

掺杂LiTFSI的环氧树脂粘结剂填充修复LATP 固态电解质表面

王中正

成都大学机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2024年2月18日; 录用日期: 2024年3月21日; 发布日期: 2024年3月29日

摘要

固态锂离子电池以其高的理论比容量与宽的电化学窗口成为替代传统液态锂离子电池的主要研究方向。NASICON型的LATP作为固态电解质中研究较为广泛的种类, 其与锂金属电极间的副反应问题制约着LATP未来的发展。本文通过掺杂LiTFSI的环氧树脂粘结剂表面渗透修复LATP固态电解质表面孔隙, 环氧树脂的填充有效减少了Li|LATP界面间的接触面积, 延缓了Li|LATP界面间的副反应, LiTFSI的掺杂使环氧树脂粘结剂具有一定的离子导电性, 增强了电池的长循环性能。改性后的对称电池在 0.1 mA cm^{-2} 电流密度下循环超过130 h。在Li|LATP界面间加入PEO凝胶缓冲层后, 在 0.1 mA cm^{-2} 电流密度下稳定循环超过1800 h, 全电池稳定循环200次, 容量保持率为89%, 库伦效率约为100%。

关键词

环氧树脂, LiTFSI, LATP, 锂离子电池

Fill and Repair the Surface of LATP Solid Electrolyte Using Epoxy Resin Binder Doped with LiTFSI

Zhongzheng Wang

School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

Received: Feb. 18th, 2024; accepted: Mar. 21st, 2024; published: Mar. 29th, 2024

Abstract

Solid-state lithium-ion batteries, with their high theoretical specific capacity and broad electrochem-

ical window, have become the main research direction for replacing traditional liquid lithium-ion batteries. NASICON-type LATP, as one of the widely studied solid electrolytes, is constrained by side reactions between the LATP and lithium metal electrodes, hindering the future development of LATP. In this paper, surface pore-filling of the LATP solid electrolyte is performed by permeation of an epoxy resin binder doped with lithium salts, where the filling of epoxy resin effectively reduces the contact area between the Li|LATP interface, delaying side reactions at the Li|LATP interface. The addition of lithium salts endows the epoxy resin binder with a certain ionic conductivity, enhancing the battery's long-cycle performance. The modified symmetric battery cycled for more than 130 h at a current density of 0.1 mA cm^{-2} . After adding a PEO gel buffer layer at the Li|LATP interface, the cycle exceeded 1800 h at a stable cycle at a current density of 0.1 mA cm^{-2} , the full battery cycled stably for 200 cycles, with capacity retention of 89% and a coulombic efficiency of about 100%.

Keywords

Epoxy Resin, LITFSI, LATP, Lithium-Ion Battery

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

21 世纪以来, 随着科技的发展和人们对环保意识的提高, 人们对高性能、安全可靠的新能源的需求日益增加。锂离子电池因其高能量密度、长循环寿命等优点, 成为目前最为广泛应用的电池技术[1]。然而, 锂离子电池的性能与安全性在很大程度上取决于电解质材料的选择。传统的液态电解质虽然在电池性能方面具有一定的优势, 但其存在诸多问题, 如漏液、易燃、高温性能不稳定等[2] [3] [4]。这些问题在很大程度上限制了锂离子电池在更为广泛的领域的应用, 如电动汽车、便携式电子设备等。研究人员不断探索新型电解质以解决这一问题, 不可燃、机械强度更高的锂离子固态电解质便是其中一种具有巨大潜力的解决方案。锂离子固态电解质的研究与应用, 不仅能够有效解决液态电解质中存在的安全问题, 还能够防止枝晶生长刺穿隔膜导致电池短路。枝晶生长是由于锂离子在充放电过程中在电极表面不断沉积形成的, 这种现象可能导致电池隔膜被刺穿, 进而引发电池短路、发热、甚至爆炸等安全隐患[5] [6]。

