to S element

图 1. (a) 固态电解质横截面 SEM 图; (b) SEM 对应 Al 元素的 EDS 能谱图; (c) SEM 对应 P 元素的 EDS 能谱图; (d) SEM 对应 Ti 元素的 EDS 能谱图; (e) LATP 固态电解质和标准 NASICON 相的 PDF 卡片的 XRD 衍射图; (f) LATP 电解质在室温下的电化学阻抗图; (g) PEO-ZnOTD|LATP 截面 SEM 图; (h) SEM 对应 P 元素的 EDS 能谱图; (i) SEM 对应 Zn 元素的 EDS 能谱图; (j) SEM 对应 S 元素的 EDS 能谱图

3. 结果与讨论

3.1. LATP 的表征结果与分析

经 850℃ 烧结并保温 6 小时处理的 LATP 固态电解质截面的微观形貌与元素分布被 SEM 和 EDS 联合表征,如图 1(a)。晶界融合度被证实显著提升,且 Al、P、Ti 元素的均匀分布特性被清晰观测如图 1(b)~(d)。上述结构特征被归因于优化的烧结动力学条件,其低晶界阻抗特性被证实与元素分布的化学均质性及致密界面接触存在显著关联。然后,采用 XRD 测试分析对 LATP 进行表征,样品 XRD 衍射峰位置被观测到与 NASICON 型结构标准卡片(PDF#96-722-2156)高度匹配,如图 1(e)所示。如图 1(f)所示,通过在 LATP 表面溅射一层金,在 25℃ 的测试条件下进行阻抗测试,计算出离子电导率为 $6.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,该电导率达到了后续实验的需求。通过 SEM 和 EDS 联合表征有缓冲层的复合电解质,如图 1(g)~(j)可以看出 PEO-ZnOTD 缓冲层稳定存在于 LATP 固态电解质表面。

3.2. 梯度缓冲层对 Li|LATP 界面性能的影响

为了探究 PEO-ZnO 梯度缓冲层对 Li|LATP 界面的稳定性反映其抑制锂枝晶的能力,组装 Li|PEO|LATP|PEO|Li 对称电池, Li|PEO@1%ZnO|LATP|PEO@1%ZnO|Li 对称电池, Li|PEO@2%ZnO|LATP|PEO@2%ZnO|Li 对称电池, Li|PEO@5%ZnO|LATP|PEO@5%ZnO|Li 对称电池, Li|PEO@10%ZnO|LATP|PEO@10%ZnO|Li 对称电池,引入梯度缓冲层的对称电池。在 50℃ 条件下,单位面积电流 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下以恒定电流测试充放电循环,如下图 2 所示。

