

全固态锂电池用新型复合固态电解质 PEO/Li_{6.10}Zr_{0.10}P_{0.90}S₅Cl

袁佳熙¹ 吴嘉栋² 余雪敏² 朱金辉¹ 庄小东¹

(1 上海交通大学化学化工学院Soft2D实验室, 上海 200240)

(2 上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

文 摘 为提高聚环氧乙烷(PEO)的室温导电性和抑制锂枝晶生长的能力,本文利用ZrCl₄掺杂改性的方法,提高了硫化物电解质作为活性填料在PEO基体中的结构稳定性,并优化筛选出离子电导率高达1.90 mS/cm的硫化物材料Li_{6.10}Zr_{0.10}P_{0.90}S₅Cl(LPSC-10)作为全固态锂电池(ASSLBs)的填料。结果表明,该PEO基固态电解质具有优异的性能,包括高离子电导率(0.44 mS/cm, 60°C),适度的杨氏模量(13.7 MPa)以及优异的界面稳定性,在60°C下LiLi(0.1 mA/cm², 600 h)和LiLiFePO₄电池(在2C下200次循环后容量保持99.2%),具有优异的循环稳定性。这项工作有望推动具有高电化学性能的ASSLBs的发展,为运载火箭等电池技术的进一步发展提供参考。

关键词 聚环氧乙烷, 锂枝晶, 离子电导率, 全固态锂电池, 运载火箭

中图分类号:TQ152

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.02.009

A New Composite Solid Electrolyte PEO/Li_{6.10}Zr_{0.10}P_{0.90}S₅Cl for All-solid-state Lithium Battery

YUAN Jiayi¹ WU Jiadong² YU Xuemin² ZHU Jinhui¹ ZHUANG Xiaodong¹

(1 The Soft2D Lab, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

(2 Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co. Ltd., Shanghai 200245)

Abstract In order to improve the room temperature conductivity and the performance in restraining the growth of lithium dendrites of polyethylene oxide (PEO), ZrCl₄ doping modification method was used to improve the structural stability of sulfide electrolyte as active filler in PEO matrix. The sulfide material Li_{6.10}Zr_{0.10}P_{0.90}S₅Cl (LPSC-10) with ionic conductivity up to 1.90 mS/cm was optimized and selected as the filler for All-solid-state lithium battery (ASSLBs). The results show that the PEO-based solid electrolyte has excellent properties, including high ionic conductivity (0.44 mS/cm, 60°C), moderate Young's modulus (13.7 MPa) and excellent interfacial stability. The LiLi (0.1 mA/cm² for 600 h) and LiLiFePO₄ batteries at 60°C (capacity maintained at 99.2% after 200 cycles at 2C) have excellent cycle stability. This work is expected to promote the development of ASSLBs with high electrochemical performance and provide reference information for the further development of battery technology of the rocket and others.

Key words Poly (ethylene oxide), Lithium dendrites, Ionic conductivity, All-solid-state lithium battery, Rocket

0 引言

运载火箭在航天领域的作用不言而喻,它成为了人类进入太空的唯一工具,而箭上电池则是火箭能够成功执行任务的关键因素之一。锂离子电池作

为重要的储能技术之一,被广泛应用到航天、机电以及军事通信、汽车等领域^[1-2]。然而,随着下一代高能电池的进一步发展,安全问题如热稳定性差、反应产物易燃、有机电解液的泄漏和内部短路等安全问

收稿日期:2024-10-08

基金项目:上海航天特种环境高分子功能材料工程技术研究中心(18DZ2253500)

第一作者简介:袁佳熙,1998年出生,硕士,主要从事高分子及复合材料固态电解质相关研究工作。E-mail:18516327928@163.com

题仍然没有解决。作为替代方案,固态电解质(SSEs,基于聚合物或陶瓷)的使用被认为是解决这些安全问题的首选方案,它们具有高能量密度、电解质不泄漏、阻燃和灵活的几何形状等优点。基于聚环氧乙烷(PEO)的固态电解质膜已被广泛研究,它能够通过醚氧与阳离子的相互作用溶剂化各种盐,可以在全固态锂电池中实现自支撑^[3]。其作为一种多功能聚合物,具有介电常数高(非晶相中 $\epsilon=8$)、对Li⁺供体数高($DN=22$)、低毒等许多独特的优势。但其在应用上存在着如下不足:(1)PEO的室温导电性差($10^{-6} \sim 10^{-8}$ S/cm)^[4];(2)抑制锂枝晶的能力较差,需要通过提高电解质的离子电导率,同时提高机械性能、优化固态电解质界面(SEI)层等方法诱导更为均匀的锂沉积或抑制锂枝晶的生长,因此尚未在商用锂离子电池中广泛应用。

在聚合物基体中分散陶瓷颗粒是提高SPEs离子电导率以及力学性能和电化学稳定性的有效途径^[5]。近年来,硫化物电解质因具有极高的室温锂离子电导率(1~25 mS/cm)和较宽的电势窗口(>10 V vs. Li⁺/Li)^[6]而受到越来越多的关注。对于广泛使用的Li₆PS₅Cl硫化物电解质,研究表明, Li₆PS₅Cl在与LiCoO₂、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiMn₂O₄等正极材料的界面处可被氧化成单质硫、多硫化锂、P₂S_x($x \geq 5$)、磷酸盐和LiCl^[7]。为此,在含97%Ar-3%O₂混合气氛中进行热处理对LPSCl粉体进行改性,以提高其电化学稳定性^[8]。同时,由于其反应性高,S和Cl很容易被其他阴离子取代或与聚合物基团形成化学键,因此制造结构稳定的复合固态电解质是一个挑战^[9]。研究显示,元素掺杂作为一种提高硫化物固态电解质离子电导率(σ)、改善其电化学性能的有效方法已被广泛采用。将离子半径较大的元素化合物掺入硫银锗矿型Li₆PS₅X(X=Cl, Br, I)电解质后,拓宽离子传输通道