根据其化学组成和结构特点, 固态电解质主要可分为聚合物固态电解质、无机固态电解质以及有机-无机固态电解质。无机固态电解质以其较宽的电化学窗口、良好的热力学稳定性和较高的机械强度脱颖而出。在这其中, NASICON 型固态电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (简称 LATP) 表现出较高的离子电导率($7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)和优秀的空气稳定性等优点[5] [7]。然而, LATP 在实际应用中与锂金属电极的兼容性较差, 成为其致命缺点。当 Li 与 LATP 形成界面时, 电化学反应会使 LATP 中的 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} , 这一反应在电解质表面生成富锂相的 $\text{Li}_3\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 。由于内部与表面反应程度的不同, LATP 表面会发生坍塌裂解, 导致接触面积增大, 进而增加副反应区域, 提高界面电阻, 最终降低电池的循环稳定性。此外, 富锂相的生长还会导致电子电导率的增加, 为锂枝晶的生长沉积提供条件。锂枝晶的生长容易造成电池内部短路, 从而加速电池失效。这些问题严重制约了 LATP 在实际应用中的发展[8]。

Chen 等人[9]在制备 LATP 陶瓷粉末后使用流延法制备成了 LATP 复合片, 将环氧树脂粘结剂滴在电解质片上, 充分浸入后, 环氧树脂很好地填充在 LATP 复合片上的孔洞中, 很好地防止了水渗透进入 LATP 复合片中, 总电导率为 $3.35 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 相对密度为 93.3%。Wang 等人[10]制备了一种柔性聚偏氟乙

烯(PVDF)聚合物缓冲层,有效促进了 Li|LATP 界面接触并改变了其界面相容性,防止锂金属负极与 LATP 之间发生副反应。改性后的 LATP 电解质所组成的对称电池在 0.1 mA cm^{-1} 电流密度下稳定循环超过 3000 h, $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$ 全电池在 300 次循环后仍有 83.4% 的容量保持率。本文使用环氧树脂粘结剂填充 LATP 固态电解质表面孔隙,减少了 LATP 与锂金属之间的接触面积,并在环氧树脂粘结剂中加入 LiTFSI,增加了环氧树脂的 Li^+ 传输通道,提高了 LATP 的离子传输效率。改性后的对称电池在 0.1 mA cm^{-2} 电流密度下循环超过 130 h。在 Li|LATP 界面间加入 PEO 凝胶缓冲层后,在 0.1 mA cm^{-2} 电流密度下稳定循环超过 1800 h,全电池稳定循环 200 次,容量保持率为 89%,库伦效率约为 100%。

2. 实验部分

2.1. 样品制备方法

取聚醚胺 D230 (阿拉丁,上海)与 N,N,N,N-四环氧丙基-4,4-二氨基二苯甲烷(阿拉丁,上海)按照一定比例溶解于一定量的 THF 溶剂中,磁力搅拌均匀。将 LATP 固体电解质置于环氧树脂粘结剂中,使其完全淹没,静置 5 min 使混合液充分渗入陶瓷片中,擦拭掉表面的多余混合液,反复三次确保陶瓷片孔隙中均存在混合液。以上步骤均在氩气氛围手套箱中进行, O_2 和 H_2O 的浓度低于 0.01 ppm。在 100°C 鼓风干燥箱中固化 2 h,样品标记为 LATP-E + Li。

2.2. 电池组装及性能测试

将锂片裁剪为电解质片大小,分别贴在电解质两侧,按照负极壳、锂片、电解质、锂片、不锈钢片、弹簧盘的顺序组装成对称电池,电池命名为 Li|LATP-E + Li|Li 对称电池。

将 PEO 与聚乙二醇二甲醚以一定质量比混合,按照 EO:Li = 8:1 的摩尔比混合溶解于 5 g 乙腈中,磁力搅拌 12 h 得到混合均匀的凝胶层。将凝胶层均匀涂在 LATP-E + Li 后按照负极壳、锂片、电解质、锂片、不锈钢片、弹簧盘的顺序组装成对称电池,电池命名为 Li|PEO|LATP-E + Li|PEO|Li 对称电池。

