

# PEO-ZnO缓冲层对Li|LATP界面稳定性的研究

张雯婷, 刘圣奇, 杨晨, 张真硕, 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2日; 录用日期: 2024年5月23日; 发布日期: 2024年5月31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、对空气的高稳定性和低成本而成为最有前途的固态电解质之一。然而, 由于其与锂金属的高度不相容性, LATP的应用并不广泛。在此, 提出了一种简单且方便的涂层方法在LATP上构建氧化锌聚合物电解质层(PEO-ZnO|LATP), 除了保护LATP外, 该界面PEO-ZnO层还能够提高Li离子迁移数, 降低Li|LATP界面阻抗, 与PEO|LATP相比, 引入1 wt.% ZnO的Li|PEO-1ZnO|LATP|PEO-1ZnO|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700 h, 而Li|PEO|LATP|PEO|Li对称电池在 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下仅循环520 h。组装的全电池 $\text{LiFePO}_4$ |LATP|PEO-1ZnO|Li固态电池在0.1 C倍率下提供 $154.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 200圈循环后容量保持率为87%。本研究提供了一种简便的涂层策略来解决Li|LATP界面副反应问题, 并开辟了在固态锂金属电池中应用的可能性。

## 关键词

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , 固态电解质, 界面缓冲层, 锂负极

## Study on the Stability of Li|LATP Interface by PEO-ZnO Buffer Layer

Wenting Zhang, Shengqi Liu, Chen Yang, Zhenshuo Zhang, Qiang Liu\*

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

Received: Apr. 2<sup>nd</sup>, 2024; accepted: May 23<sup>rd</sup>, 2024; published: May 31<sup>st</sup>, 2024

## Abstract

Sodium superionic conductor (NASICON) type  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) is one of the most prom-

\*通讯作者。

文章引用: 张雯婷, 刘圣奇, 杨晨, 张真硕, 刘争. PEO-ZnO 缓冲层对 Li|LATP 界面稳定性的研究[J]. 材料科学, 2024, 14(5): 730-737. DOI: 10.12677/ms.2024.145080

ising solid-state electrolytes due to its high lithium ion conductivity, high stability to air and low cost. However, LATP is not widely used due to its high incompatibility with lithium metal. Herein, a simple and convenient coating method is proposed to construct a zinc oxide polymer electrolyte layer (PEO-ZnO|LATP) on LATP. In addition to protecting LATP, this interfacial PEO-ZnO layer is able to increase the Li-ion mobility number and reduce the Li|LATP interfacial impedance, and compared with PEO|LATP, the introduction of a 1 wt.% ZnO Li|PEO-1ZnO|LATP|PEO-1ZnO|Li symmetric cell with the introduction of 1 wt.% ZnO is able to cycle stably for 700 h at a current density of  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , while the Li|PEO|LATP|PEO|Li symmetric cell only cycles for 520 h at a current density of  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . The assembled full-cell  $\text{LiFePO}_4$ |LATP|PEO-1ZnO|Li solid-state cell provides a specific capacity of  $154.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 0.1 C multiplication with 87% capacity retention after 200 cycles. This study provides a facile coating strategy to solve the Li|LATP interfacial side reaction problem and opens up the possibility of application in solid-state lithium metal batteries.

## Keywords

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , Solid-State Electrolyte, Interfacial Buffer Layer, Lithium Anode

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

近 30 年来, 锂离子电池得到了快速发展, 在便携式电子设备、电动汽车、发电站、军事设备等储能领域发挥了主导作用[1]。然而, 传统的锂离子电池无法满足对高能量密度能量存储系统的需求[2]。金属锂因其极高的理论容量和较低的氧化还原电位而被认为是取代商用石墨阳极的理想选择, 从而开启了高能量密度锂金属电池的大门[3]。然而, 锂在液态电解质形成不稳定的 SEI 界面和锂枝晶枝状生长, 导致库仑效率低和安全性问题, 阻碍了液体锂金属电池的广泛应用[4]。固态电池(SSBs)通常被认为是一种理想的解决方案之一, 使用固态电解质(SSEs)来代替易燃的液体电解质[5]。由于 SSE 具有较高的杨氏模量和优异的力学性能, 使得金属锂的安全应用成为可能。因此, 人们对开发高性能 SSE 进行了不懈的研究, 如钠超离子导体(NASICON)结构化合物、石榴石。NASICON 结构的 SSE 因其具有对空气稳定性好、离子电导率高和原料来源广等优点[6]。因其对空气具有较为优异的化学稳定性以及易于制备和低成本而具有较好的应用前景。其中,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) 因其在室温下具有较高的  $\text{Li}^+$  电导率( $10^{-4}\sim 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 而受到越来越多的关注[7]。

