中国科学: 化学 2017 年 第 47 卷 第 5 期: 579 ~ 593
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 庆祝田昭武院士90华诞专刊

固态电池无机固态电解质/电极界面的研究进展

郑碧珠[1], 王红春[2], 马嘉林[1], 龚正良[2], 杨勇[1,2*]

1. 厦门大学能源材料化学协同创新中心, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005
2. 厦门大学能源学院, 厦门 361005
*通讯作者, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

收稿日期: 2016-12-27; 接受日期: 2017-02-22; 网络版发表日期: 2017-04-18
国家自然科学基金(编号: 21233004, 21473148, 21621091)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFB0901502)资助项目

摘要 全固态锂电池有望较好地提高电池安全性并实现高的能量密度, 因此已成为二次锂电池发展的一个重要方向. 发展具有高锂离子电导率、低电解质/电极界面阻抗及有较好应变性的固态电解质材料是全固态电池研究的重要研究课题. 如何有效构筑电解质/电极界面, 提高界面稳定性并显著降低界面阻抗又是其中的难点之一. 本文综述了近年来国际上比较关注的两种无机固体电解质——硫化物与石榴石(garnet)型氧化物的最新研究进展, 重点对这两类固体电解质与正负极材料的界面特性进行总结与评述.

关键词 全固态锂电池, 固态电解质, 电解质/电极界面, 硫化物电解质, 石榴石型氧化物电解质

1 引言

锂离子电池在现实社会生活中正得到越来越广泛的应用, 然而传统的锂离子电池所用的有机电解液虽具有很高的离子电导率、电极/电解液界面易控、加工处理方便等优点, 但有机电解液的可燃性使得电池尤其是大容量时存在较大的安全隐患, 另外有限的电化学窗口使得其在高电压电池体系遇到不少困难. 而使用高离子电导率的固体电解质所组装的固态电池有望较好地提高电池安全性并实现高的能量密度, 因此近年来广受国内外研究者的关注与重视. 通常固体电解质按照其化学组成可分为以下3类: 无机型固体电解质、聚合物固态电解质和复合固体电解质. 其中无机固体电解质又主要分为氧化物固体电解质、硫化物固体电解质及聚阴离子型的固体电解质. 近10年来, 无论是硫化物型或是石榴石(garnet)型的氧化物固体电解质的电导率都取得重要的进步, 如它们的室温离子电导率均达到10^{-3}~10^{-2} S cm^{-1}的水平, 其数值已经接近或达到碳酸酯类液态电解质的水平, 可基本满足商业电池中对电解质电导率的要求.

然而在研发可实用化的固态电池的进程中, 人们已经注意到要实现固态电池的能量密度/功率密度及其长期循环稳定性, 固态电极/电解质界面是不容忽视并且可能也是目前电池实现商业化应用最难解决的问题. 结合本课题组的一些工作基础, 本文对近年来国际上比较关注的两种无机固体电解质——硫化物与garnet型氧化物固体电解质的种类、结构、离子导电特性尤其是这两类固体电解质与正负极材料的界面特性的研究进展进行总结与评述.

2 硫化物型的固体电解质

锂盐化合物的化学通式为$Li_xB_yA_z$ (A=O、S; B=P、

引用格式: 郑碧珠, 王红春, 马嘉林, 龚正良, 杨勇. 固态电池无机固态电解质/电极界面的研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 579–593
Zheng B, Wang H, Ma J, Gong Z, Yang Y. A review of inorganic solid electrolyte/electrode interface in all-solid-state lithium batteries. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 579–593, doi: 10.1360/N032016-00239

© 2017 《中国科学》杂志社 www.scichina.com

Si、Ge、Sn的单一或任意组合; x、y、z为相应的化学计量数比), 由于硫原子的原子半径较大、极化率大, 晶格堆积时可以形成尺寸更大的离子通道, 有利于锂离子在结构中迁移, 且非桥硫与锂离子之间的结合力较弱, 能减少对锂离子的束缚力, 增大可移动载流子的数目, 因此硫化物电解质表现出比氧化物更高的离子电导率[1,2].

硫化物固体电解质按结晶形态可分为硫化物晶态固体电解质、硫化物玻璃及玻璃陶瓷固体电解质. 本文主要介绍了具有较高室温离子电导率的硫化物晶态固体电解质. 表1列出了常见硫化物晶态固体电解质的室温电导率[3~9].

2.1 晶态硫化物固体电解质

最早被报道的硫化物晶体固体电解质是Li_3PS_4、Li_2SiS_4和Li_4SiS_4等材料, 室温离子电导率为10^{-7}~10^{-9} S cm^{-1}, 1999年, Kanno等[1]提出用S替代LISICON中的O, 可得到thio-LISICON. thio-LISICON的化学通式为$Li_{4-x}A_{1-y}B_yS_4$ (A=Ge、Si等; B=P、Al、Zn等)[10]. Kanno等[3]又开始对Li_2S-GeS_2-P_2S_5体系进行研究, 他们发现当x = 0.75时, 室温导电率可达到2.2×10^{-3} S cm^{-1}. 另外还合成了一系列的含Si固溶体$Li_{4-x}Si_{1-x}P_xS_4$ (x=0.0、0.2、0.4、0.6、0.8和1.0), 当x=0.6时离子电导率最高, 可达6.4×10^{-4} S cm^{-1} (27℃)[11].

2011年, Kamaya等[4]报道了$Li_{10}GeP_2S_{12}$材料, 其室温离子电导率达到了12 mS cm^{-1}. 该材料具有三维框架结构, 沿c轴方向具有一维导电通道. 具体结构如图1所示. 他们通过循环伏安法测试后发现, $Li_{10}GeP_2S_{12}$电解质在−0.5~5 V的电位区间内无明显的分解电流, 认为其电化学窗口约5 V vs. Li/Li$^+$. Bron等[7]通过Sn取代Ge

表 1 常见硫化物晶态固体电解质室温离子电导率

组分	室温离子电导率 (S cm^{-1})	Ref.
$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$	2.2×10^{-3}	[3]
$Li_{10}GeP_2S_{12}$	1.2×10^{-2}	[4]
$Li_{10}SiP_2S_{12}$	2.3×10^{-3}	[5]
$Li_7P_2S_8I$	6.3×10^{-4}	[6]
$Li_{10}SnP_2S_{12}$	4.0×10^{-3}	[7]
$Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S_4$	1.39×10^{-3}	[8]
Li_6PS_5Cl	1.33×10^{-3}	[9]

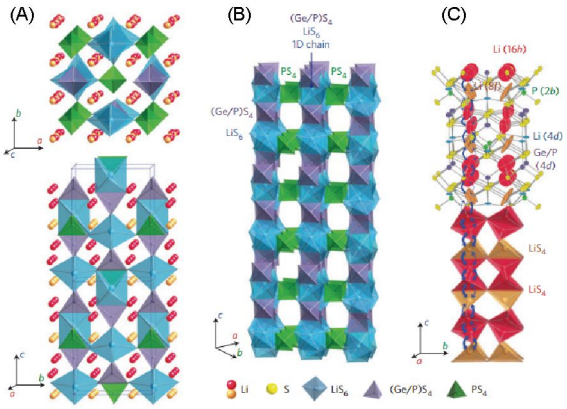


图 1 $Li_{10}GeP_2S_{12}$的晶体结构. (A) 框架结构以及参与离子传输的锂离子; (B) $Li_{10}GeP_2S_{12}$的框架结构, LiS_6正八面体和$(Ge_{0.5}P_{0.5})S_4$四面体形成一维链, 链与链之间由PS_4四面体连接而成; (C) 锂离子的传输路径. LiS_4四面体(16h位点)和LiS_4四面体(8f位点)中的锂离子参与离子传输[4] (网络版彩图)

合成了$Li_{10}GeP_2S_{12}$的类似物$Li_{10}SnP_2S_{12}$材料, 27℃时该材料的晶界离子电导率达到7 mS cm^{-1}, 而总离子电导率达到了4 mS cm^{-1}, 且$Li_{10}SnP_2S_{12}$的成本仅为$Li_{10}GeP_2S_{12}$的1/3.

Mo等[12]则通过理论计算预测锂锗磷硫$Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)材料在0 K时热力学不稳定, 会发生以下分解反应: $Li_{10}GeP_2S_{12}\rightarrow2Li_3PS_4+Li_4GeS_4$, 且在低电位下对锂金属不稳定或在高压下会脱锂分解. 他们推断, 该材料实际观察到的高于5 V的电化学稳定窗口可能与Li_2S或P_2S_5等分解产物的钝化作用有关.

除此之外, Ong等[13]通过第一性原理计算了$Li_{10\pm1}MP_2X_{12}$ (M=Ge、Si、Sn、Al或P; X=O、S或Se)系列材料的相稳定性、电化学稳定性以及锂离子电导性. 他们的计算结果表明, 同价阳离子取代Ge^{4+}对材料的相关性质影响很小, 异价阳离子取代(M=Al或P)且补偿了锂离子浓度的变化后对该结构的锂离子电导性影响也很小. 而阴离子取代会对材料性质造成很大的影响. 他们预测通过氧取代得到的$Li_{10}MP_2O_{12}$材料不稳定且锂离子电导率低于硫化物类似物. 而Se取代得到的$Li_{10}MP_2Se_{12}$材料则在离子电导率上有很大的提高(表2), 但其电化学稳定性将下降.