的同时,可能提高所得硫化物电解质的耐氧性^[10]。

为了进一步提高PEO基固态聚合物电解质在室温下的离子电导率,选择室温锂离子电导率(1~25 mS/cm)极高的硫化物电解质材料作为聚合物基体的活性填料。鉴于Li₆PS₅Cl硫银锗矿型电解质作为活性填料在聚合物基体中的结构稳定性是影响电解质膜电化学性能的关键,本文首次提出利用ZrCl₄掺杂改性的方法,提高了硫化物电解质作为活性填料在聚合物基体中的结构稳定性,有效提高了PEO基固态聚合物电解质的离子电导率和界面稳定性。本工作作为设计和制备高锂离子电导率及电化学性能稳定的无机-有机复合固态电解质提供了思路,探索并拓宽了其在ASSLBs中的应用前景,为运载火箭等电池技术的进一步发展提供指导意义。

1 复合固态电解质的制备与表征

1.1 硫化物活性填料的制备与表征

1.1.1 硫化物活性填料的制备

通过结合高能球磨和热处理的工艺方法制备了一系列组分为Li_{6+x}Zr_xP_{1-x}S₅Cl($x=0.05, 0.10, 0.15$)硫化物,分别将其命名为Li_{6.05}Zr_{0.05}P_{0.95}S₅Cl(LPSC-5)、Li_{6.10}Zr_{0.10}P_{0.90}S₅Cl(LPSC-10)和Li_{6.15}Zr_{0.15}P_{0.85}S₅Cl(LPSC-15),并且对这一系列材料进行了筛选和系统的理化表征。

通过电化学工作站(PARSTAT 2273)测得室温下经过不同热处理时间和不同掺杂比例得到的硫银锗矿型Li_{6.10}Zr_{0.10}P_{0.90}S₅Cl(LCPSC-10)硫化物粉末的电化学阻抗谱(EIS),根据式(1)计算可得不同硫化物材料的离子电导率。热处理工艺与掺杂比例的优化结果见表1。

$$\sigma = \frac{L}{R \times S} \quad (1)$$

式中, σ 、 L 、 S 、 R 分别为电解质片的离子电导率、厚度、有效接触面积和电阻。

表1 热处理工艺与掺杂比例的优化结果

Tab. 1 Optimization results of heat treatment process and doping ratio

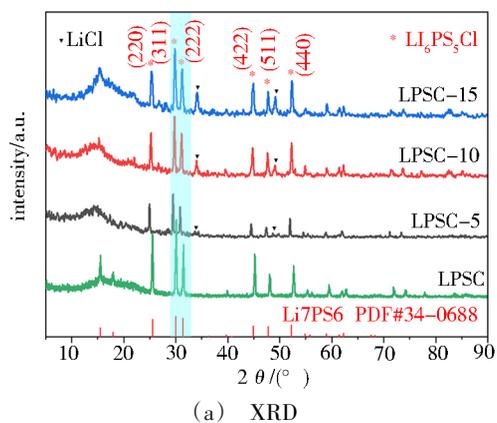
硫化物类型	热处理时间/h	硫化物片平均厚度/ μm	阻抗/ Ω	硫化物片面积/ cm^2	电导率/ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
LPSC-10	3	810.0	192.72		0.54
LPSC-10	4	798.8	97.80		1.04
LPSC-10	5	762.7	50.83		1.90
LPSC-10	6	792.4	71.78	0.785	1.41
LPSC-10	7	775.3	98.30		1.00
LPSC-5	5	762.6	69.84		1.39
LPSC-15	5	760.0	84.52		1.15

1.1.2 硫化物活性填料的表征结果

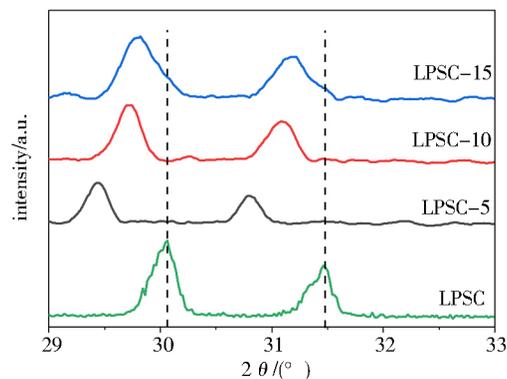
利用X射线衍射(XRD)分析了所得硫化物材料的结构。图1(a)为粉末样品的XRD图谱以及硫银

锗矿型电解质原型Li₇PS₆的标准PDF卡片,可知, Li₆PS₅Cl(LPSC)的XRD谱的主峰可指示晶体Li₇PS₆(JCPDS No. 34-0688)的结构^[11],均形成良好的立方