尽管有上述优点, 但 LATP 本质上有一个致命的缺点, 当 LATP 与锂金属直接接触时, 由于锂金属与 LATP 固态电解质的界面会发生副反应 LATP 中的  $\text{Ti}^{4+}$  会被锂还原成  $\text{Ti}^{3+}$ , 导致负极界面产生分层。又因为 LATP 和锂金属都是固体, 固固接触就使得界面阻抗过大, 从而使得锂枝晶很容易生长破坏电解质层, 最终导致电池失效[8]。为了实现 LATP 的实际应用, 提高 LATP 电解质对金属锂界面稳定性的研究可分为三个方面: 元素掺杂[9]。无机表面改性[10]。聚合物表面改性[11]。得益于聚合物的电绝缘性和柔韧性, 这种方法不仅可以使 LATP 与 Li 分离, 还可以减轻界面接触电阻[12] [13]。2019 年, 中南大学 Zelin Yang 提出通过引入聚合物 PEO 作为中间层来降低界面阻抗, 抑制界面副反应的方法, PEO 作为应用最广泛的柔韧性聚合物固态电解质基体材料, 自首次报道以来, 因其可加工性和耐化学稳定性优异而受到广泛关注[14]。然而, PEO 固态电解质在室温下通常具有非常低的离子电导率( $10^{-6}\sim 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 而且 PEO 的力学性不够高无法阻挡锂枝晶的穿透, 无论如何改造聚合物 PEO 的力学强度均无法从根本上超过锂金

属,但是可以通过疏导锂金属的沉积,来降低锂枝晶生长的机率,以此来解决界面稳定性问题。因此调控锂生长来抑制锂枝晶穿透和提高PEO的离子电导率是研究LATP与锂金属界面稳定的关键。

本文报道了一种在LATP上构建氧化锌聚合物电解质层(PEO-ZnO)涂层。由于PEO-ZnO|LATP界面层具有优异的机械强度和可观的柔韧性,可以抑制Li|LATP界面副反应,减少电池界面极化。结果表明,在PEO中引入ZnO,不仅降低了PEO的结晶度,促进了Li<sup>+</sup>的迁移,而且提高了Li|LATP界面的相容性。与PEO|LATP相比,PEO-1ZnO修饰后的LATP|Li对称电池在0.1 mA·cm<sup>-2</sup>中稳定循环约700小时。以磷酸铁锂为正极构筑的全电池在50℃,0.1 C倍率下初始放电比容量为154.3 mAh·g<sup>-1</sup>,200圈循环后容量保持率为87%,展示了高的循环稳定性,表明PEO-1ZnO电解质层具有优异的稳定性和高的锂剥离电镀可逆性。结果表明,通过简单制备的PEO-1ZnO层可以解决LATP与Li的不稳定性问题,这项工作为解决Li|LATP界面副反应问题提供了一条可行的路径。

## 2. 实验部分

### 2.1. 材料制备

主要试剂与用品: LATP (Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)陶瓷粉末,深圳科晶公司; ZnO 氧化锌,麦克林公司; PEO (M = 300 kg/mol)聚环氧乙烷,上海阿拉丁公司; 双三氟甲烷磺酰亚胺锂,上海阿丁公司; 磷酸铁锂 (LiFePO<sub>4</sub>, LFP)、Super P、偏氟乙烯(PVDF),东莞科路得公司; N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),上海阿拉丁公司; 玻璃微纤维隔膜(GF/F级),Whatman公司; 乙腈(99.9%),上海阿拉丁公司; CR2032扣式材质电池壳,深圳科晶公司; 泡沫镍,广州锂阁公司; 无水乙醇(98%),广州牌公司。