Kato等[14]在2016年报道了$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$和$Li_{9.6}P_3S_{12}$材料. 两者都具有LGPS型晶体结构, 前者具有很高的离子电导率, 室温离子电导率达到了25 mS cm^{-1},

是原始LGPS材料的2倍, 也是目前锂离子电导率最高的快锂离子导体, 而后者具有很好的电化学稳定性(vs. Li), 具体结构如图2所示. 锂的各向异性热位移(图2(b))和核密度分布(图2(c))表明, $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$具有三维(3D)传导途径(1D沿着*c*轴+2D在*ab*平面). 作者发现LGPS型材料在25℃时广泛分布3D离子传输路径, 这使得材料具有极高的离子电导率.

电解质/电极界面高的界面阻抗是全固态锂离子电池面临的一个关键问题, 它限制了电池的倍率性能和功率密度[15]. 高界面阻抗主要归因于固体电极/固体电解质界面接触不良[16]、界面接触在电池充放电过程中由于相变或体积变化所导致的劣化与力学失效[17]、离子导电界面层的劣化[15,18]等. 以下针对这些不同固体电解质体系的界面特征进行逐一分析.

表 2　阴/阳离子取代的$Li_{10}GeP_2X_{12}$/$Li_{10\pm1}MP_2S_{12}$ (X=O、S或Se; M=Ge、Si、Sn、Al或P)材料在300 K时的离子电导率[13]

化合物	E_a (eV)	离子电导率 (mS cm^{-1})
$Li_{10}GeP_2S_{12}$	0.21±0.04	13
$Li_{10}SiP_2S_{12}$	0.20±0.03	23
$Li_{10}SnP_2S_{12}$	0.24±0.03	6
$Li_9P_3S_{12}$	0.26±0.09	4
$Li_{11}AlP_2S_{12}$	0.18±0.06	33
$Li_{10}GeP_2O_{12}$	0.36±0.05	0.03
$Li_{10}GeP_2Se_{12}$	0.19±0.04	24

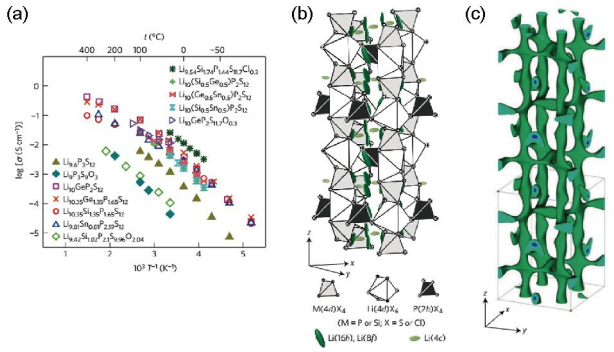


图 2　(a) LGPS系以及$Li_{9.6}P_3S_{12}$和$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$的阿伦尼乌斯曲线图; (b) $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$的晶体结构, 热力学椭圆为50%可能性的区域, 其中M(4d)X_4和Li(4d)X_6边角相连构成许多一维多面体链条, 它们被P(2b)X_4四面体连接, 组成该框架结构. 可传导的锂位于Li(16h), Li(8f)和Li(4c)的间隙位点上; (c) 25℃时, $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$的Li原子的原子核密度分布图[14] (网络版彩图)

2.2　硫化物固体电解质在空气中的稳定性

硫化物电解质具有高的锂离子电导率和良好的加工性能, 但其在空气中化学稳定性低, 易与空气中的H_2O发生水解反应产生有害的H_2S气体, 必须在惰性气氛(或干燥空气)下处理. Muramatsu等[19]研究了系列玻璃态$xLi_2S\cdot(100-x)P_2S_5$ (mol%)硫化物电解质暴露于空气产生H_2S的量, 结果表明, H_2S气体生成的量与Li_2S-P_2S_5玻璃的组成密切相关. 通过改变硫化物电解质的组成可以有效提高其稳定性, 减少暴露于空气中释放的H_2S气体量. 用氧化物(Li_2O或P_2O_5)、卤化物(LiI)部分取代硫化物(Li_2S或P_2S_5)得到$7Li_2O$-$68Li_2S\cdot25P_2S_5$、$75Li_2S\cdot15P_2S_5\cdot10P_2O_5$或30LiI·70 ($0.07Li_2O\cdot0.68Li_2S\cdot0.25P_2S_5$), 或掺入可以吸收$H_2S$或与$H_2S$发生酸碱反应的金属氧化物(如$Fe_2O_3$、ZnO和$Bi_2O_3$), 可以提高硫化物电解质在空气中的稳定性, 显著降低H_2S的释放[20~24]. Liang等[8]利用As部分取代Li_4SnS_4中的Sn得到$Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S_4$材料, 不但具有高的锂离子电导率(室温到达$1.39\times10^{-3}$ S cm^{-1}), 同时对H_2O具有良好的化学稳定性. 如图3所示, $Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S_4$暴露于潮湿空气后, 其结构和离子电导率均没有明显的变化. $Li_{4-x}Sn_{4-x}As_xS$对H_2O良好化学稳定性的理论解释为软酸(如锡和砷)更倾向于与软碱(如硫), 而不是与硬酸(如氧)反应.

2.3　硫化物固体电解质与金属锂负极的界面稳定性

尽管固体电解质有望抑制锂枝晶的形成, 通常认为硫化物固体电解质仍无法彻底解决所面临的锂枝晶导致短路的问题[25]. 这主要是由于硫化物固体电解质通常采用冷压技术制备, 金属锂溶出-沉积过程中倾向于优先在固体电解质的空隙和晶界处沉积. 例如, 在大电流密度下(>1 mA cm^{-2}), 锂金属发生严重的局部沉积现象, 沿固体电解质的晶界和空隙生长, 导致$80Li_2S\cdot20P_2S_5$固体电解质出现局部破裂, 最终由于锂枝晶的生长导致电池短路. 在低电流密度下(<0.05 mA cm^{-2}), 锂的不均匀沉积现象不是很严重. 因此, 使用金属锂负极的全固态电池中如何实现锂的均匀沉积, 从而抑制锂枝晶沿着固体电解质内部晶界生长导致内部短路, 是实现电池长期循环要解决的重要问题. 目前一种可行的解决方案是提高固体电解质的致密度并尽量消除其晶界[26].

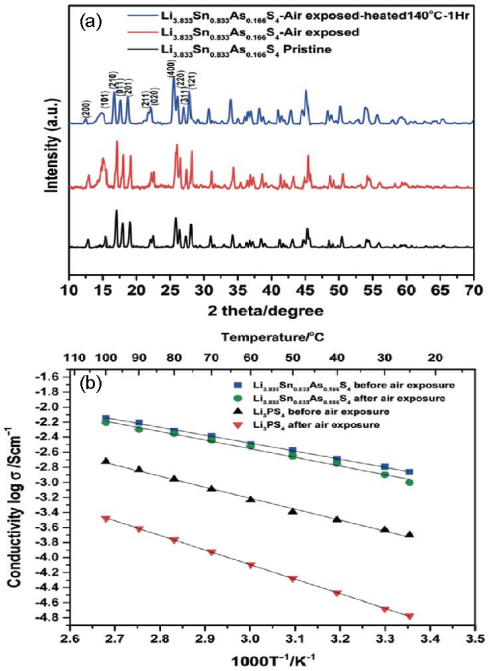


图 3 $Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S_4$固体电解质暴露于空气前后的X射线衍射(XRD)图谱(a)和电导率阿伦尼乌斯曲线(b)[8] (网络版彩图)

其次, 理论计算和实验结果都表明, 硫化物固体电解质对金属锂不稳定, 和锂接触后会被锂还原, 还原产物在金属锂/硫化物界面形成界面层[27~35]. 界面层的性质对界面阻抗和全固态电池的综合性能均有着非常重要的影响. 例如, 界面层通常包含Li_2S和Li_3P等组分, 锂离子电导率低, 较厚的界面层可能导致高的界面阻抗. 此外, 持续的界面反应可能导致界面劣化和电池低的库仑效率[30,36]. 具有高电导率的LGPS等硫化物固体电解质通常不能形成稳定的SEI层. 因此, 目前以该类硫化物为固体电解质组装全固态电池主要使用Li-In合金作为负极[37]. Li-In合金对Li/Li^+的电位约为0.6 V, 可以有效缓解硫化物电解质在低电位下的还原分解, 改善电池性能. 但是, 使用Li-In合金也降低了电池的工作电压, 因而显著降低电池的能量密度. 理论计算结果表明[28,29,30], LGPS在1.7 V开始被锂化和还原, 与循环伏安曲线结果一致. LGPS在0 V的相平衡组分包括: Li_3P、Li_2S和$Li_{15}Ge_4$, 这些产物也被实验所观察到. 锂还原LGPS成以上产物具有高度有利的反应能量, −1.25 eV $atom^{-1}$ (−3014 kJ mol^{-1} LGPS). 其他硫化物固体电解质材料, 如$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$、$Li_3PS_4$、$Li_4GeS_4$、$Li_6PS_5Cl$和$Li_7P_2S_8I$也在相近的电位(约1.6~1.7 V)被还原. 在0 V他们的相平衡组分对应于与金属锂锂化反应的产物, 这一反应在热力学上是有利的, 对于LGPS和Li_3PS_4反应能量分别为−1.23和−1.42 eV $atom^{-1}$.