硫银锆矿型结构(F-43m)。35°和50°左右的小峰表明存在微量LiCl相,这是富氯LPSCl的常见杂质^[12-13]。由图1(b)可知,当掺杂浓度为5%时,制备的LPSC-5硫化物材料的衍射峰向较低的角度移动,显示单位晶格体积的扩大。晶格体积的增大是离子半径更大的Zr⁴⁺取代P⁵⁺离子竞争的结果($R(\text{Zr}^{4+}):72\text{ pm}>R(\text{P}^{5+}):38\text{ pm}$)。当掺杂浓度继续增加至10%及



(a) XRD



(b) 图(a)29°~33°局部放大

图1 550 °C烧结温度下硫化物样品的化学成分和结构表征

Fig. 1 Characterization of the chemical composition and structure of the sulfide samples sintered at 550 °C

为了进一步证明ZrCl₄是掺杂到Li₆PS₅Cl中的而不是简单的物理混合,对LPSC-10和LPSC·0.1ZrCl₄的XRD谱图细致的对比(图2)。LPSC·0.1ZrCl₄样品中可以发现ZrCl₄的衍射峰,而LPSC-10中没有观察到ZrCl₄的衍射峰,这证明了ZrCl₄成功掺杂到了Li₆PS₅Cl的晶格中,而不是简单的物理混合。

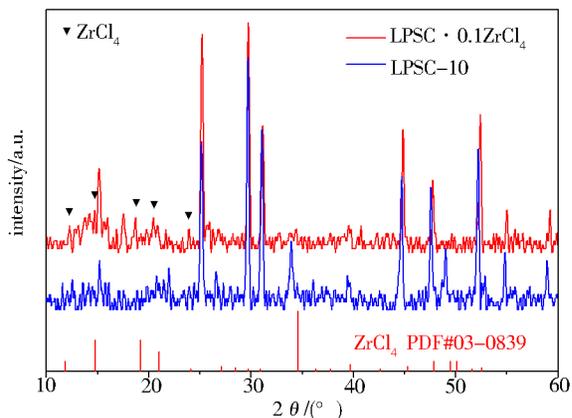


图2 LPSC-10粉末和LPSC·0.1ZrCl₄粉末的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of LPSC-10 and LPSC·0.1ZrCl₄ powder

为了验证所制备的新型硫化物活性填料在制备SPEs膜过程中与PEO、无水乙腈以及锂盐混合时的结构稳定性,对LPSC-10和LPSC硫化物粉末以及其与黏结剂混合12 h后的样品进行拉曼光谱的对比。图3(a)为LPSC-10粉末和由LPSC-10粉末和PEO基黏结剂组成的混合物拉曼光谱,图3(b)为LPSC粉末和由LPSC粉末和PEO黏结剂组成的混合物拉曼光谱。由图3(a)可以看出,LPSC-10在混合前后

15%时,LPSC-10、LPSC-15硫化物材料的衍射峰向较高的角度逐渐移动,显示单位晶格体积的减小,这可能是由于Zr⁴⁺取代P⁵⁺达到了溶解度极限。3种掺杂比例硫化物的衍射峰角度均低于未掺杂的Li₆PS₅Cl,说明5%、10%、15%的掺杂比例均能够扩大晶格体积。此外,Zr⁴⁺对P⁵⁺离子的异价取代会增加特定单位晶格内的Li⁺浓度,以保持电中性。

保持了PS₄³⁻的特征峰,而位于283、397、537、745 cm⁻¹处的峰归属于PEO-LiTFSI[图3(c)];这说明LPSC-10在与PEO、无水乙腈以及锂盐体系进行混合时没有改变其硫银锆矿型结构,PS₄³⁻的局部结构没有受到影响。而由图3(b)可知,LPSC硫化物粉末在混合黏结剂后,其位于265、577和603 cm⁻¹的归属于PS₄³⁻的特征峰都消失了,这说明LPSC硫化物粉末在黏结剂PEO、无水乙腈以及锂盐体系中的结构稳定性较差,这可能是由于LPSC会与PEO中的含氧官能团发生反应,生成副产物,造成电解质的分解和结构的破坏,导致电解质的失效。由于其反应性高,S和Cl很容易被其他阴离子取代或与聚合物基团形成化学键,因此使用Li₆PS₅Cl制造结构稳定的复合固态电解质是一个挑战^[14]。图3(d)为经ACN处理前后LPSC-10的交流阻抗谱,LPSC-10在ACN处理前阻抗为50.8 Ω,处理后阻抗为54.3 Ω,离子电导率没有明显差别,这说明LPSC-10在ACN中结构稳定性较好。

图4通过SEM对所制备的系列Li_{6+x}Zr_xP_{1-x}S₅Cl(x=0,0.05,0.10,0.15)电解质进行了表面形貌的表征。可知,通过常规固相法制备的电解质,掺杂ZrCl₄改性前后得到的LPSC基硫化物材料的表面形貌相似,均为尺寸约1~3 μm的聚集状形貌,说明实验范围内少量ZrCl₄的引入对LPSC基固体电解质的表面形貌没有明显影响。硫化物材料1~3 μm的尺寸具有较大的比表面积,可与聚合物基体形成更多的界面区域,对聚合物的结晶度有望实现更好的抑制效果^[15]。