将 LiFePO_4 、导电炭黑、PVDF、LiTFSI 按照 7:1:1:1 的质量比溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中,均匀涂抹在铝箔表面,经过烘干和裁剪,制成正极片,与带有 PEO 凝胶层的电解质片组成全固态全电池,电池命名为 $\text{LiFePO}_4|\text{PEO}|LATP-E + \text{Li}|\text{PEO}|\text{Li}$ 全电池。以上步骤均在氩气氛围手套箱中进行, O_2 和 H_2O 的浓度低于 0.01 ppm。

将组装好的电池放置于 50°C 恒温测试箱中,使用新威测试仪进行恒流充放电测试,测试过程中电流密度为 0.1 mA cm^{-2} ,固定电镀/剥离时间分别为 0.5 h。使用新威测试仪进行固定容量充放电测试,电压范围为 2.8 V~4 V,固定容量为 0.1 C。使用新威测试仪进行变电流充放电测试(固定时间 0.5 h,固定容量 0.1 mA cm^{-2} 测试临界电流密度(CCD))。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。

2.3. 材料表征方法

使用 XRD 衍射对 LATP-E + Li 固态电解质进行物相分析,对电解质进行红外光谱分析。

3. 结果与讨论

为了测试 LATP 电解质在掺杂 LiTFSI 的环氧树脂粘结剂的填充修复后的晶相组成和结构性质的变化情况,我们使用 XRD 进行表征,通过 XRD 图谱表征分析,如图 1(a)所示,被掺杂 LiTFSI 的环氧树脂粘结剂表面修复后的 LATP-E + Li 与 PDF#37-0754 标准卡片一致,说明 LATP-E + Li 仍然为 NASICON 相的 LATP 晶相。与 LATP 进行对比,发现 LATP-E + Li 与 LATP 电解质的 XRD 衍射峰完全一致,表明了

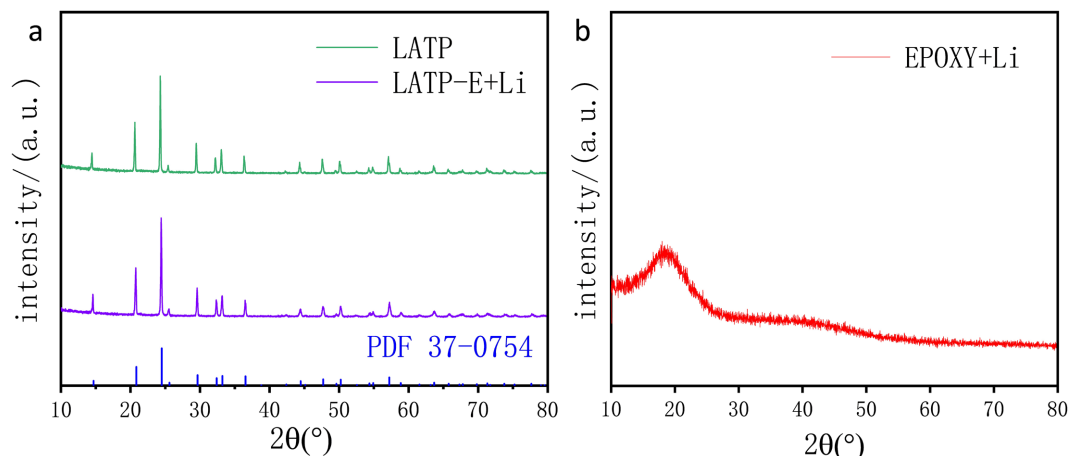


Figure 1. (a) XRD analysis of LAMP and LAMP-E + Li; (b) XRD analysis of an epoxy resin binder doped with LiTFSI
图 1. (a) LAMP、LAMP-E + Li 的 XRD 分析; (b) 掺杂 LiTFSI 的环氧树脂粘结剂的 XRD 分析