使用称取0.2 g LATP电解质粉末倒入直径为12 mm的压片模具,制备坯片LATP。通过调节不同的烧结时间确定在马弗炉以2℃/min升温速率升到850℃保温6 h退火得到厚度约1 mm,直径为11 mm的陶瓷片。使用不同规格砂纸(1200~7000目)进行打磨LATP电解质,以去除表面杂质,以备后续实验使用。

### 2.2. LATP 固态电解质氮化硼聚合物层的制备与复合

以下步骤均在惰性气氛手套箱中进行,将PEO (0.47 g)与双三氟甲烷磺酰亚胺锂(0.36 g)按照EO与Li的摩尔质量比为8:1溶解于5 g的乙腈溶剂中,加入对PEO + LiTFSI不同质量分数ZnO(分别为1 wt.%标记为PEO-1ZnO,2 wt.%标记为PEO-2ZnO,3 wt.%标记为PEO-3ZnO),然后磁力搅拌12 h得到混合均匀浆料。使用移液枪吸取40 μL的浆料涂在打磨好的LATP固态电解质陶瓷片上,然后放在真空干燥箱中60℃干燥24 h,得到带有氧化锌聚合物缓冲层的复合LATP固态电解质片。

### 2.3. 固态对称电池以及全电池的组装

对称电池组装: LATP固态电解质片两侧都涂上ZnO聚合物层,将锂片裁成直径~10 mm,厚度0.5 mm,分别贴在涂有ZnO聚合物层的复合LATP固态电解质的两侧,将不锈钢片放置在锂片一侧,放入CR2032电池壳,组装纽扣电池时液压压机的压力为500PSI。

固态全电池组装: LATP固态电解质片一侧涂上氮化硼聚合物层。将LiFePO<sub>4</sub>粉末,导电炭黑和PVDF粘合剂,双三氟甲烷磺酰亚胺锂,以7.5:1:1:0.5的质量比溶解在NMP溶剂中,并在720 rpm下搅拌12 h混合均匀形成正极浆料。将正极浆料使用100 μm的刮刀涂敷在铝箔集流体上,然后在100℃真空干燥12 h。称重每片正极片活性质量的负载量约1.3 mg。为了改善LATP电解质片与LiFePO<sub>4</sub>正极的接触,在LiFePO<sub>4</sub>正极与LATP固态电解质片之间加入玻璃纤维膜并滴7 μL的电解液(1 M LiClO<sub>4</sub> in PC)。带ZnO聚合物层的一侧贴上直径10 mm的锂片,将不锈钢片放置在正极一侧,放入CR2032电池壳,组装纽扣电池时液压机的压力为500 PSI。

## 2.4. 电池性能测试与电解质表征

对称电化学性能测试：将组装好的固态电池从手套箱中取出置于 50℃ 恒温箱中，使用 VMP3 电化学工作站测试对称电池的 EIS 阻抗谱，测试频率为 1 MHz 到 100 mHz；使用武汉蓝电测试仪进行恒电流充放电测试，循环过程的电流密度为  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，固定电镀/剥离时间为 1 h。