Shin等[32]对比研究了Li_3PS_4和LGPS作为固体电解质的TiS_2/Li-In全固态电池性能. 尽管与Li_3PS_4相比, LGPS具有更高的锂离子电导率, 循环伏安和XRD结果均显示, LGPS在电位低于1 V以下不稳定, 循环过程中界面阻抗显著增大, 导致循环容量快速衰退. Li-In/Li_3PS_4具有更高的界面稳定性, 但是其离子电导率较低, 因而高倍率下容量急剧下降. 通过优化电池结构, 采用LGPS-TiS_2复合正极和LGPS-Li_3PS_4双层电解质(其中Li_3PS_4和Li-In形成界面层)得到(TiS_2-LGPS)/(LGPS-LPS)/Li-In全固态电池, 获得了最佳的综合性能. 在Li_2S-P_2S_5二元硫化物固体电解质体系中, Li_3PS_4为最稳定的结构, 同时具有对空气和金属锂的良好稳定性. Li_3PS_4可以实现对金属锂的良好可逆循环[38]. Li_3PS_4对金属锂的高稳定性, 可以归因于薄的稳定SEI层的形成[35].

Wenzel等[27,31]利用原位X射线光电子能谱分析(XPS)结合时间相关电化学阻抗谱研究了固体电解质$Li_7P_3S_{11}$和$Li_{10}GeP_2S_{12}$与金属锂的界面稳定性. 两者与金属锂接触都不稳定, 会被锂还原在界面形成界面层. 由于界面相的形成, 电化学阻抗谱上可以观察到明显的界面阻抗. 原位XPS可以明显观察到界面反应区(界面相)的形成, 界面分解产物包括Li_2S和Li_3P; 对于$Li_{10}GeP_2S_{12}$, 还包括电子电导的Li-Ge合金或锗金属. 界面层的性质主要取决于金属锂与固体电解质界面反应产物的组成. 由于Li/$Li_{10}GeP_2S_{12}$界面层包含电子电导相Li-Ge合金或锗金属, 使得$Li_7P_3S_{11}$和$Li_{10}GeP_2S_{12}$与金属锂的界面具有不同的性质, $Li_7P_3S_{11}$与金属锂可以形成稳定的SEI层, 界面层厚度和阻抗在一定时间后达到稳定, 不再随时间增长, 界面层厚度约为数纳米. 由于界面分解产物Li_2S和Li_3P是电子和离子的不良导体, 因此界面相具有高的界面阻抗. 与$Li_7P_3S_{11}$相比, $Li_{10}GeP_2S_{12}$与金属锂的界面反应相生长速度和厚度都要更高, 无法形成稳定的界面层, 界面相厚度和界面阻抗随时间持续增长. 由于被锂还原后形成电子电导的界面相, 固体电解质中Ge、Sn、Ti等阳离子的存在将不利于形成稳定SEI层. 例如, $Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S_4$同样被报道对金属锂的化学稳定性差, 不能形成稳定

的SEI层[8]. 因此, 在设计和锂金属相容的固体电解质材料时, 应避免该类阳离子的使用. 相反, 多阴离子复合可能是同时提高固体电解质稳定性和锂离子电导率的一种可行的设计策略. 例如, 在Li_3PS_4中引入卤素(如LiCl和LiI)[6,39]或氧(如Li_2O和P_2O_5)[40]可以同时提高固体电解质的离子电导率和对金属锂的稳定性.

高的界面阻抗是制约全固态电池性能的关键因素之一, 金属锂/固体电解质界面相的形成及其性质对界面阻抗的变化起着决定性作用. 因此, 发展金属锂负极的全固态电池, 仍需要系统深入研究界面相的形成机制及其性质(组成、结构、离子/电子电导特性), 并通过界面调控(如引入人工界面层等界面修饰技术)形成低界面阻抗的稳定界面层, 以提高全固态电池的功率密度和循环寿命. 例如, 使用对金属锂稳定的锂离子导体$3LiBH_4$·LiI作为Li/$Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S_4$的界面涂层, 可以实现对锂的可逆循环[8].

2.4　与层状氧化物材料$LiMO_2$ (M=Co、Ni、Mn等)的界面特性

当采用硫化物固体电解质和$LiMO_2$ (M=Co、Ni、Mn等)层状氧化物材料如$LiCoO_2$、$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$等氧化物正极材料构成全固态电池体系时, 由于两者的锂离子化学势相差很大, 氧化物正极材料中氧对Li^+的吸引大于硫化物电解质中的硫, 使得大量的Li^+向正极迁移, 造成电解质一侧贫锂. 若氧化物正极材料仅为离子导体, 则在正极一侧也会形成空间电荷层, 但是如果正极是混合导体(如$LiCoO_2$既是离子导体又是电子导体), 则氧化物一侧的Li^+浓度会被电子导电稀释, 空间电荷层消失, 使得硫化物电解质一侧的锂离子进一步向正极迁移, 从而使得电解质处的空间电荷层进一步增大, 最终导致氧化物正极材料与硫化物固体电解质之间非常大的界面阻抗[41]. 具体空间电荷层的形成示意图如图4所示[10]. 即使全固态电池采用离子电导率与电解液相当的固体电解质, 正极材料同样使用的是钴酸锂, 也无法达到与钴酸锂/电解液体系相当的功率密度, 因此锂离子迁移的决速步骤不是在固体电解质的体相中, 而是在正极材料/硫化物固体电解质的界面处[42].

为了实现电池的高倍率容量, 研究者对界面特性进行研究和调控, 如在界面引入缓冲层, 如图5所示[43]. Ohta等[41]采用喷涂方式在$LiCoO_2$粉末表面包覆了$Li_4Ti_5O_{12}$材料, 发现当包覆层厚度为5 nm时, 其循环稳定性和倍率性能均得到明显提升, 在5 mA cm^{-2}的电流密度下容量保持率可以达到64%, 而未进行包覆的容量保持率仅为4%. 因为$Li_4Ti_5O_{12}$材料的离子导体和电子绝缘特性有利于抑制$LiCoO_2$与$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$材料之间空间电荷层的形成, 从而降低界面阻抗. 关于包覆层的选择, 它需要满足的条件有3个: (1) 具有较高的离子电导率, 而不具备电子电导率; (2) 厚度足够薄; (3) 薄层的阴离子对Li^+有足够的吸引力, 即应为氧化物. 表3总结了不同正极材料或电解质的电池体系所采用的包覆层. 除了引入缓冲层, 正极材料自生成保护层也有利于抑制空间电荷层的形成, Xu等[51]在合成$LiCoO_2$的前驱体中添加Al的化合物, 由于大多数Al占据了Co的位置, 形成了$LiAl_yCo_{1-y}O_2$固溶体, 而其余的Al分布在颗粒的表面, 形成富Al层, 有利于抑制正极材料的电子电导性, 进而抑制空间电荷层的产生.

除了空间电荷层的形成外, 界面阻抗高的原因还有元素扩散形成化学界面层以及体积效应(即电极材料在嵌脱锂的过程中会发生体积变化)等. Woo 等[52]

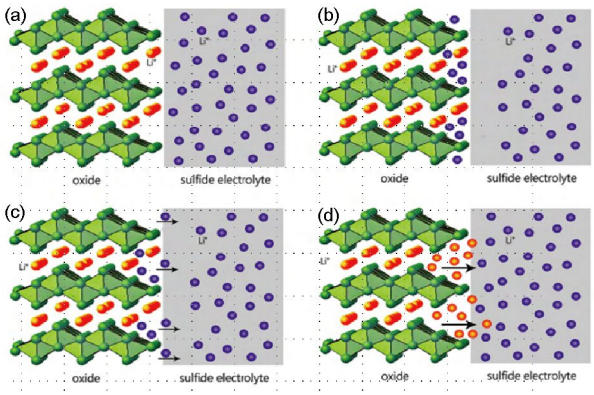


图 4　(a, b) 空间电荷层形成的示意图; (c, d) 全固态锂电池第一次充电时Li^+移动的示意图[10] (网络版彩图)

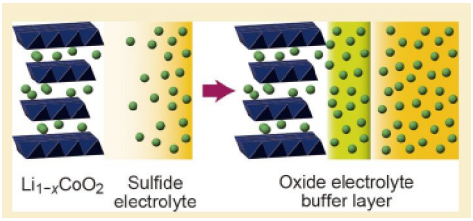


图 5　4 V正极材料/硫化物电解质界面阻抗降低机理的示意图[43] (网络版彩图)

表 3 不同电池体系所采用的各种缓冲层材料

缓冲层	正极材料	硫化物固体电解质	电流密度 (mA cm^{-2})	电极阻抗(Ω)	Ref.
$Li_4Ti_5O_{12}$	$LiCoO_2$	$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$	10	44	[41]
$LiNbO_3$	$LiCoO_2$	$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$	10	<20	[45]
Li_2O-SiO_2	$LiCoO_2$	$80Li_2S$-$20P_2S_5$	6.4	160	[46]
$LiTaO_3$	$LiCoO_2$	$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$	未知	<20	[42]
$Li_2Ti_2O_5$	$LiCoO_2$	80Li2S-20P2S5	6.4	100	[47]
Li_4SiO_4-Li_3PO_4	$LiCoO_2$	$80Li_2S$-$20P_2S_5$	6.4	48	[48]
$Li_4Ti_5O_{12}$	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	$80Li_2S$-$19P_2S_5$-$1P_2O_5$	3.8	100	[49]
$Li_4Ti_5O_{12}$	$LiMn_2O_4$	$80Li_2S$-$20P_2S_5$	2.6	100	[50]
$Li_4Ti_5O_{12}$	$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	$70Li_2S$-$30P_2S_5$	10	48	[44]

采用原子层沉积法(ALD)在$LiCoO_2$表面包覆Al_2O_3, 在很大程度上抑制了$LiCoO_2$和$Li_{3.15}Ge_{0.15}P_{0.85}S_4$之间Co、P、S元素的扩散.