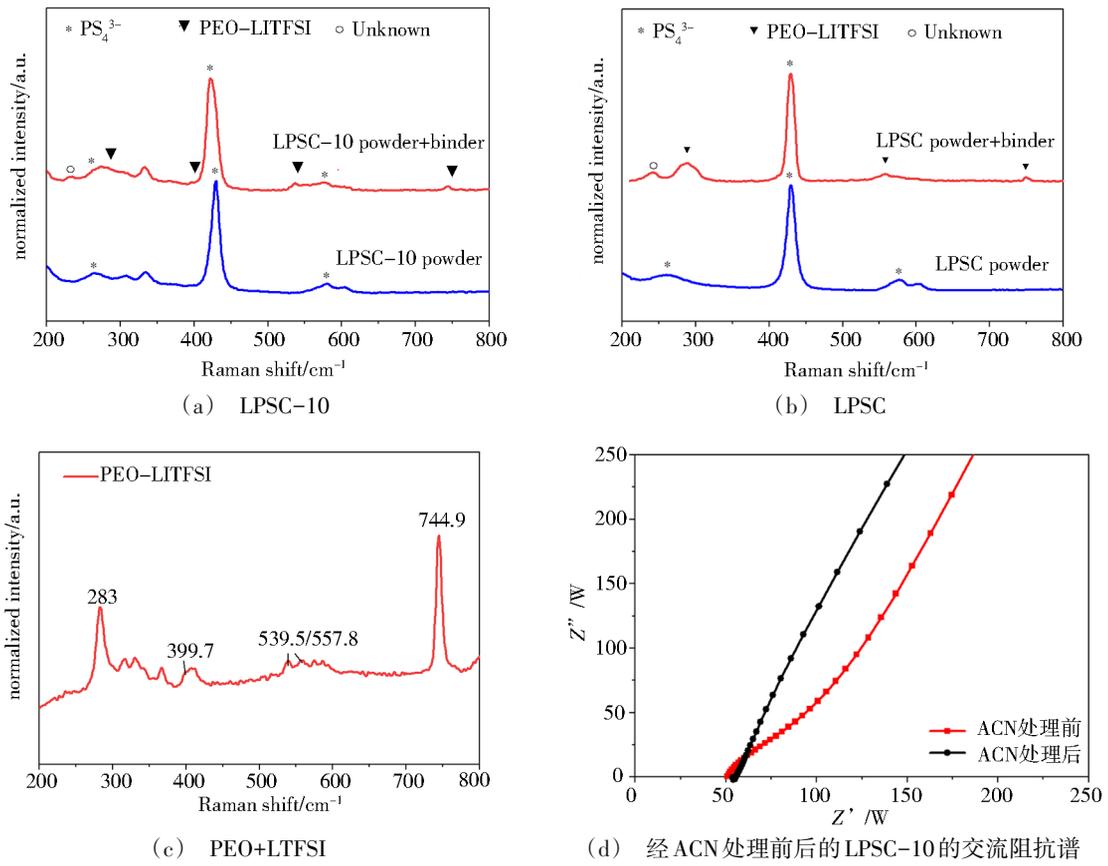


图3 硫化物活性填料在制备SPEs膜过程中的结构稳定性表征

Fig. 3 Characterization of structural stability of sulfide active fillers during preparation of SPEs films