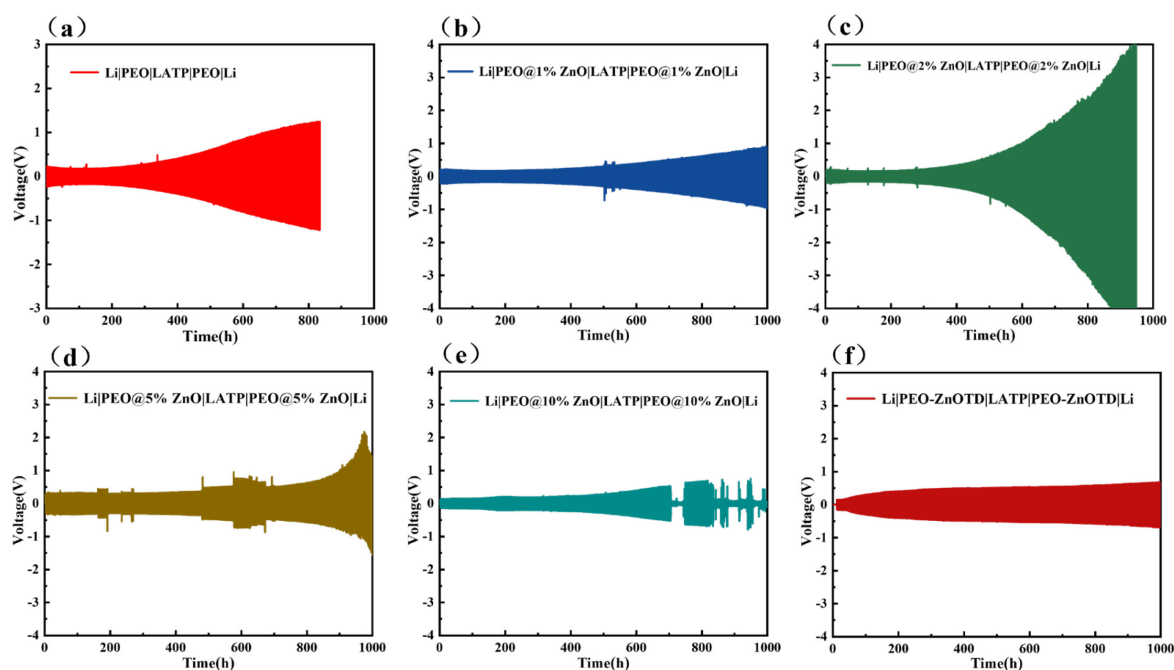


Figure 2. Charge and discharge curves of different symmetrical batteries at $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density; (a) Li|PEO|LATP|PEO|Li symmetrical battery; (b) Li|PEO@1% ZnO |LATP|PEO@1% ZnO|Li symmetric battery; (c) Li|PEO@2% ZnO |LATP|PEO@2% ZnO |Li symmetric battery; (d) Li|PEO@5% ZnO|LATP|PEO@5% ZnO|Li symmetric battery; (e) Li|PEO@10% ZnO|LATP|PEO@10% ZnO|Li symmetric battery; (f) Li|PEO-ZnOTD|LATP|PEO-ZnOTD|Li symmetrical battery

图 2. 不同对称电池在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的充放电曲线; (a) Li|PEO|LATP|PEO|Li 对称电池; (b) Li|PEO@1% ZnO |LATP|PEO@1% ZnO|Li 对称电池; (c) Li|PEO@2% ZnO |LATP|PEO@2% ZnO|Li 对称电池; (d) Li|PEO@5% ZnO|LATP|PEO@5% ZnO|Li 对称电池; (e) Li|PEO@10% ZnO|LATP|PEO@10% ZnO|Li 对称电池; (f) Li|PEO-ZnOTD|LATP|PEO-ZnOTD|Li 对称电池

如图 2(f)所示, 在 50℃条件下, 单位面积电流 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下以恒定电流测试充放电循环, 引入梯度缓冲层的扣式电池的过电位很小, 稳定循环时间为 1000 h, 表现出优异的循环稳定性, 能够有效抑制锂枝晶的生长。而缓冲层未引入 ZnO 的扣式电池循环时长为 390 小时就短路了, 如图 2(a)。为了研究氧化锌引入量对界面稳定性的影响, 本研究对在缓冲层引入质量分数为 1% ZnO 的条件下制备 Li|PEO@1% ZnO|LATP|PEO@1% ZnO|Li 扣式电池, 如图 2(b), 添加量为 2%wt 的 Li|PEO@2% ZnO||LATP|PEO@2% ZnO|Li 对称电池(图 2(c)), 添加量 5% wt 的 Li|PEO@5% ZnO|LATP|PEO@5% ZnO|Li 对称电池(图 2(d)), 添加量为 10% wt 的 Li|PEO@10% ZnO||LATP|PEO@10% ZnO|Li 对称电池(图 2(e)), 添加量为 1% wt 和 5% wt 的 Li|PEO-ZnOTD||LATP|PEO-ZnOTD|Li 对称电池(图 2(f))在 50℃条件下, 单位面积电流 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下以恒定电流测试充放电循环, 结果显示, 其稳定循环时间分别为 550 h, 420 h, 500 h 和 600 h。实验证实了当氧化锌引入量为 1% wt 和 5% wt 梯度时, 表现出了更为优异循环性能。我们认为, 梯度缓冲层与 Li 金属在反应过程中由于氧化锌的体积膨胀而使界面接触更加紧密, 催化了 LiTFSI 的分解, 提高了界面相容性, 在界面层中原位生成无机物, 这些无机物优化了循环稳定性, 但当引入多的氧化锌后会导致 LiTFSI 分解严重, 使得过电位急剧增大; 而未引入氧化锌的缓冲层在循环过程中, 由于锂的不均匀沉积, 导致锂枝晶的产生, 锂枝晶突破缓冲层, 接触到 LATP, 从而发生剧烈的副反应, 导致电池过电位急速增加进而短路, 从而引起电池失效。实验结果证明, 梯度缓冲层能够有效延缓金属锂电极与电解质之间的副反应, 提升电界面稳定性, 同时对锂枝晶生长有抑制作用。