粘结剂的加入并不会改变 LAMP 的晶体性质。这一结果在图 1(b)中也能得到验证, 粘结剂的 XRD 图谱呈现未结晶的状态, 无法对 LAMP 电解质的晶体结构进行改变。

如图 2 所示, 576 cm^{-1} 、 646 cm^{-1} 、 1032 cm^{-1} 、 1221 cm^{-1} 附近的特征峰属于 LAMP 晶格振动和 P-O 键的弯曲振动, 在 1612 cm^{-1} 处的特征峰对应粘结剂中 C=C 双键的伸缩振动, 说明了掺杂 LiTFSI 的环氧树脂粘结剂填充进入 LAMP 电解质中。

为了检验掺杂 LiTFSI 的环氧树脂粘结剂在改善 Li|LAMP 界面接触方面的作用, 使用电化学阻抗 EIS 测试界面接触性能。如图 3(a)所示, 在进行循环前, Li|LAMP|Li 对称电池在 50°C 下的阻抗约为 $43\text{ k}\Omega$, 而经过表面修复的 Li|LAMP-E + Li|Li 对称电池的阻抗为 $66\text{ k}\Omega$, 表面修复改性后的对称电池阻抗略高于未进行表面修复的电池的阻抗, 这表明粘结剂进入 LAMP 固态电解质的孔隙中并固化修补了孔隙, 使对称电池的总阻抗增加了粘结剂与锂金属电极之间的界面阻抗。图 3(b)为 Li|LAMP|Li 对称电池循环前后的电化学阻抗, 在循环开始后, 电化学阻抗降低至约 $20\text{ k}\Omega$, 归因于 Li|LAMP 表面为固固接触, 接触不均匀, 但是在循环后, 锂金属电极沉积在 LAMP 电解质上使接触变得良好, 所以电化学阻抗出现降低。在之后的循环中, Li|LAMP|Li 对称电池的阻抗增加明显, 锂金属沉积在 LAMP 孔隙中, 增大了 Li|LAMP 界面间