Machida等[53]通过在$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$材料表面包覆$ZrO_2$来改善电池的电化学性能, 发现未包覆的原始材料与无定形Li_3PS_4固体电解质以及$Li_{4.4}Si$合金负极组装成全固态电池的首圈放电比容量仅为105 mA h g^{-1}, 且容量随循环进行逐渐发生衰退. 而包覆0.7 mol% ZrO_2的材料首圈放电比容量为120 mA h g^{-1}, 且在0.1 mA cm^{-2}的电流密度下, 经过50圈循环后还可以保持115 mA h g^{-1}的比容量. 除此之外, 采用其他包覆层如Al_2O_3、$LiAlO_2$[54]等也可以有效抑制$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$正极材料与硫化物固体电解质之间界面阻抗增大的趋势, 改善电池的电化学性能. 其中1.0 mol% $LiAlO_2$包覆$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$正极材料后首圈放电比容量可达到134 mA h g^{-1}, 在11 mA g^{-1}电流密度下充放电400圈后还可以达到124 mA h g^{-1}的比容量.

3 石榴石型固态电解质

传统garnet化学通式为$A_3B_2(XO_4)_3$ (A=Ca、Mg、Y、La或其他稀土元素; B=Al、Fe、Ga、Ge、Mn、Ni或V), 当A为Li^+时, 其具有Li^+导通能力. 2003年, Thangadurai等[55,56]报道了garnet型Li离子导体材料$Li_5La_3M_2O_{12}$ (M=Nb、Ta)在25℃达到10^{-6} S cm^{-1}级别电导率. 后来的相关研究证实了这种Li离子导体材料的晶体结构是属于$Ia\bar{3}d$空间群(图6), 其中Li离子在四面体位点和八面体位点上都有分布, 且均未填满[57]. 随后Murugan等[58]通过用Zr来取代$Li_5La_3M_2O_{12}$中的M合成了分子式$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (以下简写为LLZO)的快速锂离子导体, 该材料每分子可以容纳7个Li^+, 其25℃下电导率为7.74×10^{-4} S cm^{-1}. Awaka等[59]在980℃烧结温度下得到了四方相的$Li_7La_3Zr_2O_{12}$材料, 其电导率要比立方相的LLZO低, 室温下体相电导率仅有1.63×10^{-6} S cm^{-1}. 有大量的研究结果表明, 合成LLZO材料过程中使用Al_2O_3坩埚或再烧结过程中主动添加少量的Al_2O_3可以抑制四方相LLZO的形成, 稳定立方相的LLZO产物[60,61]. Thompson等[62]比较了四方相和立方相的LLZO材料, 认为每分子有0.4~0.5个Li空穴是稳定立方相材料的必要条件.

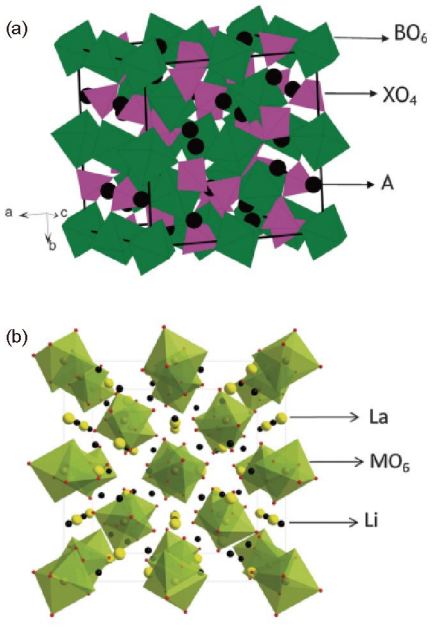


图 6 (a) 理想的石榴石晶体结构; (b) 石榴石型$Li_5La_3M_2O_{12}$的晶体结构[57] (网络版彩图)

garnet型固态电解质因其对Li金属化学稳定而被认为是很有希望应用于锂金属负极材料的固体电解质. 有研究证明, garnet材料对Li金属负极在0~6 V的电位区间都是电化学稳定的[63,64], 他们使用的测试方法一般是组装Au/LLZO/Li半屏蔽电池, 对其做CV循环伏安扫描. 然而有文献[28]使用密度泛函理论(DFT)计算方法得到LLZO材料的热力学稳定性数据, 结果显示, 在高于2.91 V时LLZO就会发生氧化分解, 产生Li_2O_2、$Li_6Zr_2O_7$和La_2O_3, 高于3.3 V时, Li_2O_2会进一步氧化产生O_2. 还原分解会在低于0.05 V时发生, 产生Li_2O、Zr_3O和La_2O_3, 低于0.004 V时会进一步还原生成Zr金属. 其稳定电压被高估的原因可能是一般测试方法中LLZO/Li实际接触面积较小导致的高过电位造成的.

掺杂时特别是使用异价金属离子掺杂, 可通过取代LLZO中4价的Zr离子, 以产生Li离子空穴, 从而提高材料的Li离子电导率. 例如, Dhivya等[65]使用W^{6+}掺杂合成了$Li_{6.4}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$, 30℃时离子电导率达到$7.89\times10^{-4}$ S cm^{-1}. Liu等[66]使用Ta^{5+}掺杂合成了$Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$电解质, 并用金刚石切割机切成200 μm的薄片, 其离子电导率达到1.02×10^{-3} S cm^{-1}. 另外, 还有Nb、Te等元素掺杂的LLZO材料. 被报道的garnet型电解质能达到最高电导率的是LiLaZrTaO材料, 达到1.6×10^{-3} S cm^{-1}[67]. 表4列出了文献中部分已报道的掺杂型石榴石型固体电解质的合成条件和离子电导率.

3.1　garnet材料在空气中的稳定性

在garnet型电解质早期的研究中, 由于LLZO是氧化物陶瓷材料, 所以被认为是相对化学稳定. 然而在近期的研究中, 不断有证据表明, garnet材料在空气中并不稳定. Cheng等[70]使用常用的固相烧结方法制备了LLZO电解质材料, 在对电解质表面充分打磨后, 存放于空气中两个月后分析测试. 激光诱导击穿光谱显示空气中保存的LLZO表面存在一层高Li/Zr的物质(图7), XPS和X射线吸收谱(XAS)均显示表面存在的是Li_2CO_3, 因此推测LLZO材料会与空气中的CO_2反应生成Li_2CO_3.

garnet型电解质尽管被证明对空气敏感, 但不同材料的稳定性存在差异. 例如, Al取代的LLZO会限制Li离子移动, 使得其与空气反应性降低[71], Gibbs自由能的理论计算结果也支持了这点(表5).

Jin等[72]实验证明了LLZO材料与H_2O的反应性, 如LLZO粉末与H_2O混合后的悬浊液的pH升高, 说明LLZO材料发生了Li^+/H^+交换. LLZO电解质片在H_2O中浸泡后的XRD结果和交流阻抗谱图(EIS)变化也证明了其与H_2O的反应性. Xia等[73]采用XRD、拉曼光谱(Raman spectra)、XPS研究了掺Al的LLZO, 在空气中

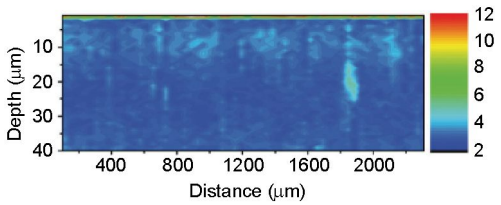


图 7　空气中保存2个月的LLZO材料的2D截面Li/Zr原子比示意图(由激光诱导击穿光谱得到)[70] (网络版彩图)

表 4　一些异价元素掺杂的LLZO材料及电导率[67]

分子式	烧结温度(℃)	离子电导率(S cm^{-1})	Ref.
$Li_{6.4}La_3Zr_{1.7}W_{0.3}O_{12}$	1100	7.89×10^{-4} (30℃)	[65]
$Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$	1150	1.6×10^{-3} (25℃)	[67]
$Li_{6.5}La_3Zr_{1.75}Te_{0.25}O_{12}$	1100	1.02×10^{-3} (25℃)	[68]
$Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$	1200	0.8×10^{-3} (25℃)	[69]

表 5　无Al和Al取代LLZO与H_2O、CO_2的反应Gibbs自由能计算列表(Al取代的LLZO无法与水快速反应, 因其Gibbs能为正)[71]

化学反应	Gibbs自由能(eV)
$Li_{56}La_{24}Zr_{16}O_{96}(s)+H_2O(g)=Li_{54}La_{24}Zr_{16}O_{95}(s)+2LiOH(s)$	−0.53
$Li_{56}La_{24}Zr_{16}O_{96}(s)+CO_2(g)=Li_{54}La_{24}Zr_{16}O_{95}(s)+Li_2CO_3(s)$	−1.99
$Li_{50}Al_2La_{24}Zr_{16}O_{96}(s)+H_2O(g)=Li_{48}Al_2La_{24}Zr_{16}O_{95}(s)+2LiOH(s)$	0.42
$Li_{50}Al_2La_{24}Zr_{16}O_{96}(s)+CO_2(g)=Li_{48}Al_2La_{24}Zr_{16}O_{95}(s)+Li_2CO_3(s)$	−1.04

搁置3个月后, 其晶格常数均增大, 这可能是因为Li^+/H^+交换导致强Li–O键被弱O–H··· O 键取代造成的. 尽管掺Al前后LLZO材料在空气中均会产生Li_2CO_3, 但Pt坩埚烧结的LLZO相对密度较高, 因此对空气相对较稳定.