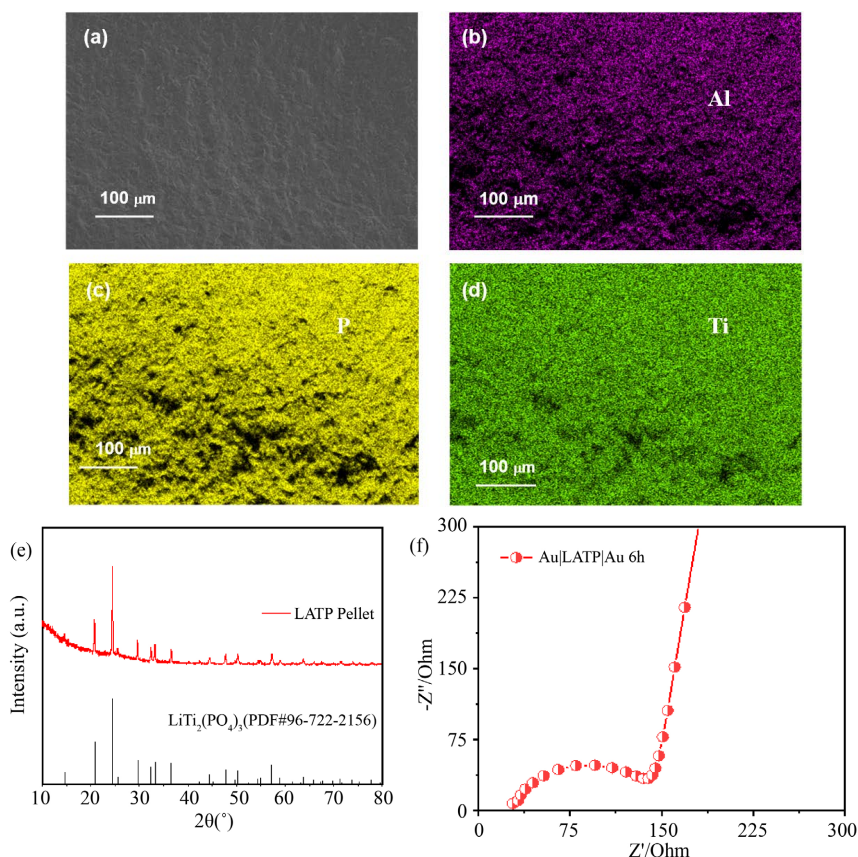
全电化学性能测试：在蓝电电池测试仪上进行恒流充放电，电压范围为 2.8~4.0 V，测试温度为 50℃，0.1C 倍率电流密度。

电解质表征：使用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)对烧结好的 LATP 固态电解质进行形貌观察和物相表征。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. LATP 固态电解质的制备及表征

通过传统的固相烧结法制备了 NASICON 型固态电解质  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP)，如图 1(a)和图 1(b)所示的烧结后 LATP 固态电解质横截面的 SEM 图像，根据 SEM 图像可以看出烧结出的 LATP 固态电



**Figure 1.** (a) SEM image of the cross-section of LATP solid electrolyte at 850°C with 6 h of holding time; (b) EDS map Al element corresponding to SEM image of LATP solid electrolyte; (c) EDS map P element corresponding to SEM image of LATP solid electrolyte; (d) EDS map Ti element corresponding to SEM image of LATP solid electrolyte; (e) XRD diffractograms of the LATP solid electrolyte and standard XRD diffractograms of PDF cards of NASICON phases; (f) electrochemical impedance diagram of LATP electrolyte at room temperature

**图 1.** (a) 850℃，保温 6 h LATP 固态电解质横截面 SEM 图；(b) LATP 固态电解质 SEM 图对应的 EDS 图 Al 元素；(c) LATP 固态电解质 SEM 图对应的 EDS 图 P 元素；(d) LATP 固态电解质 SEM 图对应的 EDS 图 Ti 元素；(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



质非常致密, 晶体大小均匀, 晶界融合较好; 而且 EDS 图 1(b)~(d)观察到 Al、Ti、P 元素均匀分布在 LATP 晶相中。图 1(e)所示的 X 射线衍射(XRD)的衍射峰与 PDF 标准卡片(PDF#96-722-2156)一致, 证明其为标准的 NASICON 相。最后, 使用 Au 作为阻塞电极进行电化学阻抗谱(EIS)测试, 如图 1(f)所示经计算其在室温下的离子电导率为  $5.0 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。总体上, 烧结后的 LATP 具有较高致密度、纯净晶相以及较高的室温电导率这为后续表面改性奠定了良好的基础。