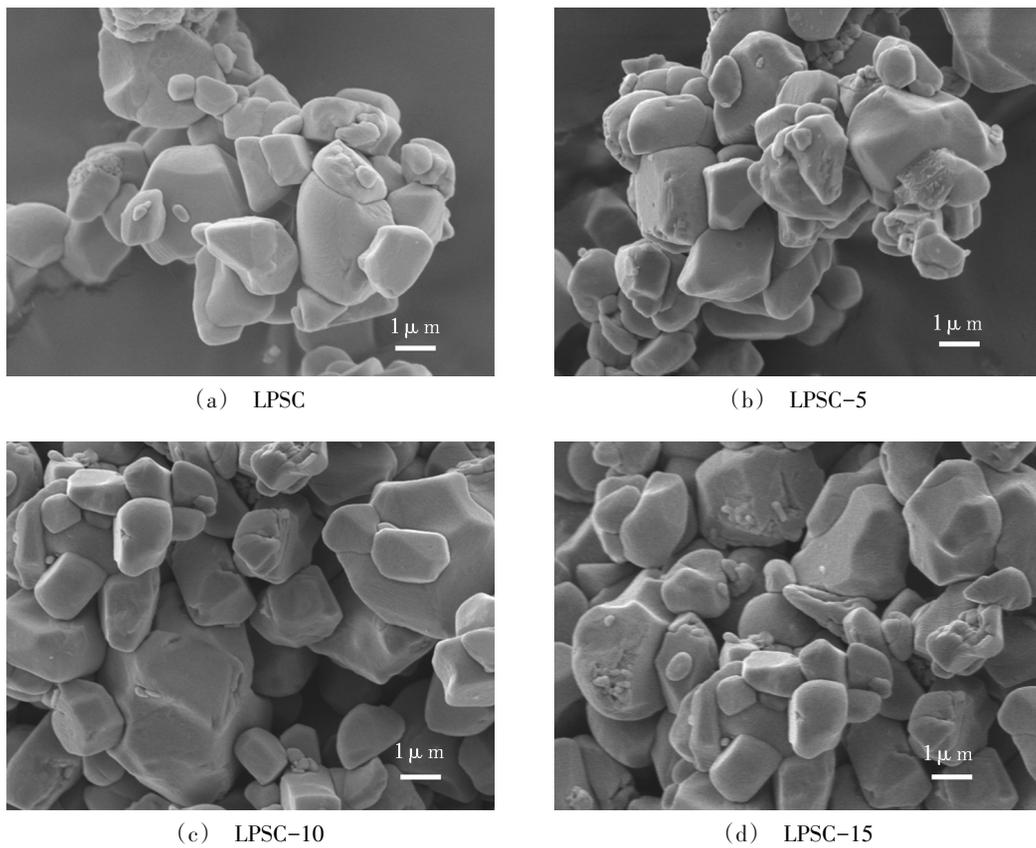


图4 制备的硫化物粉末样品的SEM图像

Fig. 4 SEM images of prepared sulfide powder samples

1.2 复合型固态电解质膜的制备与表征

1.2.1 制备与形貌表征

采用溶液浇筑法制备了可独立自支撑的复合型固态电解质膜 CSE-0.5, CSE-1 和 CSE-1.3。用 SEM 研究了电解质膜的表面形貌,如图 5(a)~(c)所示,随着 LPSC-10 硫化物粉末掺杂含量的提高,电解质膜表面观察到的颗粒密度逐渐增大。表面相对光滑均匀的复合型固态电解质膜具有良好的与电极紧密接

触的能力,有利于降低界面电阻。同时,电解质膜表面观察到一些褶皱和皱纹,这些褶皱和皱纹是由于在成膜过程中乙腈溶剂快速挥发造成的。图 5(d)复合型固态电解质膜的表面 EDS 图谱中各组分元素的均匀分布证实了 LPSC-10 硫化物粉末在 PEO 基质中的均匀分布,而均质电解质薄膜有利于均匀的锂离子通量和锂沉积^[1]。

根据图 6 中的截面扫描电镜图像, CSE-0.5、

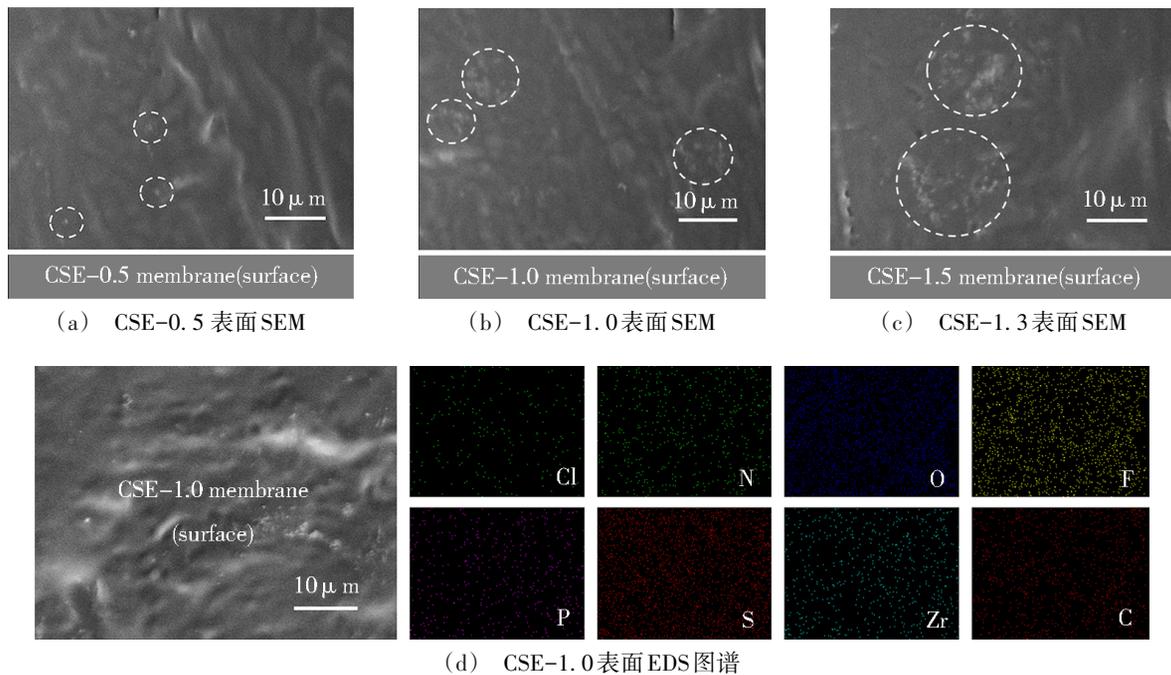


图5 复合固态电解质膜的表面形貌及组成元素

Fig. 5 Surface morphology and composition elements of composite solid electrolyte membranes