3.2 garnet与金属Li的界面

一般认为, garnet/金属锂界面是较为稳定的[59,70,74,75]. 例如, Thangadurai等[74]运用直流极化法测试了Au/$Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$/Li电池的稳态电流, 其电化学窗口在测试的范围内稳定(0~6 V vs. Li^+/Li); 并将电解质片浸入到液态金属锂中, 数天后电解质片的颜色未发生改变, 都证明了其对金属锂稳定. Ohta等[69]对$Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$固体电解质进行循环伏安法(CV)测试, 其电化学稳定窗口高达9 V, 仅在0 V附近出现了锂的沉积-溶出峰, 从另一方面证明了garnet电解质对金属锂的稳定性. 此外, Han等[30]指出由于电解质片与惰性电极的接触面积有限, 所以运用传统的Li/固体电解质/半阻塞惰性金属电极来测试电解质的电化学稳定窗口有一定缺陷, 这种方法会产生非常高的界面电阻, 导致界面处可能发生的反应被忽略了, 因此测试的结果并不能准确地反映电解质本身的电化学稳定窗口. 他们采用固体电解质和导电炭黑的复合物作为测试电极代替传统的半阻塞惰性金属电极来增大电解质、电极之间的接触. XPS测试结合第一性原理计算结果表明, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$具有较低的还原电位(约0.05 V), 但从CV中无法分辨出还原峰, 考虑到0 V附近金属锂对LLZO还原反应的热力学驱动力很小, 因此可以认为其对金属锂在动力学上是稳定的.

garnet电解质与熔融金属锂接触角很大, 表明garnet材料是一种“疏锂”材料, 直接使用金属锂黏附在电解质上界面阻抗会非常大. 为实现金属锂和电解质之间紧密的接触, Matsuyama等[76]利用等离子体脉冲激光沉积技术(PLD)先在garnet电解质片上沉积一层薄金属锂膜, 再在上面压上锂箔, 对锂对称电池进行了阻抗测试, 其界面接触电阻仅有340 Ω cm^2. Ren等[77]将薄锂片黏附在电解质片上组装成“三明治”对称电池, 再将电池密封加热到180℃ (Li熔点180.5℃)以保证良好的接触, 得到的界面阻抗也很小. 这些方法致力于实现garnet/Li之间良好的物理接触, 一个不可避免的问题是必须外加一个合适的力, 但garnet是一个刚性体, 弹性形变较小, 陶瓷片很容易破裂, 这样使得实验可操作性和可重复性面临了挑战. 另外一种可取的方法是借鉴garnet/正极界面的研究成果——引入缓冲层, 这类缓冲层能够与金属Li实现“浸润”形成合金或预锂化, 这样能够保持界面结构稳定, 实现与金属Li的良好接触, 在保证“物理接触“的同时实现了“化学接触”. 最近, Luo等[78]通过在garnet表面先气相沉积一层约10 nm的Si层, 再黏附上金属Li, 界面阻抗由原来的925 Ω cm^2减小到127 Ω cm^2, 极大地降低了界面阻抗. 同时设计了一个可视化实验, 直观地证实了通过沉积一层Si后garnet仅用4 s的时间就由“疏锂”态转变为“亲锂”态; 此外, 界面处原位形成的锂化硅层能够起到传导Li^+的作用和“支架”作用.

电池充放过程中garnet/Li界面能否完全抑制锂枝晶生长是大家关注的主要问题之一. 线性弹性理论计算[79]表明, 对固体电解质/锂金属界面, 若要阻止锂枝晶的生长, 电解质的剪切模量大小至关重要, 理想条件下, garnet陶瓷体的剪切模量远大于计算得到的临界生长值, 可以抑制锂枝晶的生长. 但不少的实验结果表明, garnet固体陶瓷电解质并不能完全阻止锂枝晶的生长. 例如, Yamamoto课题组[80~82]连续报道了几种不同掺杂类型的garnet固体电解质在0.5 mA cm^{-2}的电流下随着极化增大均出现了由于锂枝晶生长而产生的短路现象. 其后, Ren等[77]和Suzuki等[83]均在实验中指出沉积过程中锂枝晶的形成与晶界有关. Tsai等[84]烧结出两种不同密度的电解质LLZO:Ta和HP-LLZO:Ta, 恒流测试表明, 短路的产生与电解质的密度和晶界中的Li-Al玻璃相多少无关. 透射电子显微镜(TEM)、电子能量损失谱(EELS)和魔角旋转固体核磁共振(MAS NMR)证明了锂枝晶主要是沿晶界生长. 短路主要由于沉积过程中的不均匀接触造成的. 另外, 他们发现, 在电解质和电极之间沉积一层Au作为缓冲层, 在降低接触电阻的同时, 由于提供了一个均匀的接触面能够使电流也均匀分布, 如图8所示, 因此能够有效抑制锂枝晶的生长. 但是, 在阶跃恒流循环电流较大的情况下, LLZO:Ta约在0.7 mA cm^{-2}、HP-LLZO:Ta约在0.8 $mAcm^{-2}$, 缓冲层不能抑制锂枝晶的生长, 他们把这种现象归因于晶粒和晶界的电导率不同所致. 在恒定直流测试中还观察到Li金属层的被利用厚度和锂枝晶形成的临界电流大小与测试温度呈线性正相关.

总之, 解决garnet与金属Li之间的固/固界面问题,

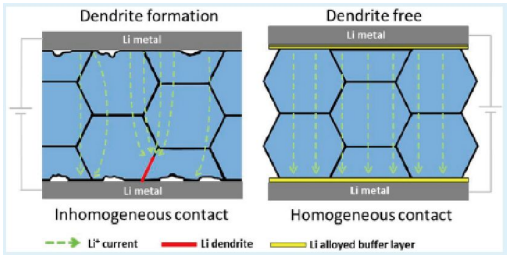


图 8　锂枝晶的形成及其抑制示意[84] (网络版彩图)

主要集中在增加界面接触面积、减小界面阻抗和抑制Li枝晶生长上. 常用的解决办法有: 高温高压; PLD、化学气相沉积(CVD)沉积; 增加缓冲层. 而从目前的研究成果来看, 比较可行的是增加一层缓冲层或几种方法共用.

3.3　garnet与正极材料界面

一般而言, 氧化物正极材料与garnet固体电解质之间的化学势相差不大, 因此它们之间的空间电荷层效应不明显, 正极/garnet的界面稳定问题主要集中在抑制界面元素互扩散形成界面相、抑制体积膨胀效应、减小界面阻抗等方面. 目前针对正极材料的界面处理方法主要有: (1) 传统涂布法[68]; (2) 在电解质片上原位生长电极层[85]; (3) 电极材料和电解质粉末共烧结[86], (4) 利用PLD[18]、溅射等沉积电极层; (5) 对电极材料进行包覆[87]; (6) 电解质表面修饰[88,89]. 硫化物固体电解质与电极材料的稳定性已经被大量的研究, 但关于氧化物固体电解质与电极材料的“行为”的研究较少. Han等[30]通过第一性原理计算得到的LLZO氧化电位仅有2.91 V, 但是CV测试的氧化电位为4.0 V, 他们把原因归结为garnet的氧化反应过电势较大. 目前在电池测试的温度范围内(25~100℃), garnet与电极之间是相互兼容的, 关于元素相互扩散的问题暂时还未见报道, 但为了减小界面电阻的需要, 在高温处理界面过程中界面元素会发生相互扩散而产生高电阻界面相.

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种在锂离子电池中广泛使用的黏结剂, PVDF中添加双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LITFSI)作为一种聚合物电解质[87,90], 既能实现电极/电解质界面的紧密接触, 又具有传导锂离子能力. 基于此, Du等[67]用C-$LiFePO_4$:KB:PVDF:LITFSI作为复合正极, 在60℃、0.05 C的条件下组装的电池首次放电容量150 mA h g^{-1}, 100圈循环后容量保持率93%. 电池具有良好的充放电性能和循环稳定性, 他们把部分原因归结于正极与电解质之间的接触紧密. 同时也指出为保证界面的接触, 电池经过高压处理, 如前所述, garnet采用这种方法有可能会使陶瓷电解质破裂而短路, 因而局限性较大.

为了保证良好的物理接触, 原位生长电极层[85]、共烧结[86]和PLD[18]等技术制作正极需要在高温(>500℃)下进行处理, 不可避免的问题就是界面处有可能发生元素相互扩散或分解反应, 生成一层高电阻界面相, 导致性能变差. Ceder课题组[91]结合实验和密度泛函理论计算结果研究了多种高压尖晶石正极材料和garnet电解质$Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$在高温下的相容性. 结果显示, 尖晶石材料和LLZO:Ta在600℃时就发生了反应. 反应产物是一些绝缘相物质, 这些物质很可能增大了界面处的阻抗. Kim等[18]利用PLD在937 K在LLZO上沉积一层$LiCoO_2$, 通过透射电子显微镜和电化学测试等方法确认了界面处形成了一层约50 nm厚的界面相, 能量色散X射线光谱表明, 高温下Co、La、Zr等元素均沿界面发生扩散, 形成界面相La_2CoO_4. 该界面相有可能阻碍了锂离子在界面处的传输过程, 增大电荷转移阻抗, 最终导致电池电化学性能的下降. 随后, Kato等[88]通过在$LiCoO_2$/LLZO界面引入一层约10 nm的Nb层, 极大地减小了界面阻抗. 分析表明, 引入的Nb层可以有效地抑制元素相互扩散和界面相的形成. 对组装的$LiCoO_2$/Nb/LLZO/Li固态电池进行了充放电测试, 循环稳定性和倍率性能均得到了明显改善.