为了证明梯度缓冲层修饰后的 LATP 具有更好的界面稳定性, 通过测量不添加 ZnO 和添加梯度缓冲层的临界电流密度, 即是指电池在发生短路前所能承受的最大电流密度, 来验证锂金属与电解质的界面稳定性。设置每半小时增加 0.1 mA 的电程序序和固定 0.05 mAh 容量的电化学测试程序。缓冲层未引入氧化锌和缓冲层引入梯度氧化锌在固定半小时的动态电流条件下, 临界电流密度提升了 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 至 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 缓冲层未引入氧化锌和缓冲层引入梯度氧化锌相比, 在固定 0.05 mAh 的容量条件下, 临界电流密度提升了 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($1.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 至 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 测试条件在 50℃, 如图 3(a)~(d)。这与上述锂对称长循环结果是一致的, 表明了添加了梯度缓冲层可以提高锂金属电极与固态电解质 LATP 之间界面的稳定性。

为了探究梯度缓冲层对固态电解质和正极界面相容性的影响, 我们采用 LSV 来测试梯度缓冲层对固态电解质的电化学稳定性, 如图 3(e) LSV 以 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率测试 Li|PEO-ZnOTD|LATP|PEO-ZnOTD|SS 扣式电池和 Li|PEO|LATP|PEO|SS 扣式电池的电化学窗口, 从测试结果可以看出未引入氧化锌的纯 PEO 基缓冲层的 LATP 电解质在 4.1 V 时, 氧化电流开始明显增加, 说明此时电解质开始氧化分解, 而添加梯度缓冲层的固态电解质电解质在 5.0 V 时才出现电流急剧上升, 说明了梯度缓冲层可以提高 LATP 电解质的电化学窗口。

3.3. 锂固态电池的电化学性能

为了进一步验证梯度缓冲层对固态电解质 LATP 和电极界面之间循环稳定性的影响, 我们组装全电池 Li|PEO-ZnOTD|LATP|LiFePO₄, 在 50℃下进行恒电流充放电循环, 来说明引入梯度氧化锌缓冲层能够有效提升电解质与电极界面的相容性和稳定性。在 50℃条件下, 0.1 C~1 C 不同倍率下的充放电曲线与倍率性能图如图 4(c)~(d)所示, 在第首个循环中, 电池在 0.1 C 倍率下提供 $151.51 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高放电容量, 相当于理论容量的 89.1%, 在之后的循环中, 可逆容量衰减较少, 并在 5 个循环后保持在 $150.59 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这得益于梯度缓冲层的构建阻碍了 LATP 与锂金属电极之间的副反应, 即使在 1 C 下, 可逆容量也非常高, 可达到 $103.78 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当经过高倍率循环后恢复到 0.1 C 时, 比容量恢复到了与高倍率循环之前相近的水平($147.63 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 表明其具有较为良好的倍率性能。在此基础上, 对全电池的循环寿命和电化

学稳定性进行了测试,如图 4(a),图 4(b)所示,在 0.1 C 条件下充放电测试,其首圈放电比容量为 $154.99 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 150 次循环后的放电比容量为 $129.76 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,表现出卓越的循环稳定性(容量保持率 83.7%)与电荷传输效率(库仑效率 $\approx 100\%$),结果说明具有卓越的电化学性能,这是由于 LATP 电解质表面涂覆了梯度缓冲层,延缓了 Li|LATP 界面副反应的发生,使电池能够长时间稳定循环。