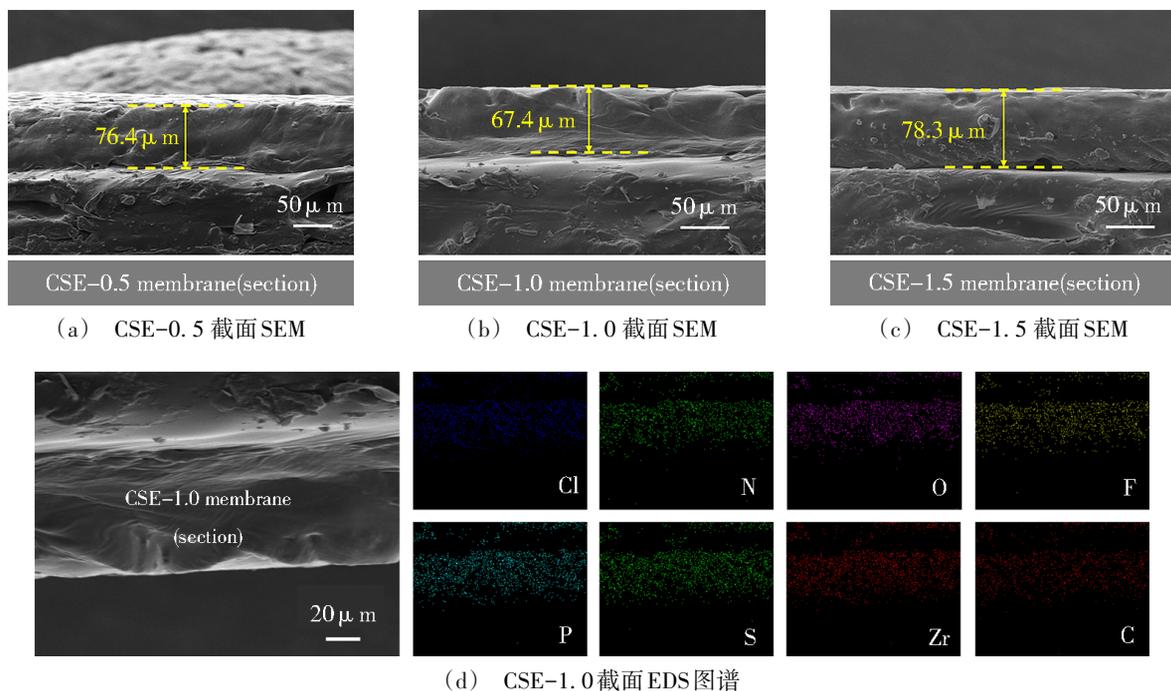


图6 复合固态电解质膜的截面形貌及组成元素

Fig. 6 Cross section morphology and composition elements of composite solid electrolyte membranes

CSE-1.0、CSE-1.3 电解质膜的厚度分别为 76.4、67.4 和 78.3 μm ，这个适中的值保证了 Li^+ 的快速传输和 Li 枝晶的抑制。相对均匀光滑的表面，LPSC-10 电解质粉末在 PEO 基体中的均匀分布，适中的厚度和弯曲性能保证了复合固态电解质膜的均匀性、稳定性、安全性和柔韧性。

1.2.2 差示扫描量热分析

为了研究 LPSC-10 对 PEO 基体结晶行为的影响，采用差示扫描量热法 (DSC) 研究了电解质膜的热转变过程 (图 7)。

如图 7(a) 所示，CSE-0.5、CSE-1.0 和 CSE-1.3 分别在 47.7、47.6、46.7 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现了典型的熔融峰，远低于 PSPE 的熔点 ($T_m=58.1^{\circ}\text{C}$)。因此，复合固态电解质膜熔融温度的明显降低，说明在 PEO 基体中加入 LPSC-10 降低了其熔点，有效地阻碍了其结

晶。同时，当掺入 0.5% 的 LPSC-10 硫化物粉末时，熔融吸热峰面积显著减小，熔融热 (ΔH_m) 由 PSPE 的 82.07 J/g 显著降低到 CSE-1.3 的 39.72 J/g ，这表明结晶度的降低。根据相应的吸热峰和结晶度计算公式 (1) 计算了电解质的结晶度。正如预期的那样，随着添加 LPSC-10，复合固态电解质膜的结晶度 (表 2) 明显下降，从 66.9% (PSPE) 下降到 32.3% (CSE-1.3)。如图 7(b) 所示，CSE-0.5、CSE-1.0 和 CSE-1.3 的 T_g 分别约为 -45.2、-43.4、-42.3 $^{\circ}\text{C}$ ，远低于 PSPE 的 -39.2 $^{\circ}\text{C}$ 。这可能归因于 LPSC-10 表面态和 PEO 链段之间的 Lewis 酸碱相互作用^[16, 17]。添加 LPSC-10 的 Lewis 酸特性将与 Li^+ 竞争与 PEO 链形成配合物。因此，作为 PEO 链的交联中心，LPSC-10 颗粒降低了聚合物链的 T_g 。复合固态电解质膜的 T_g 越低，说明大分子链段的运动越强。

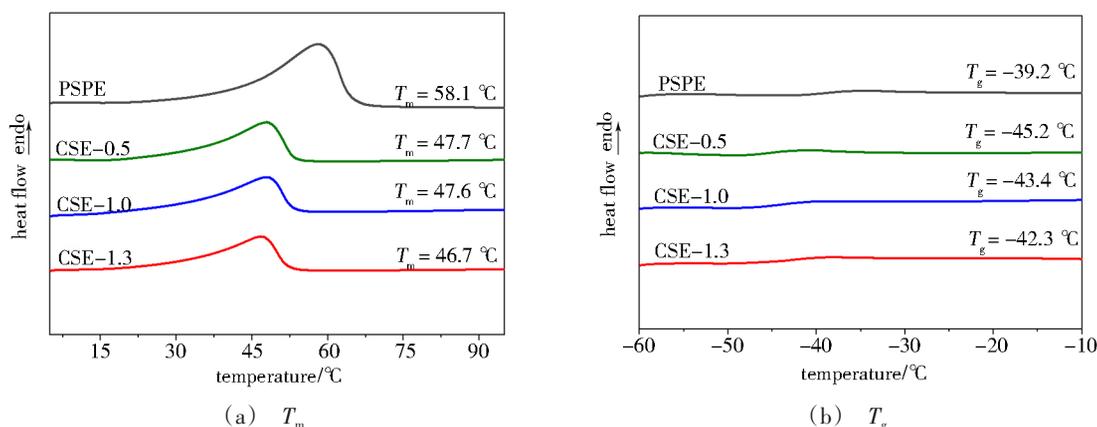


图 7 复合固态电解质膜的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of composite solid electrolyte membranes