### 3.2. 对金属锂稳定性

为了表征  $\text{Li}^+$ 在界面层中的输运能力, 对  $\text{Li}|\text{PEO}|\text{LATP}|\text{PEO}|\text{Li}$  和  $\text{Li}|\text{PEO}-1\text{ZnO}|\text{LATP}|\text{PEO}-1\text{ZnO}|\text{Li}$  的对称电池在 273 K 到 323 K 的温度范围内测电导率并作 Arrhenius 图, 如图 2 所示  $\text{Li}|\text{PEO}|\text{LATP}|\text{PEO}|\text{Li}$  对称电池在  $50^\circ\text{C}$  的离子电导率为  $4.55 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 活化能为 0.83 eV, 而  $\text{Li}|\text{PEO}-1\text{ZnO}|\text{LATP}|\text{PEO}-1\text{ZnO}|\text{Li}$  对称电池在  $50^\circ\text{C}$  的离子电导率为  $7.22 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 活化能为 0.80 eV。这说明了经过少量氧化锌掺杂的 PEO 电解质可以显著降低  $\text{Li}|\text{LATP}$  的界面阻抗, 得益于氧化锌对界面的锂离子传输有协同作用。上述 Arrhenius 的结果表明, PEO-ZnO 涂层能够有效地保护 LATP 并提供了  $\text{Li}^+$ 在界面层稳定的传输。

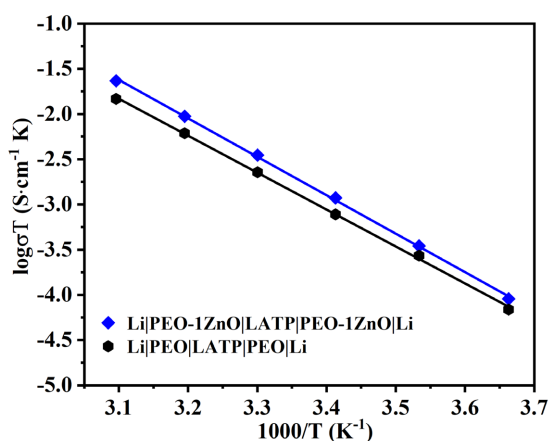
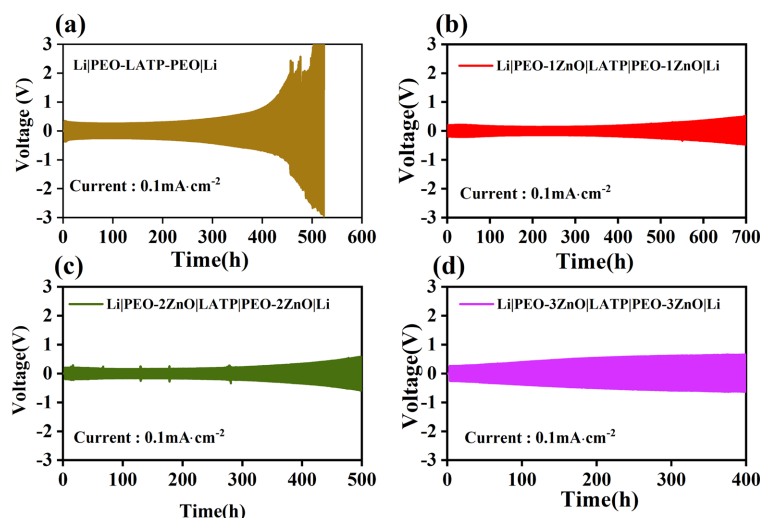