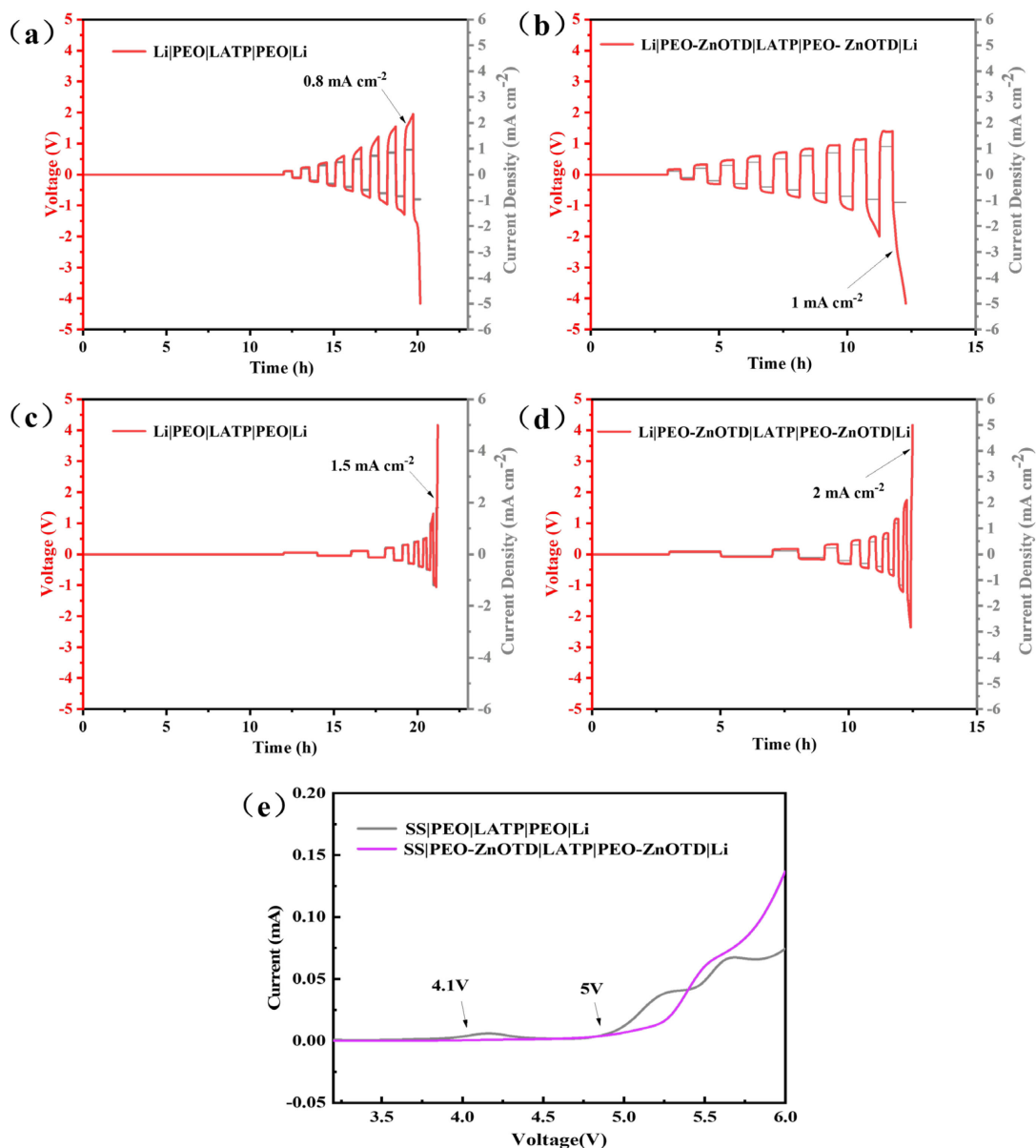


Figure 3. (a) Li|PEO|LATP|PEO|Li symmetrical battery at a fixed time of 0.5 h variable current cycle diagram; (b) Li|PEO-ZnOTD|LATP|PEO-ZnOTD|Li symmetrical battery at a fixed time of 0.5 h variable current cycle diagram; (c) Li|PEO|LATP|PEO|Li symmetrical battery with fixed capacity of $0.05 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ variable current cycle diagram; (d) Li|PEO-ZnOTD|LATP|PEO-ZnOTD|Li symmetrical battery with a fixed capacity of $0.05 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ variable current cycle diagram; (e) Li|PEO|LATP|PEO|SS and Li|PEO-ZnOTD|LATP|PEO-ZnOTD|SS LSV curves of the battery

图 3. (a) Li|PEO|LATP|PEO|Li 对称电池在固定时间 0.5 h 变电流循环图; (b) Li|PEO-ZnOTD|LATP|PEO-ZnOTD|Li 对称电池在固定时间 0.5 h 变电流循环图; (c) Li|PEO|LATP|PEO|Li 对称电池在固定容量 $0.05 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 变电流循环图; (d) Li|PEO-ZnOTD|LATP|PEO-ZnOTD|Li 对称电池在固定容量 $0.05 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 变电流循环图; (e) Li|PEO|LATP|PEO|SS 和 Li|PEO-ZnOTD|LATP|PEO-ZnOTD|SS 电池的 LSV 曲线图