4 种电解质膜的热性能指标如表 2 所示。

表 2 4 种电解质膜的热性能指标对比

Tab. 2 Comparison of thermal properties of four electrolyte membranes

样品	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$X_c/\%$
PSPE	-39.19	58.10	82.07	66.9
CSE-0.5	-45.15	47.72	44.06	35.9
CSE-1.0	-43.43	47.64	45.56	37.1
CSE-1.3	-42.29	46.67	39.72	32.3

$$X_c = \Delta H_m / (\Delta H_{\text{PEO}} \times f_{\text{PEO}}) \quad (2)$$

式中， $\Delta H_{\text{PEO}}=196.4 \text{ J/g}$ ； $f_{\text{PEO}}=0.625$ 。

1.2.3 力学性能

CSE-1.0 和 PSPE 膜的典型应力-应变曲线如图 8 所示。由计算可知，CSE-1.0 的弹性模量为 13.7 MPa，是 PSPE 弹性模量 (4.6 MPa) 的 3.0 倍。这种显著的提高是由于无机颗粒的添加，为电解质膜提供了较强的抗拉性能和足够的机械强度^[18]。适度的力学模量能有效抑制枝晶形成^[19]。

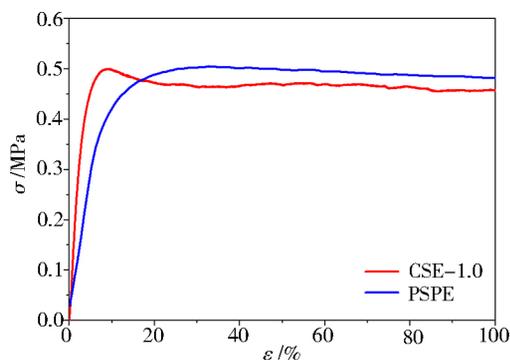


图 8 CSE-1.0 与 PSPE 膜的典型应力-应变曲线

Fig. 8 Typical stress-strain curves of the CSE-1.0 versus the PSPE membrane

2 全固态锂电池性能表征

2.1 电化学性能表征

对于 SPEs 的实际应用，锂离子迁移数 (t_{Li^+}) 是制备性能优异的锂电池需要考虑的重要因素。电解质的低 t_{Li^+} 被认为增加了在正负极之间形成离子浓度梯度的倾向，从而造成电导率的严重衰减，不利于 Li^+ 的均匀扩散和稳定沉积，因而导致锂枝晶的生长，限制

充放电速率,能量密度和电池寿命。根据CSE-0.5、CSE-1.0、CSE-1.3和PSPE电解质膜在60℃极化前后的计时安培法曲线和阻抗谱图。CSE-0.5、CSE-1.0、CSE-1.3和PSPE电解质的计时安培法曲线的相关电化学参数总结和计算结果如表3所示。

表3 各电化学参数及相应的锂离子迁移数

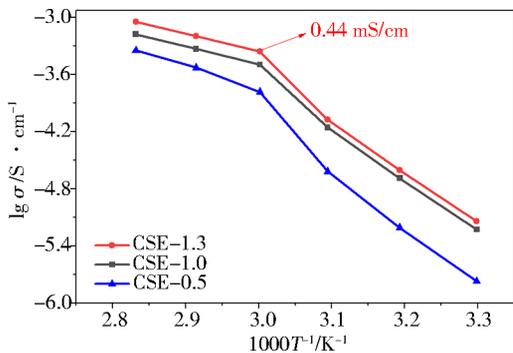
Tab. 3 Each electrochemical parameter and corresponding lithium-ion migration number

电解质膜	$I_0/\mu\text{A}$	$I_s/\mu\text{A}$	R_0/Ω	R_s/Ω	$\Delta V/\text{mV}$	t_{Li^+}
CSE-0.5	50.7	35.9	166.8	159.1	10	0.25
CSE-1.0	59.5	43.9	138.0	126.7		0.30
CSE-1.3	66.0	42.5	126.0	125.6		0.23
PSPE	59.1	33.9	131.6	123.4		0.22

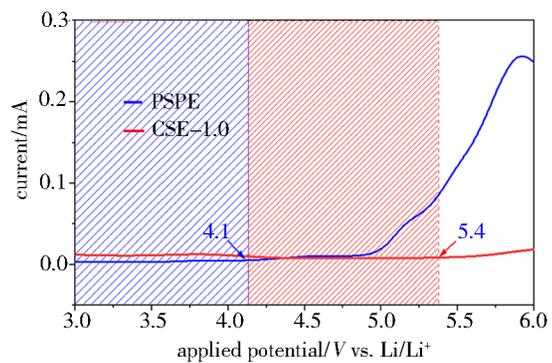
由计算结果可知,复合型固态电解质膜CSE-0.5、CSE-1.0、CSE-1.3的 t_{Li^+} 分别为0.25、0.30和0.23,均高于不掺入LPSC-10的PSPE固态电解质