Figure 2. Arrhenius plot for 273 K to 323 K composite electrolytes

图 2. 273 K 到 323 K 复合电解质的 Arrhenius 图

为了评估 PEO-ZnO 界面层对 Li 的稳定性, 将  $\text{Li}|\text{PEO}|\text{LATP}|\text{PEO}|\text{Li}$  对称电池,  $\text{Li}|\text{PEO}-1\text{ZnO}|\text{LATP}|\text{PEO}-1\text{ZnO}|\text{Li}$  对称电池,  $\text{Li}|\text{PEO}-2\text{ZnO}|\text{LATP}|\text{PEO}-2\text{ZnO}|\text{Li}$  对称电池,  $\text{Li}|\text{PEO}-3\text{ZnO}|\text{LATP}|\text{PEO}-3\text{ZnO}|\text{Li}$  对称电池在  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下进行恒电流循环充放电。如图 3(a)所示, 在  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下循环不添加 ZnO 的  $\text{Li}|\text{PEO}|\text{LATP}|\text{PEO}|\text{Li}$  对称电池在循环了不到 600 h 后就因为极化过大而导致电池失效, 而添加量为 1 wt.% 的  $\text{Li}|\text{PEO}-1\text{ZnO}|\text{LATP}|\text{PEO}-1\text{ZnO}|\text{Li}$  对称电池能够稳定循环 700 h, 表现出优异的循环稳定性(图 3(b)), 这结果与上述的 LSV 一致。为了探究最好的 ZnO 添加量, 本文对 ZnO 添加量为 1 wt.% 的  $\text{Li}|\text{PEO}-1\text{ZnO}|\text{LATP}|\text{PEO}-1\text{ZnO}|\text{Li}$  对称电池(图 3(b)), 添加量为 2 wt.% 的  $\text{Li}|\text{PEO}-2\text{ZnO}|\text{PEO}|\text{LATP}|\text{PEO}-2\text{ZnO}|\text{Li}$  对称电池(图 3(c)), 添加量 3 wt.% 的  $\text{Li}|\text{PEO}-3\text{ZnO}|\text{LATP}|\text{PEO}-3\text{ZnO}|\text{Li}$  对称电池(图 3(d)) 在电流密度  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下进行了循环充放电测试, 发现其稳定循环时间分别为 700 h, 500 h 和 400 h, 实验证实了当 ZnO 添加量为 1 wt.% 时可以获得最大的循环时间。我们认为, 少量的 ZnO 催化了 PEO 中的 LiTFSI 分解, 从而在界面层中原位生成无机物, 这些无机物对循环稳定起到优化作用, 但当添加过多 ZnO 后会使得 LiTFSI 过度分解, 使得电压极化增大; 而没有添加 ZnO 的 PEO 涂层在随着循环过程的进行, 锂枝晶刺穿表面涂层导致锂金属与 LATP 电解质直接接触然后发生还原反应, 从而导致对称电池极

化迅速增加。结果证明, ZnO 可以有效提高 Li|LATP 的界面稳定性。

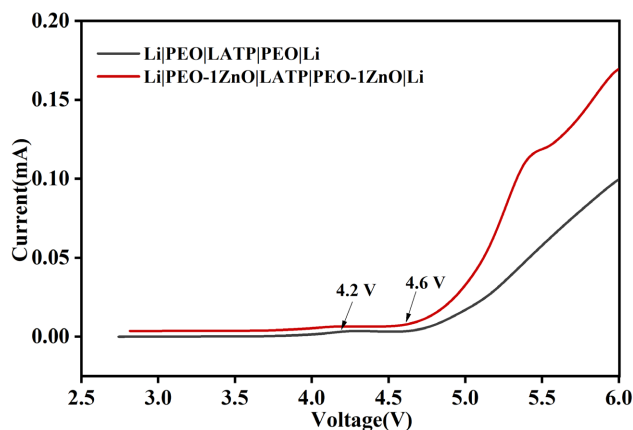


**Figure 3.** Long cycle curves of different symmetric cells at  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  current density; (a) Li|PEO|LATP|PEO|Li symmetric cell; (b) Li|PEO-1ZnO|LATP|PEO-1ZnO|Li symmetric cell; (c) Li|PEO-2ZnO|LATP|PEO-2ZnO|Li symmetric cell; (d) Li|PEO-3ZnO|LATP|PEO-3ZnO|Li symmetric cell

**图 3.** 不同对称电池在  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的长循环曲线; (a) Li|PEO|LATP|PEO|Li 对称电池; (b) Li|PEO-1ZnO|LATP|PEO-1ZnO|Li 对称电池; (c) Li|PEO-2ZnO|LATP|PEO-2ZnO|Li 对称电池; (d) Li|PEO-3ZnO|LATP|PEO-3ZnO|Li 对称电池