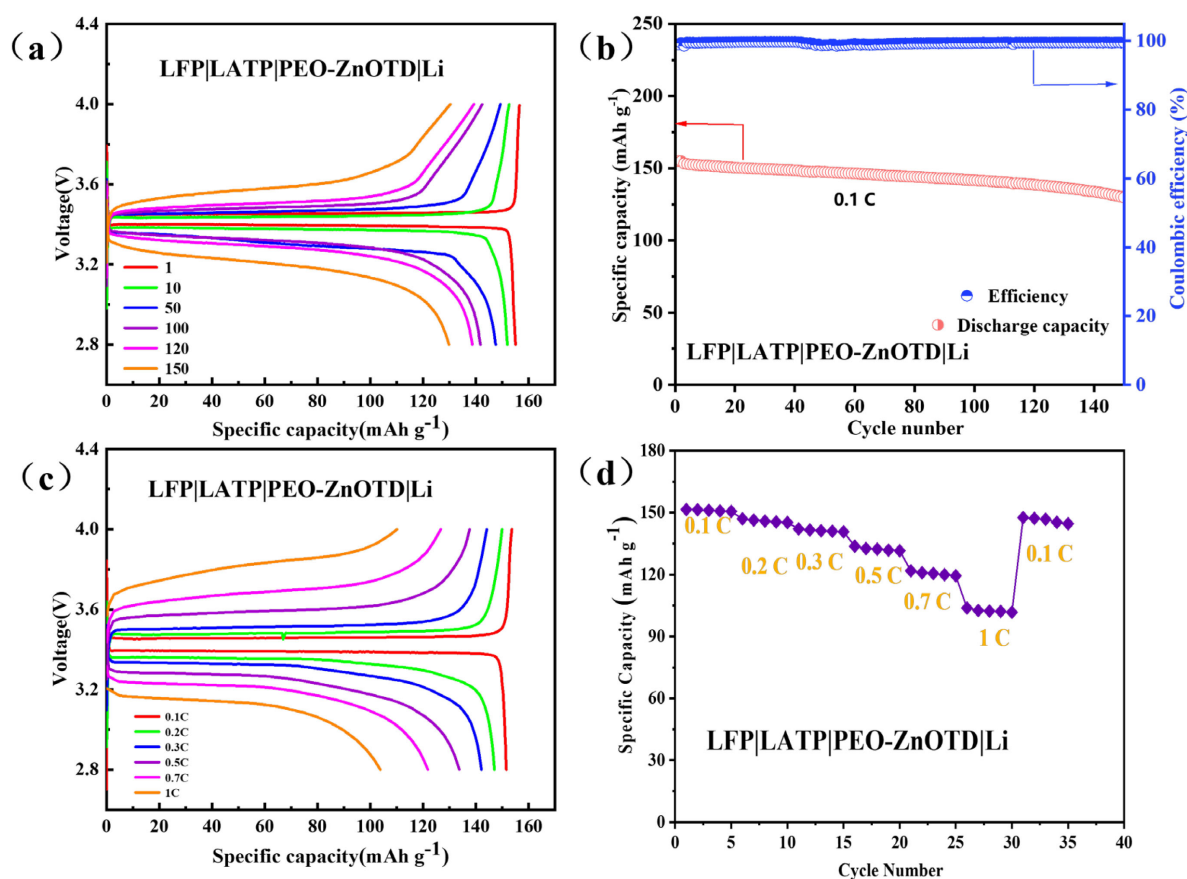


Figure 4. (a) Li|PEO-ZnOTD|LATP|LiFePO₄ battery cycle charge and discharge curve at 0.1 C rate; (b) Long cycle performance diagram of a full battery with gradient buffering introduced into the buffer layer; (c) The cyclic charge and discharge curves of the whole battery with gradient buffer introduced into the buffer layer at different rates; (d) The different rate performance of the whole battery with gradient buffer introduced in the buffer layer

图 4. (a) Li|PEO-ZnOTD|LATP|LiFePO₄ 全电池在 0.1 C 倍率下循环充放电曲线; (b) 缓冲层引入梯度缓冲的全电池的长循环性能图; (c) 缓冲层引入梯度缓冲的全电池在不同倍率下循环充放电曲线; (d) 缓冲层引入梯度缓冲的全电池不同倍率性能