Li_3BO_3具有锂离子传导能力并且熔融温度低. Ohta等[87]使用Li_3BO_3作为“黏结剂”, 高温下通过熔融Li_3BO_3提高正极材料和电解质片的接触, 在降低界面阻抗方面取得了较大的进展, 还能够抑制高温下元素的相互扩散问题. 最近, Goodenough课题组[92]发现, 高温促进$LiCoO_2$/Al-LLZO界面融合的过程不仅会导致元素的相互扩散, 还会使立方相Al-LLZO中的Al会向$LiCoO_2$电极中扩散, 一般认为Al能够稳定立方相, 因此界面处的立方相LLZO由于Al含量的减少而转变成四方相的LLZO. 通过在$LiCoO_2$和Al-LLZO之间引入Li_3BO_3能够减少化学元素的交叉扩散污染, 保证正极、garnet的稳定性, 同时保证物理接触, 并且引入的修饰层还能够抑制在空气中储存时界面处碳酸盐的形成.

其他的一些界面处理方法也取得一定的进展. 例如, Wakayama等[86]利用聚苯乙烯-4-乙烯吡啶共聚物

(PS-P4VP)小球做模板, 将小球、钴酸锂(LCO)和LLZO前驱体粉末充分混合后进行高温煅烧, 得到了一个连续的三维纳米复合电极, 增大了活性材料和电解质的接触面积, 因此能够实现98%活性物质利用率, 即使在活性物质含量较多的情况下, 也能得到很高的放电容量. 另外, 为了实现紧密的接触也可以在电极中添加聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)等制成凝胶电极, 如Yoshima等[93]将添加了碳酸丙烯酯(PC)/碳酸二甲酯(DMC)/$LiPF_6$的PAN凝胶与电极材料、导电碳、PVDF等混合制成了电极. Van den Broek等[89]使用有机淀粉做模板, 在烧结好的电解质陶瓷片上再生长一层多孔结构的garnet材料, 如图9所示, 再采用传统方法将c-$Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$粉末、$Li_4Ti_5O_{12}$、C、PVDF制成浆料涂覆于多孔电解质一侧, 金属锂作为对电极. 多孔电解质增大了与电极材料的接触面积并且能将材料固定在电解质中, 电池在95℃可逆循环.

4 电极/电解质固/固界面分析的新技术应用

如前所述, 固态电池中电极/电解质固-固界面的特性对电池的电化学性能起决定性作用, 严重影响固态电池的高倍率性能. 但目前人们对界面的机理的认识并不统一. 因此寻找合适、直观的表征技术十分重要. 在此简单介绍透射电子显微镜(TEM)、二次离子质谱(SIMS)、原位扫描透射电子显微镜和电子能量损失谱(*in-situ* STEM & EELS)以及固体核磁共振技术(ss-NMR)应用于固态锂离子电池电极材料/固体电解质界面分析的相关研究.

Woo等[52]通过高分辨透射电镜暗场图像和元素分布扫描(EDS)结果发现, 正极材料/固体电解质界面区域有Co、P和S元素存在, 表明了循环过程中元素发生了扩散, 形成界面层, 其中以Co曲线作为衡量界面层厚度的标准, 而ALD包覆Al_2O_3后可有效减小界面层的厚度(图10).

Xu等[51]采用高横向分辨率的二次离子质谱仪分析发现, $LiAl_{0.08}Co_{0.92}O_2$材料的部分Al元素富集在颗粒表面(图11), 而该富Al层能抑制正极材料的电子电导性, 从而抑制正极材料/硫化物固体电解质之间空间电荷层的产生, 可以有效降低界面阻抗.

另外, Ma等[94]采用独特的扫描透射电子显微镜(STEM)和EELS技术直接原位高空间分辨率地观察固

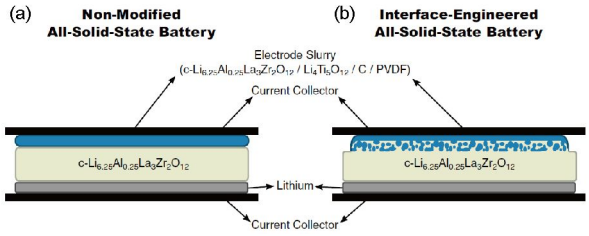


图 9 garnet电解质无修饰(a)和修饰后(b)的全固态电池示意图[90] (网络版彩图)

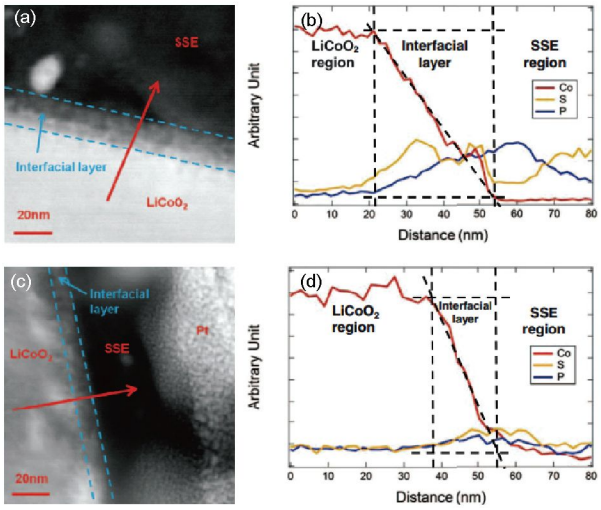


图 10 (a) 经过33圈循环后未包覆$LiCoO_2/Li_{3.15}Ge_{0.15}P_{0.85}S_4$固体电解质界面的高角度环形暗场(high-angle annular dark-field, HAADF)透射电镜照片; (b) 经过33圈循环后未包覆$LiCoO_2/Li_{3.15}Ge_{0.15}P_{0.85}S_4$固体电解质界面X射线能谱仪(EDS)线扫得到的Co、S和P的元素浓度曲线; (c)经过33圈循环后ALD-Al_2O_3包覆的$LiCoO_2/Li_{3.15}Ge_{0.15}P_{0.85}S_4$界面的HAADF TEM照片; (d) 经过33圈循环后ALD-Al_2O_3包覆的$LiCoO_2/Li_{3.15}Ge_{0.15}P_{0.85}S_4$固体电解质界面EDS线扫得到的Co、S和P的元素浓度曲线[52] (网络版彩图)

体电解质-锂金属的界面情况. 他们通过分析HAADF-STEM图像以及EELS结果(图12), 发现界面未发生明显的化学分解反应, 而是发生了局部相转变, 形成了6 nm厚的四方晶型的LLZO相(*t*-LLZO), 且该相可一直保持稳定. Wang等[95]也利用了STEM-EELS技术对$LiCoO_2$/LiPON/Si薄膜全固态电池的界面进行原位观察后得到结论, 是界面发生化学结构变化最终导致了界面现象的产生. 他们发现, 正极LCO与LiPON电解质之间存在着一层无序的界面. 经原位观察后发现, 电

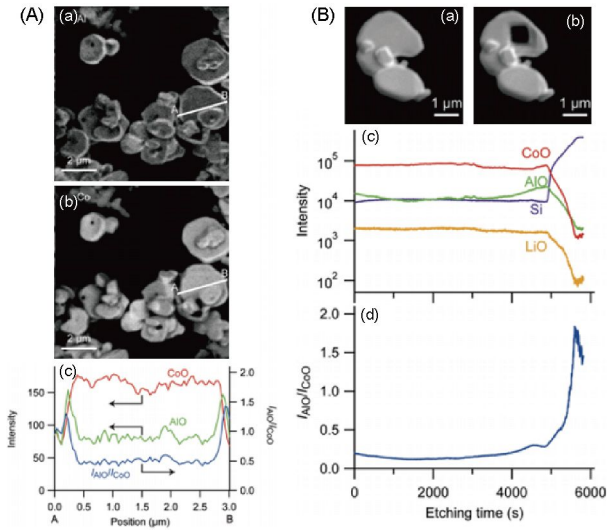


图 11　(A) SIMS测得的$LiAl_{0.08}Co_{0.92}O_2$颗粒元素分布结果. (a) $(^{27}Al^{16}O)^-$分子离子的信号强度; (b) $(^{59}Co^{16}O)^-$分子离子的信号强度; (c) 图(a)和(b)中沿A-B方向的信号强度. (B) 深度分析之前(a)和深度分析之后(b)的^{16}O图像; (c) $(^{27}Al^{16}O)^-$、$(^{59}Co^{16}O)^-$、$(^7Li^{16}O)^-$和^{28}Si的信号强度; (d) I_{AlO}/I_{CoO}的强度比值[51] (网络版彩图)

池进行充放电循环之后此处会有锂的聚集和CoO岩盐结构的形成(图13), 因而他们认为, 界面处结构和化学成分的变化是界面电阻增大和充放电容量损失的主要原因, 而不是空间电荷层的影响.

在固态电池中, 固体NMR技术可以用来表征固体电解质中离子的微观环境及其与临近离子的相互作用以及特定离子的扩散动力学等信息. NMR谱图中线宽或化学位移的差异可以用来探测不同化学环境之间扩散物种的交换情况, 因此可以直接观察不同相中Li^+的交换过程. Wang等[95]利用使用饱和反转脉冲, 将$Li_{7-2x}La_3Zr_{2-x}W_xO_{12}$的3种锂位进行区分, 并且确定了材料结构中24d和96h位置存在锂离子交换过程, 证明了锂离子在该材料中的传输路径为24d-96h-48g-96h-24d. 同时还利用脉冲梯度场方法测出八面体位(48g/96h)位置Li^+扩散系数为10^{-9} m^2 s^{-1}, 活化能为0.06 kJ mol^{-1}. 另外, Yu等[96]通过NMR交换实验(图14), 表征Li_6PS_5Cl固体电解质和Li_2S电极材料界面的锂离子传输过程, 定量分析了界面对锂离子传输的影响, 发现固态电池中电解质-电极的界面是锂离子传输的主要瓶颈.