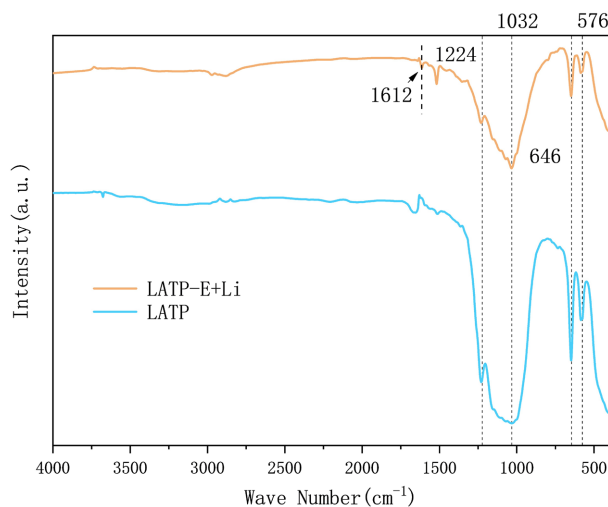


Figure 2. FTIR spectra of LAMP and LAMP-E + Li
图 2. LAMP、LAMP-E + Li 的红外光谱图

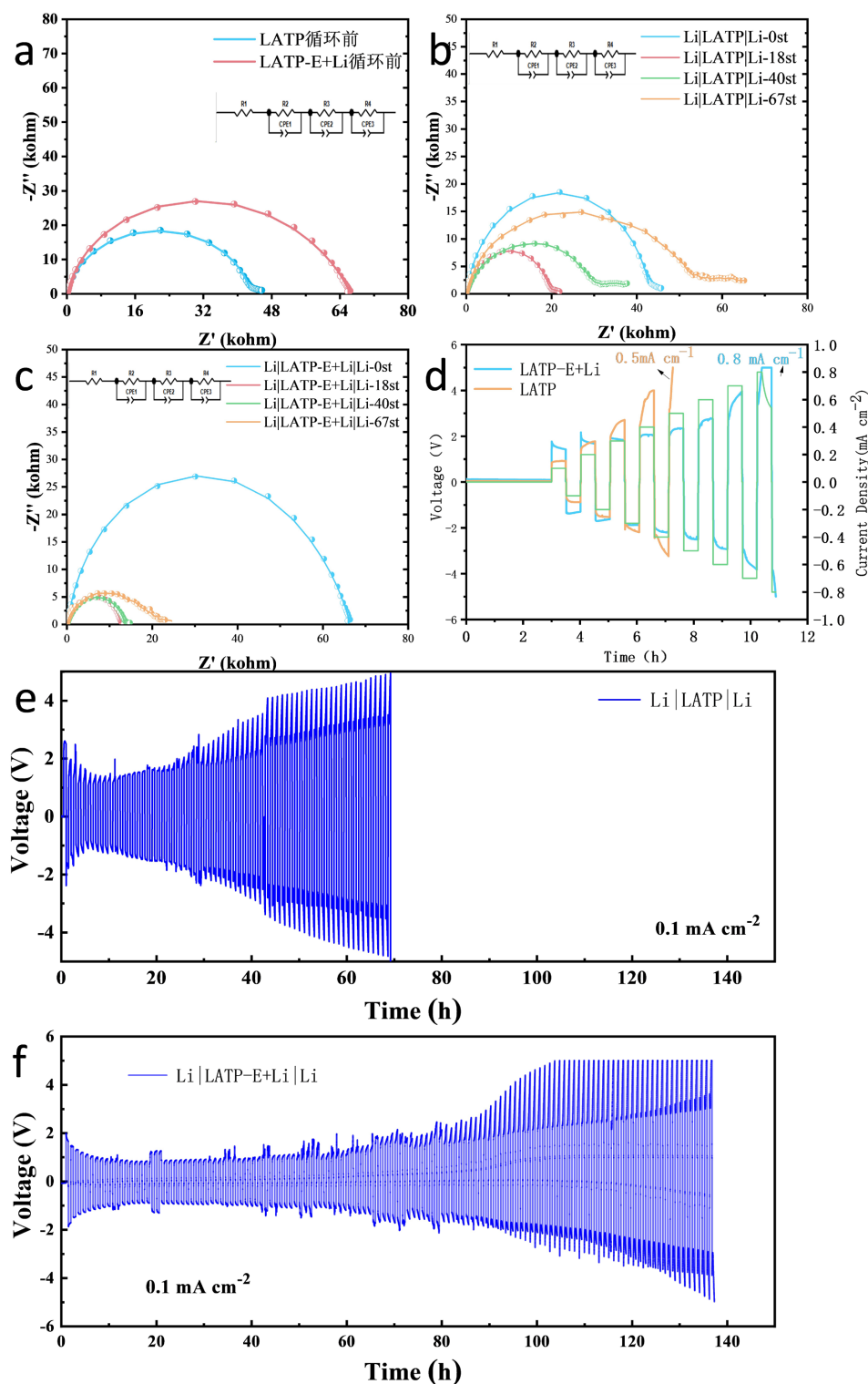


Figure 3. (a) Comparison of impedance before LATP and LATP-E + Li cycles, (b) Comparison of impedance before and after LATP cycles, (c) Comparison before and after LATP-E + Li cycle, (d) Critical current density of LATP and LATP-E + Li; (e) Charge-discharge curve of Li|LATP|Li symmetrical battery; (f) Charge-discharge curve of Li|LATP-E + Li|Li symmetrical battery