4. 结论

本文提出了一种简单构建梯度缓冲层的策略, 通过构建柔性 PEO-ZnOTD 梯度缓冲层作为电极与固态电解质 LATP 之间界面缓冲层, 经梯度缓冲层修饰后的 LATP, 界面接触会更加紧密, 提高了界面相容性, 促进锂的均匀沉积, 减少锂枝晶的生成, 从而有效延缓了界面副反应的产生, 使电池能够长时间稳定循环, 从而有效延缓了电池循环过程中固态电解质 LATP 分解消耗。引入 1% 和 5% 梯度缓冲层的扣式电池, 在 0.1 mA·cm⁻² 单位面积电流稳定长时间循环(1000 小时), 并在充放电循环过程中过电压很小; 并且, 缓冲层未引入氧化锌和缓冲层引入梯度氧化锌在固定半小时的动态电流条件下, 临界电流密度提升了 0.2 mA·cm⁻² (0.8 mA·cm⁻² 至 1 mA·cm⁻²), 缓冲层未引入氧化锌和缓冲层引入梯度氧化锌相比, 在固定 0.05 mAh 的容量条件下, 临界电流密度提升了 0.5 mA·cm⁻² (1.5 mA·cm⁻² 至 2 mA·cm⁻²), 同时具有较高的化学稳定性窗口(5 V vs. Li/Li⁺)。在 50℃, 0.1 C 倍率条件下, 缓冲层引入梯度氧化锌的全电池首圈放电比容量为 154.99 mAh·g⁻¹, 循环 150 次后容量下降至 129.76 mAh·g⁻¹, 容量保持率 83.7%。梯度缓冲层的构建提升了电池循环稳定性。

参考文献

- [1] Green, F. (2018) The Logic of Fossil Fuel Bans. *Nature Climate Change*, **8**, 449-451. <https://doi.org/10.1038/s41558-018-0172-3>
- [2] Rahman, M.M., Sultana, N. and Velayutham, E. (2022) Renewable Energy, Energy Intensity and Carbon Reduction: Experience of Large Emerging Economies. *Renewable Energy*, **184**, 252-265. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.11.068>
- [3] Chen, R., Nolan, A.M., Lu, J., Wang, J., Yu, X., Mo, Y., *et al.* (2020) The Thermal Stability of Lithium Solid Electrolytes with Metallic Lithium. *Joule*, **4**, 812-821. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.03.012>
- [4] Wada, M. (2009) Research and Development of Electric Vehicles for Clean Transportation. *Journal of Environmental Sciences*, **21**, 745-749. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(08\)62335-9](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(08)62335-9)
- [5] Zou, C., Ma, F., Pan, S., Lin, M., Zhang, G., Xiong, B., *et al.* (2022) Earth Energy Evolution, Human Development and Carbon Neutral Strategy. *Petroleum Exploration and Development*, **49**, 468-488. [https://doi.org/10.1016/s1876-3804\(22\)60040-5](https://doi.org/10.1016/s1876-3804(22)60040-5)
- [6] Scrosati, B. and Garche, J. (2010) Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *Journal of Power Sources*, **195**, 2419-2430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
- [7] Rai, K. and Kundu, S. (2020) Fabrication and Performances of High Lithium-Ion Conducting Solid Electrolytes Based on NASICON $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$). *Ceramics International*, **46**, 23695-23705.
- [8] Sen, S. and Richter, F.H. (2023) Typology of Battery Cells—From Liquid to Solid Electrolytes. *Advanced Science*, **10**, Article 2303985. <https://doi.org/10.1002/advs.202303985>
- [9] Yu, Z., Cui, Y. and Bao, Z. (2020) Design Principles of Artificial Solid Electrolyte Interphases for Lithium-Metal Anodes. *Cell Reports Physical Science*, **1**, Article 100119. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100119>
- [10] Levit, O., Xu, P., Shvartsev, B., Avioz Cohen, G., Stanciu, L., Tsur, Y., *et al.* (2020) Interphases Formation and Analysis at the Lithium-Aluminum-Titanium-Phosphate (LATP) and Lithium-Manganese Oxide Spinel (LMO) Interface during High-Temperature Bonding. *Energy Technology*, **8**, Article 2000634. <https://doi.org/10.1002/ente.202000634>
- [11] Hao, X., Zhao, Q., Su, S., Zhang, S., Ma, J., Shen, L., *et al.* (2019) Constructing Multifunctional Interphase between $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ and Li Metal by Magnetron Sputtering for Highly Stable Solid-State Lithium Metal Batteries. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article 1901604. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901604>
- [12] Huang, C., Huang, S., Wang, A., Liu, Z., Pei, D., Hong, J., *et al.* (2023) Correction: Stabilizing the $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3/\text{Li}$ Interface with an *in Situ* Constructed Multifunctional Interlayer for High Energy Density Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 17316-17317. <https://doi.org/10.1039/d3ta90159a>