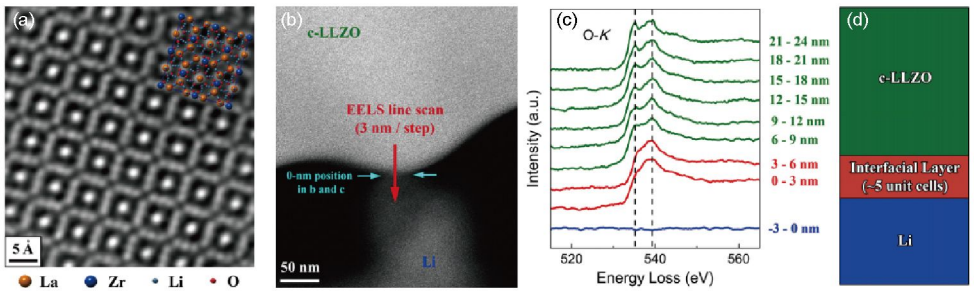


图 12　c-LLZO-Li界面层的形成. (a) 原始c-LLZO样品的原子水平高角度环形暗场STEM图; (b) c-LLZO与Li原位接触后的HAADF-STEM图像, 为了分析, 将接触点定为0 nm位置; (c) 图(b)中EELS线扫得到的O-*K*边; (d) 界面情况示意图[95] (网络版彩图)

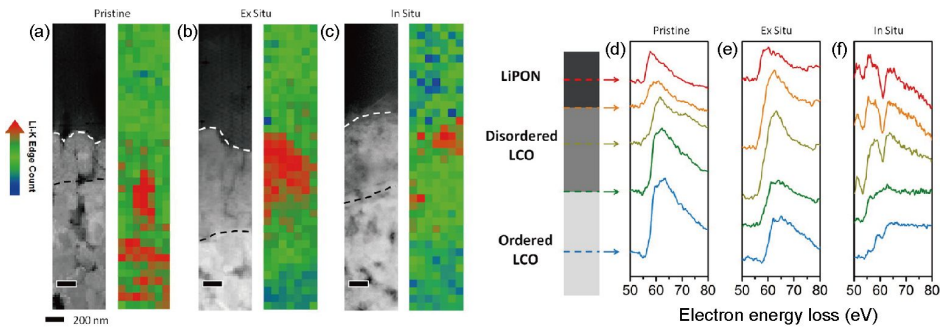


图 13　STEM图像和EELS表征结果. (a~c) 初始、非原位和原位观察的HAADF图像, 旁边是Li-K边的浓度分布图; (d~f) 初始、非原位和原位观察时, 电池不同位置的Li-K边谱图[95] (网络版彩图)

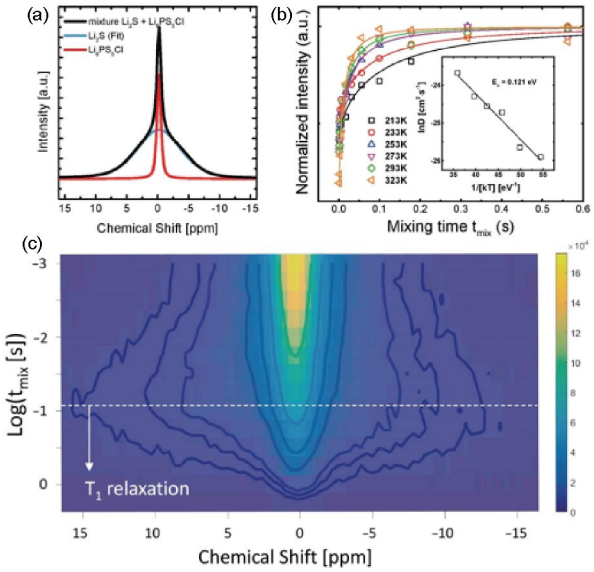


图 14 (a) 电极材料Li_2S-固体电解质Li_6PS_5Cl混合物的静态^{7}Li NMR谱图; (b) 静态Li_2S ^{7}Li NMR谱图归一化后的强度, T_1校正, 作为不同温度下混合时间的函数(插图指的是扩散参数D与温度的关系. 阿伦尼乌斯定律用来拟合活化能E_a, 表示的是Li_6PS_5Cl固体电解质和Li_2S相之间的扩散过程); (c) 一维^{7}Li-^{7}Li NMR交换实验探测室温下锂离子从固体电解质Li_6PS_5Cl相向电极Li_2S相传输的过程[96] (网络版彩图)

5 结语

基于固态电解质所发展的固态电池为进一步提高电池的能量密度及其安全性提供广泛的发展空间, 也为发展高能量密度电池体系提供了可行的研究路径. 然而从电化学角度看, 人们对于固体电极/固体电解质(固/固)界面的认识还远没有达到对固体电极/液体电解质(固/液)界面认识的成熟度, 甚至可以说是还处于一种“初浅”的认识阶段, 如在固/液界面体系, 电化学反应副产物可能很容易从界面扩散, 因此不会影响后续反应, 而固/固界面中, 反应产物很难扩散, 其副反应产物会不断累积增加, 阻碍后续电化学反应进行, 因此要求该界面层应尽量薄, 电化学副反应少(或库仑效率高), 对界面组分及其变化的控制要求更高. 另外, 本综述更多地关注的固/固界面化学组分的变化. 在实际的固态电池体系, 由于电极在充放电过程的体积变化(或由于体积变化所带来的力学因素)对电池的力学性能变化是必定需要考虑的, 因此固态电池研究时往往需要增加外压来抵消或降低外加力场对固/固界面的影响. 再者, 固体材料对光的穿透性远不如气体、液体体系, 因此采用光(谱)学方法[97]直接研究固/固界面的难度很大. 然而考虑到人类在固体电子学(如半导体电子工业)所取得的巨大成就与进展, 有理由相信, 在不远的将来, 可以通过合理的界面层控制, 进而对固/固电化学界面反应进行精确调控与利用, 最终实现固态电池的规模化应用.

参考文献

1 Kanno R, Hata T, Kawamoto Y, Irie M. *Solid State Ion*, 2000, 130: 97–104
2 Zheng N, Bu X, Feng P. *Nature*, 2003, 426: 428–432
3 Kanno R, Murayama M. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A742–A746
4 Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A. *Nat Mater*, 2011, 10: 682–686
5 Whiteley JM, Woo JH, Hu E, Nam KW, Lee SH. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: A1812–A1817
6 Rangasamy E, Liu Z, Gobet M, Pilar K, Sahu G, Zhou W, Wu H, Greenbaum S, Liang C. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1384–1387

7 Bron P, Johansson S, Zick K, Schmedt auf der Günne J, Dehnen S, Roling B. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15694–15697
8 Sahu G, Lin Z, Li J, Liu Z, Dudney N, Liang C. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1053–1058
9 Boulineau S, Courty M, Tarascon JM, Viallet V. *Solid State Ion*, 2012, 221: 1–5
10 邱振平, 张英杰, 夏书标, 董鹏. 化学学报, 2015, 73: 992–1001
11 Murayama M, Kanno R, Irie M, Ito S, Hata T, Sonoyama N, Kawamoto Y. *J Solid State Chem*, 2002, 168: 140–148
12 Mo Y, Ong SP, Ceder G. *Chem Mater*, 2012, 24: 15–17
13 Ong SP, Mo Y, Richards WD, Miara L, Lee HS, Ceder G. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 148–156
14 Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R. *Nat Energy*, 2016, 1: 16030
15 Takada K. *Acta Mater*, 2013, 61: 759–770
16 Ohta S, Kobayashi T, Seki J, Asaoka T. *J Power Sources*, 2012, 202: 332–335
17 Nam YJ, Cho SJ, Oh DY, Lim JM, Kim SY, Song JH, Lee YG, Lee SY, Jung YS. *Nano Lett*, 2015, 15: 3317–3323
18 Kim KH, Iriyama Y, Yamamoto K, Kumazaki S, Asaka T, Tanabe K, Fisher CAJ, Hirayama T, Murugan R, Ogumi Z. *J Power Sources*, 2011, 196: 764–767
19 Muramatsu H, Hayashi A, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M. *Solid State Ion*, 2011, 182: 116–119
20 Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, Kawamoto K. *J Solid State Electrochem*, 2013, 17: 2551–2557
21 Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, Kawamoto K. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 364: 57–61
22 Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, Kawamoto K. *Electrochemistry*, 2013, 81: 428–431
23 Hayashi A, Muramatsu H, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M. *J Alloys Compd*, 2014, 591: 247–250
24 Hayashi A, Muramatsu H, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6320–6326
25 Nagao M, Hayashi A, Tatsumisago M, Kanetsuku T, Tsuda T, Kuwabata S. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 18600–18606
26 Kitaura H, Hayashi A, Ohtomo T, Hama S, Tatsumisago M. *J Mater Chem*, 2011, 21: 118–124
27 Wenzel S, Weber DA, Leichtweiss T, Busche MR, Sann J, Janek J. *Solid State Ion*, 2016, 286: 24–33
28 Zhu Y, He X, Mo Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 3253–3266
29 Zhu Y, He X, Mo Y. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 23685–23693
30 Han F, Zhu Y, He X, Mo Y, Wang C. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501590
31 Wenzel S, Randau S, Leichtweiß T, Weber DA, Sann J, Zeier WG, Janek J. *Chem Mater*, 2016, 28: 2400–2407
32 Shin BR, Nam YJ, Oh DY, Kim DH, Kim JW, Jung YS. *Electrochim Acta*, 2014, 146: 395–402
33 Yang Y, Wu Q, Cui Y, Chen Y, Shi S, Wang RZ, Yan H. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 25229–25242
34 Richards WD, Miara LJ, Wang Y, Kim JC, Ceder G. *Chem Mater*, 2016, 28: 266–273
35 Lepley ND, Holzwarth NAW, Du YA. *Phys Rev B*, 2013, 88: 104103
36 Han F, Gao T, Zhu Y, Gaskell KJ, Wang C. *Adv Mater*, 2015, 27: 3473–3483
37 Kim J, Kim O, Park C, Lee G, Shin D. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A1041–A1045
38 Liu Z, Fu W, Payzant EA, Yu X, Wu Z, Dudney NJ, Kiggans J, Hong K, Rondinone AJ, Liang C. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 975–978
39 Deiseroth HJ, Kong ST, Eckert H, Vannahme J, Reiner C, Zaiß T, Schlosser M. *Angew Chem*, 2008, 120: 767–770
40 Tao Y, Chen S, Liu D, Peng G, Yao X, Xu X. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: A96–A101
41 Ohta N, Takada K, Zhang L, Ma R, Osada M, Sasaki T. *Adv Mater*, 2006, 18: 2226–2229
42 Takada K, Ohta N, Zhang L, Fukuda K, Sakaguchi I, Ma R, Osada M, Sasaki T. *Solid State Ion*, 2008, 179: 1333–1337
43 Takada K. *Langmuir*, 2013, 29: 7538–7541
44 Seino Y, Ota T, Takada K. *J Power Sources*, 2011, 196: 6488–6492
45 Ohta N, Takada K, Sakaguchi I, Zhang L, Ma R, Fukuda K, Osada M, Sasaki T. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 1486–1490
46 Sakuda A, Kitaura H, Hayashi A, Tadanaga K, Tatsumisago M. *Electrochem Solid-State Lett*, 2008, 11: A1–A3
47 Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M. *J Power Sources*, 2010, 195: 599–603
48 Sakurai Y, Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M. *Solid State Ion*, 2011, 182: 59–63
49 Kitaura H, Hayashi A, Tadanaga K, Tatsumisago M. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 8821–8828
50 Kitaura H, Hayashi A, Tadanaga K, Tatsumisago M. *Solid State Ion*, 2011, 192: 304–307
51 Xu X, Takada K, Watanabe K, Sakaguchi I, Akatsuka K, Hang BT, Ohnishi T, Sasaki T. *Chem Mater*, 2011, 23: 3798–3804
52 Woo JH, Trevey JE, Cavanagh AS, Choi YS, Kim SC, George SM, Oh KH, Lee SH. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: A1120–A1124
53 Machida N, Kashiwagi J, Naito M, Shigematsu T. *Solid State Ion*, 2012, 225: 354–358
54 Okada K, Machida N, Naito M, Shigematsu T, Ito S, Fujiki S, Nakano M, Aihara Y. *Solid State Ion*, 2014, 255: 120–127
55 Thangadurai V, Kaack H, Weppner WJF. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86: 437–440