图 3. (a) LATP、LATP-E + Li 循环前阻抗对比; (b) LATP 循环前后阻抗对比; (c) LATP-E + Li 循环前后对比; (d) LATP、LATP-E + Li 临界电流密度; (e) Li|LATP|Li 对称电池充放电曲线; (f) Li|LATP-E + Li|Li 对称电池充放电曲线

的接触面积。对比图 3(c) Li|LATP-E + Li|Li 对称电池的电化学阻抗, 在前 18 次循环后, 电池的阻抗降低更为明显, 归结于粘结剂表面填充了 LATP 固态电解质表面, 使锂金属无法沉积在 LATP 电解质孔隙中, 减少了与锂金属的接触面积, 在后续的循环中, 电化学阻抗增长较为缓慢, 表明粘结剂填充后, 减少了锂金属与 LATP 电解质的反应面积, 使副反应问题得到延缓。如图 3(d)所示, Li|LATP|Li 对称电池在固定时间 0.5 h 的变电流循环中最大仅能承受 0.5 mA cm^{-2} 的临界电流密度。而 Li|LATP-E + Li|Li 对称电池能够承受的临界电流密度为 0.8 mA cm^{-2} , 表明掺杂 LiTFSI 的环氧树脂粘结剂可以增强 LATP 电解质的离