### 3.3. 锂固态电池的电化学性能

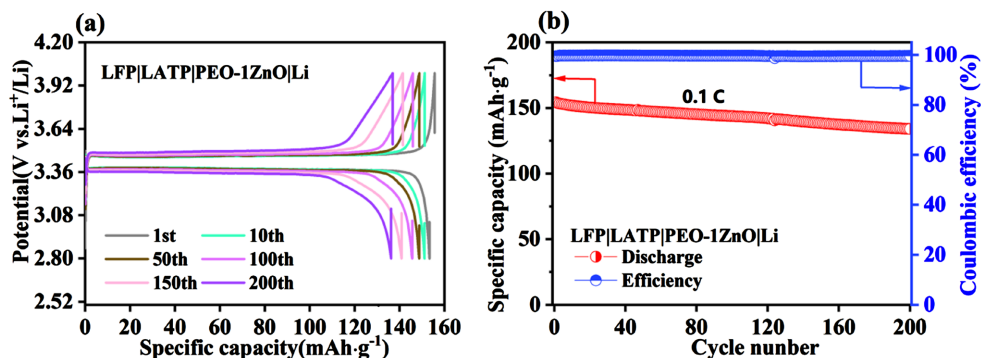
通过线型扫描循环伏安图(LSV)以  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速率评估 Li|PEO|LATP|PEO|SS 和 Li|PEO-1ZnO|LATP|PEO-1ZnO|SS 电化学窗口(图 4), 测试结果表明相对于 PEO 电解质界面层, 添加 1 wt.% ZnO 能提高 PEO 电解质在较高电压下会发生反应, 这可以归因于 ZnO 对 PEO 的分解催化产生钝化层的过程。然而 PEO 中间层的 LATP 电解质在 4.2 V 时出现电流的快速增加, 这意味着电解质开始氧化分解, 而添加 1 wt.% ZnO 的 PEO 电解质在 4.6 V 时才出现电流的上升, 说明了添加少量 ZnO 可以提高 LATP 复合电解质的电化学稳定性, 同时也为后续全电池的电化学性能奠定良好的基础。



**Figure 4.** Linear scanning voltammetric characteristic lines of Li|PEO|LATP|PEO|SS and Li|PEO-1ZnO|LATP|PEO-1ZnO|SS cells

**图 4.** Li|PEO|LATP|PEO|SS 和 Li|PEO-1ZnO|LATP|PEO-1ZnO|SS 电池的线性扫描伏安特性线

以  $\text{LiFePO}_4$  为正极, 制作全电池  $\text{LiFePO}_4|\text{LATP}|\text{PEO-1ZnO}|\text{Li}$ , 以证明经过氧化锌聚合物修饰后的 LATP 电解质在锂金属固态电池中的可行性和优势, 阴极是由  $\text{LiFePO}_4$  和炭黑, PVDF, LiTFSI 混合制备, 正极活性物质的质量比高达 75% 左右。全电池的充放电曲线与长循环性能分别如图 5(a)和图 5(b)所示, 在 0.1 C 倍率下充放电, 其初始放电比容量以及 200 次循环后的放电比容量分别为  $154.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $134 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 87%, 循环稳定性高, 这归因于涂在 LATP 电解质表面的氧化锌聚合物缓冲层 PEO-1ZnO, 有效避免了锂负极与 LATP 电解质之间的直接接触, 提高了电池循环的稳定性。表明了 ZnO 聚合物缓冲层修饰 LATP 的有效界面使得 LATP 电解质在固态锂电池中的应用成为可能。



**Figure 5.** (a) Cyclic charge/discharge curves of Li|LATP-1ZnO|LiFePO<sub>4</sub> full cell at 0.1C magnification; (b) Long-cycle discharge specific capacity and Coulombic efficiency curves of Li|LATP-1ZnO|LiFePO<sub>4</sub> full cell