56 Thangadurai V, Narayanan S, Pinzaru D. *ChemInform*, 2014, 43: 4714–4727
57 Cussen EJ. *Chem Commun*, 2006, 86: 412–413
58 Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7778–7781
59 Awaka J, Kijima N, Hayakawa H, Akimoto J. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 2046–2052
60 Geiger C A, Alekseev E, Lazic B, Fisch M, Armbruster T, Langner R, Fechtelkord M, Kim N, Pettke T, Weppner W. *ChemInform*, 2011, 42: 1089–1097
61 Kotobuki M, Kanamura K, Sato Y, Yoshida T. *J Power Sources*, 2011, 196: 7750–7754
62 Thompson T, Wolfenstine J, Allen JL, Johannes M, Huq A, David IN, Sakamoto J. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13431–13436
63 Li Y, Wang Z, Cao Y, Du F, Chen C, Cui Z, Guo X. *Electrochim Acta*, 2015, 180: 37–42
64 Thangadurai V, Pinzaru D, Narayanan S, Baral AK. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 292–299
65 Dhivya L, Janani N, Palanivel B, Murugan R. *Aip Adv*, 2013, 3: 279–287
66 Liu K, Wang CA. *Electrochem Commun*, 2014, 48: 147–150
67 Du F, Zhao N, Li Y, Chen C, Liu Z, Guo X. *J Power Sources*, 2015, 300: 24–28
68 Deviannapoorani C, Dhivya L, Ramakumar S, Murugan R. *J Power Sources*, 2013, 240: 18–25
69 Ohta S, Kobayashi T, Asaoka T. *J Power Sources*, 2011, 196: 3342–3345
70 Cheng L, Crumlin EJ, Chen W, Qiao R, Hou H, Franz Lux S, Zorba V, Russo R, Kostecki R, Liu Z, Persson K, Yang W, Cabana J, Richardson T, Chen G, Doeff M. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 18294–18300
71 Cheng L, Wu CH, Jarry A, Chen W, Ye Y, Zhu J, Kostecki R, Persson K, Guo J, Salmeron M, Chen G, Doeff M. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 17649–17655
72 Jin Y, McGinn PJ. *J Power Sources*, 2013, 239: 326–331
73 Xia W, Xu B, Duan H, Guo Y, Kang H, Li H, Liu H. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 5335–5342
74 Thangadurai V, Weppner W. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 107–112
75 Kotobuki M, Kanamura K. *Ceram Int*, 2013, 39: 6481–6487
76 Matsuyama T, Takano R, Tadanaga K, Hayashi A, Tatsumisago M. *Solid State Ion*, 2016, 285: 122–125
77 Ren Y, Shen Y, Lin Y, Nan CW. *Electrochem Commun*, 2015, 57: 27–30
78 Luo W, Gong Y, Zhu Y, Fu KK, Dai J, Lacey SD, Wang C, Liu B, Han X, Mo Y, Wachsman ED, Hu L. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 12258–12262
79 Monroe C, Newman J. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A396
80 Ishiguro K, Nakata Y, Matsui M, Uechi I, Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A1690–A1693
81 Sudo R, Nakata Y, Ishiguro K, Matsui M, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N. *Solid State Ion*, 2014, 262: 151–154
82 Ishiguro K, Nemori H, Sunahiro S, Nakata Y, Sudo R, Matsui M, Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: A668–A674
83 Suzuki Y, Kami K, Watanabe K, Watanabe A, Saito N, Ohnishi T, Takada K, Sudo R, Imanishi N. *Solid State Ion*, 2015, 278: 172–176
84 Tsai CL, Roddatis V, Chandran CV, Ma Q, Uhlenbruck S, Bram M, Heitjans P, Guillon O. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 10617–10626
85 Kotobuki M, Munakata H, Kanamura K, Sato Y, Yoshida T. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: A1076–A1079
86 Wakayama H, Yonekura H, Kawai Y. *Chem Mater*, 2016, 28: 4453–4459
87 Ohta S, Komagata S, Seki J, Saeki T, Morishita S, Asaoka T. *J Power Sources*, 2013, 238: 53–56
88 Kato T, Hamanaka T, Yamamoto K, Hirayama T, Sagane F, Motoyama M, Iriyama Y. *J Power Sources*, 2014, 260: 292–298
89 van den Broek J, Afyon S, Rupp JLM. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600736
90 Zettsu N, Onodera H, Kaneko S, Teshima K. *Electrodic Mater I*, 2016, 8: 25
91 Miara L, Windmüller A, Tsai CL, Richards WD, Ma Q, Uhlenbruck S, Guillon O, Ceder G. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 26842–26850
92 Park K, Yu BC, Jung JW, Li Y, Zhou W, Gao H, Son S, Goodenough JB. *Chem Mater*, 2016, 28: 8051–8059
93 Yoshima K, Harada Y, Takami N. *J Power Sources*, 2016, 302: 283–290
94 Ma C, Cheng Y, Yin K, Luo J, Sharafi A, Sakamoto J, Li J, More KL, Dudney NJ, Chi M. *Nano Lett*, 2016, 16: 7030–7036
95 Wang Z, Santhanagopalan D, Zhang W, Wang F, Xin HL, He K, Li J, Dudney N, Meng YS. *Nano Lett*, 2016, 16: 3760–3767
96 Yu C, Ganapathy S, de Klerk NJJ, Roslon I, van Eck ERH, Kentgens APM, Wagemaker M. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 11192–11201
97 程琥, 李涛, 杨勇. 化学进展, 2006, 18: 542–549

A review of inorganic solid electrolyte/electrode interface in all-solid-state lithium batteries

Bizhu Zheng[1], Hongchun Wang[2], Jialin Ma[1], Zhengliang Gong[2], Yong Yang[1,2*]

[1] *Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*
[2] *College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, China*
**Corresponding author (email: yyang@xmu.edu.cn)*

Abstract: All-solid-state lithium batteries have attracted great interest, due to its potential to significantly improve battery safety and realize higher energy density. A solid electrolyte with high Li-ion conductivity, a small electrolyte/electrode (including cathode and anode interface) interfacial resistance and good strain tolerant is a key component in all-solid-state lithium batteries. Rational design of efficient electrolyte/electrode interfaces to improve the stability of interface and significantly decrease the interfacial resistance is one of the key challenges in enabling all-solid-state lithium batteries. This paper reviews the state-of-the-art development of some solid electrolytes which has received extensive attention, eg. sulfides and garnet type oxides. Major issues associated with electrolyte/electrode interface of these two type solid electrolytes are summarized and analyzed.

Keywords: all-solid-state lithium batteries, solid electrolyte, electrolyte/electrode interface, sulfide electrolyte, garnet type oxide electrolyte

doi: 10.1360/N032016-00239