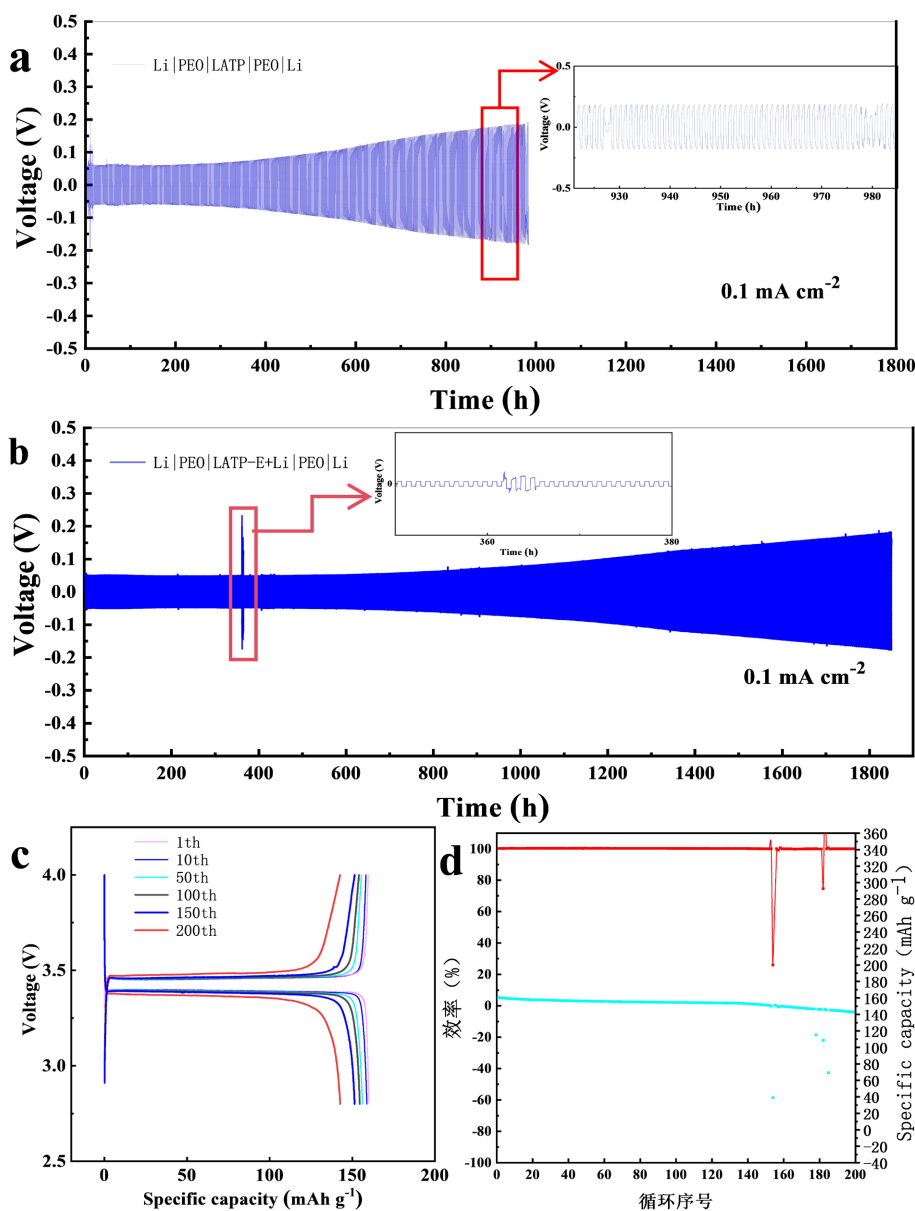


Figure 4. (a) Charge-discharge curve and short circuit enlarged diagram of Li|PEO|LATP|PEO|Li symmetrical battery; (b) Charge-discharge curve of Li|PEO|LATP-E+Li|PEO|Li symmetrical battery; (c) Capacity voltage diagram of LiFePO₄|PEO|LATP-E + Li|PEO|Li full battery; (d) Coulombic efficiency of LiFePO₄|PEO|LATP-E + Li|PEO|Li full battery

图 4. (a) Li|PEO|LATP|PEO|Li 对称电池充放电曲线及短路处放大图; (b) Li|PEO|LATP-E+Li|PEO|Li 对称电池充放电曲线; (c) LiFePO₄|PEO|LATP-E + Li|PEO|Li 全电池容量电压图; (d) LiFePO₄|PEO|LATP-E + Li|PEO|Li 全电池库伦效率

子电导率，并且粘结剂优异的机械强度能够略微增强 L ATP 固态电解质的机械强度。如图 3(e)所示，Li|LATP|Li 对称电池在 50℃、0.1 mA cm⁻² 仅能循环 70 次后因极化电压过大超过电压范围导致停止测试，而如图 3(f)，Li|LATP-E + Li|Li 对称电池在 50℃、0.1 mA cm⁻² 能够稳定循环超过 135 次。结果表明，通过粘结剂表面修复后能够有效提高电池的循环稳定性。

为了评估经粘结剂修复后的 L ATP 电解质在普遍应用中电化学性能的改善，本文在 Li|LATP 界面中加入了 PEO 凝胶电解质层，将 Li|PEO|LATP|PEO|Li 对称电池与 Li|PEO|LATP-E + Li|PEO|Li 对称电池在 0.1 mA cm⁻² 的电流密度下进行恒流充放电测试。如图 4(a)所示，Li|PEO|LATP|PEO|Li 对称电池循环 900 h 后，极化电压增加了 0.14 V (从 0.05 V 到 0.19 V)，在 930 次循环到 990 次循环的放大图中，Li|PEO|LATP|PEO|Li 对称电池短路失效，在图 4(b)中，Li|PEO|LATP-E + Li|PEO|Li 对称电池在 50℃、0.1 mA cm⁻² 电流密度下稳定循环超过 1800 h，极化电压仅增加 0.13V (从 0.05 V 到 0.18 V)，这表明掺杂 LiTFSI 的环氧树脂粘结剂修复后的 L ATP 电解质延缓了与锂金属的界面副反应，并拥有更强的电化学稳定性。

本文通过组装 LiFePO₄|PEO|LATP-E + Li|PEO|Li 全电池来测试掺杂 LiTFSI 的环氧树脂粘结剂在实际的电池应用中的可能性。如图 4(c)所示，LiFePO₄|PEO|LATP-E + Li|PEO|Li 全电池在 50℃、0.1 C 固定容量的循环条件下初始放电比容量为 161.27 mAh g⁻¹，稳定循环 200 h 后，容量衰减至 140.29 mAh g⁻¹，容量保持率为 89%，库伦效率接近 100%，展现出优异电化学稳定性。