**图 5.** (a) Li|LATP-1ZnO|LiFePO<sub>4</sub> 全电池在 0.1C 倍率下循环充放电曲线; (b) Li|LATP-1ZnO|LiFePO<sub>4</sub> 全电池的长循环放电比容量和库仑效率曲线

## 4. 结论

本工作通过构建 PEO-ZnO 柔性保护层作为 LATP/Li 界面的缓冲层。得益于这种 PEO-1ZnO 修饰层, Li|PEO-1ZnO|LATP|PEO|PEO-1ZnO|Li 的对称电池在  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下实现 700 h 的高度稳定循环, 并在锂剥离与沉积过程中有较低的极化电压。LFP|LATP|LATP-1ZnO|Li 全电池在  $50^\circ\text{C}$ , 0.1C 倍率下首圈放电比容量为  $154.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环 200 次后容量保持  $134 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 87%, 具有优异的循环性能。这些结果表明, PEO-1ZnO 层提高了电池的电化学稳定性, 为开发改性策略铺平了道路, 使基于 LATP 的全固态锂电池应用成为可能。

## 参考文献

- [1] Armand, M. and Tarascon, J.M. (2008) Building Better Batteries. *Nature*, **451**, 652-657. <https://doi.org/10.1038/451652a>
- [2] Cao, W., Zhang, J. and Li, H. (2020) Batteries with High Theoretical Energy Densities. *Energy Storage Materials*, **26**, 46-55. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.024>
- [3] Niu, C., Liu, D., Lochala, J.A., et al. (2021) Balancing Interfacial Reactions to Achieve Long Cycle Life in High-Energy Lithium Metal Batteries. *Nature Energy*, **6**, 723-732. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00852-3>
- [4] Ghazi, Z.A., Sun, Z., Sun, C., et al. (2019) Key Aspects of Lithium Metal Anodes for Lithium Metal Batteries. *Small*, **15**, Article 1900687. <https://doi.org/10.1002/sml.201900687>
- [5] Sun, C., Liu, J., Gong, Y., et al. (2017) Recent Advances in All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries. *Nano Energy*, **33**, 363-386. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>
- [6] Ding, N., Sumboja, A., Yin, X., et al. (2023) Reversible Lithium Electroplating for High-Energy Rechargeable Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **170**, Article 010540. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/acb400>

- 
- [7] Wu, Y., Wang, S., Li, H., *et al.* (2021) Progress in Thermal Stability of All-Solid-State-Li-Ion-Batteries. *ChemSusChem*, **3**, 827-853. <https://doi.org/10.1002/inf2.12224>
- [8] Oh, G., Hirayama, M., Kwon, O., *et al.* (2016) Bulk-Type All Solid-State Batteries with 5 V Class  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathode and  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  Solid Electrolyte. *Chemistry of Materials*, **28**, 2634-2640. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04940>
- [9] Yang, L., Song, Y., Liu, H., *et al.* (2020) Stable Interface between Lithium and Electrolyte Facilitated by a Nanocomposite Protective Layer. *Small Methods*, **4**, Article 1900751. <https://doi.org/10.1002/smt.201900751>
- [10] DeWees, R. and Wang, H. (2019) Synthesis and Properties of NaSICON-Type LATP and LAGP Solid Electrolytes. *ChemSusChem*, **12**, 3713-3725. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900725>
- [11] Hao, X., Zhao, Q., Su, S., *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] Cheng, Q., Li, A., Li, N., *et al.* (2019) Stabilizing Solid Electrolyte-Anode Interface in Li-Metal Batteries by Boron Nitride-Based Nanocomposite Coating. *Joule*, **3**, 1510-1522. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.03.022>
- [13] Yang, K., Chen, L., Ma, J., *et al.* (2021) Stable Interface Chemistry and Multiple Ion Transport of Composite Electrolyte Contribute to Ultra-Long Cycling Solid-State  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ /Lithium Metal Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 24668-24675. <https://doi.org/10.1002/anie.202110917>
- [14] Zhou, W., Wang, S., Li, Y., *et al.* (2016) Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 9385-9388. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05341>