4. 结论

本研究使用掺杂 LiTFSI 的环氧树脂粘结剂表面修复 L ATP 固态电解质表面孔隙，在延缓 Li|LATP 界面副反应的同时，进一步提升了电解质的离子电导率，从而提升了 L ATP 固态电池的循环稳定性。改性后的 L ATP 在循环中阻抗相较于未改性的 L ATP 固态电解质增长缓慢，有利于电池的稳定运行，延缓了 Li|LATP 界面间的副反应。Li|LATP-E|Li 对称电池在 0.1 mA cm⁻² 低电流密度下有效循环超过 130 圈。Li|PEO|LATP-E + Li|PEO|Li 对称电池在 50℃、0.1mA cm⁻² 条件下循环时间超过 1800 h。LiFePO₄|PEO|LATP-E|PEO|Li 全电池在 50℃、0.1 C 固定容量条件下稳定循环 200 次，容量保持率达到 88%，库伦效率约为 100%。掺杂 LiTFSI 的环氧树脂的加入，使 Li|LATP 界面的副反应问题得到延缓，并提升了 L ATP 固态电池的循环性能，为 Li|LATP 界面副反应问题提供了一种行之有效的策略。

参考文献

- [1] 李静, 吕晓娟, 张冯, 等. 固态锂离子电解质的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(5): 717-731. <https://doi.org/10.13957/j.cnki.tcx.2021.05.001>
- [2] 任赞, 廖擎玮, 秦雷, 等. 锂无机固态电解质研究进展[J]. 微纳电子技术, 2021, 58(2): 93-101. <https://doi.org/10.13250/j.cnki.wndz.2021.02.001>
- [3] 贾婉卿, 孙歌, 姚诗余, 等. 锂离子电池中有机-无机复合固态电解质的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 121-133. <https://doi.org/10.14062/j.jissn.0454-5648.20210622>
- [4] 张玉坤. 锂离子电池用无机固态电解质研究进展[J]. 山东工业技术, 2023(2): 53-59. <https://doi.org/10.16640/j.cnki.37-1222/t.2023.02.009>
- [5] Wang, Q.Y., Yang, A.J., Ma, J., Yao, M.Q., et al. (2023) Constructing PTFE@LATP Composite Solid Electrolytes with Three-Dimensional Network for High-Performance Lithium Batteries. *Electrochimica Acta*, **467**, Article ID: 143138. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143138>
- [6] Chen, S.Y., Gao, Z.H. and Sun, T.J. (2021) Safety Challenges and Safety Measures of Li-Ion Batteries. *Energy Science & Engineering*, **9**, 1647-1672. <https://doi.org/10.1002/ese3.895>
- [7] 贾雪莹, 刘兴亮, 张路遥, 等. NASICON 型固态电解质 L ATP 电化学性能及稳定性[J]. 电源技术, 2023, 47(1): 32-36.
- [8] Zhu, J.P., Zhao, J., Xiang, Y.X., Lin, M., et al. (2020) Chemomechanical Failure Mechanism Study in NASICON-Type

-
- $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{10.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ Solid-State Lithium Batteries. *Chemistry of Materials*, **32**, 4998-5008. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05295>
- [9] Chen, Q., Shang, X.-F., Zhang, P., *et al.* (2017) $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{10.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ High Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte Prepared by Tape Casting and Modified with Epoxy Resin. *Acta Physica Sinica*, **66**, Article ID: 188201. <https://doi.org/10.7498/aps.66.188201>
- [10] Wang, D., Zheng, F., Song, Z., *et al.* (2022) Construction of Polyvinylidene Fluoride Buffer Layers for $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{10.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ Solid-State Electrolytes toward Stable Dendrite-Free Lithium Metal Batteries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **61**, 14891-14897. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02575>