(0.22)。其中,CSE-1.0最高可达0.3。锂离子迁移数的提高可归因于3方面:(1)LPSC-10表面的酸性基团或位点(如 P^{5+})通过路易斯酸碱相互作用固定阴离子,限制了阴离子的运动;(2)LPSC-10表面的酸性基团或位点和PEO链段之间的Lewis酸碱相互作用^[16-17]。添加LPSC-10的Lewis酸特性将与 Li^+ 竞争与PEO链形成配合物,从而促进锂离子的传输;(3)硫化物电解质为单离子导体,本身锂离子迁移数趋近于1,可提供自由移动的锂离子,在LPSC-10表面和内部提供 Li^+ 导电通道,这有利于改善离子传输^[15]。

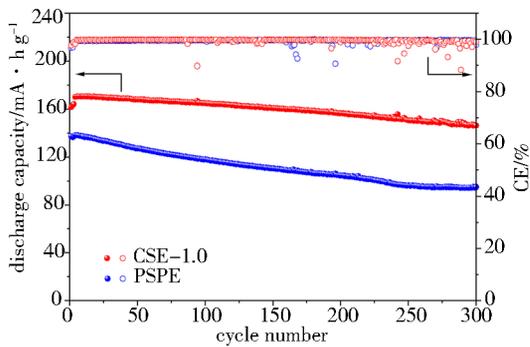
为探究复合型固态电解质的电化学性能,在不同工作温度下对不同LPSC-10含量的电解质膜进行EIS测量, $\lg\sigma-1000/T$ 曲线见图9(a)。结果表明,CSE-1.3、CSE-1.0、CES-0.5在60℃时的离子电导率分别为0.44、0.32和0.17 mS/cm,是PSPE膜(60℃时为0.037 mS/cm)的11.9、8.6、4.6倍。电导率的提高是Lewis酸碱反应平衡的结果^[15]。



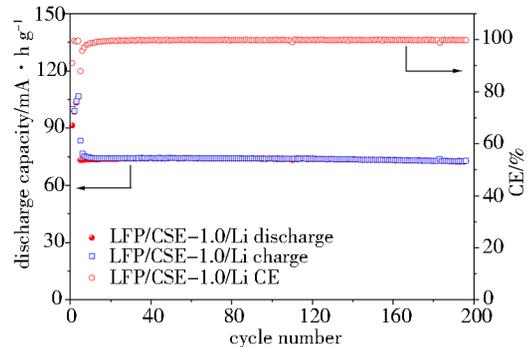
(a) Arrhenius 图



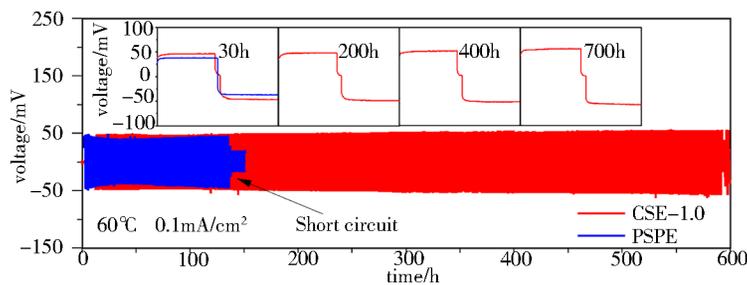
(b) LSV



(c) 恒流充放电循环性能(1 C, 60℃)



(d) 恒流充放电循环性能(2 C, 60℃)



(e) Li/Li对电池循环稳定性(0.1 mA/cm², 60℃)

图9 电化学性能表征

Fig. 9 Electrochemical performance characterization

线性扫描伏安法(LSV)测量也用于测量复合型固态电解质膜的稳定电化学窗口。由图9(b)所示, CSE-1.0膜的氧化电位为5.4 V(vs. Li/Li⁺), 而PSPE膜的氧化电位为4.1 V(vs. Li/Li⁺), 氧化电位的提高可能是由于LPSC-10表面的某些基团与PEO的端羟基之间形成了新的化学键, 从而防止了羟基的氧化。氧化电位的提高表明CSE-1.0膜在高压正极材料中具有潜在的应用价值。

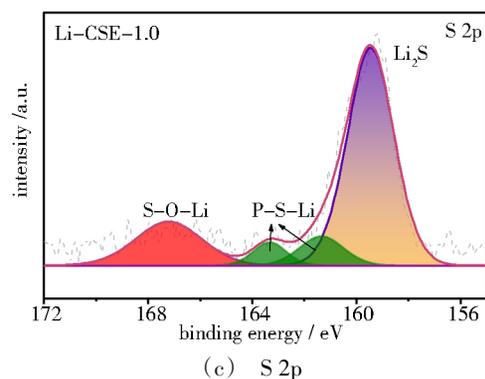
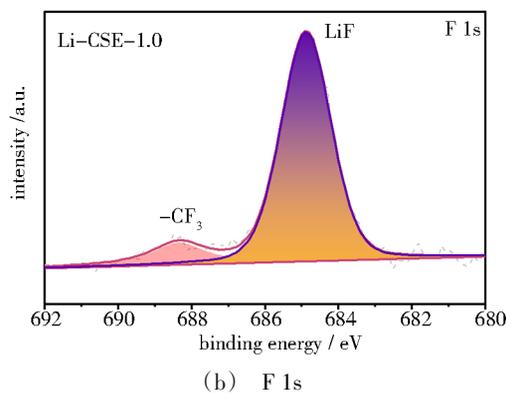
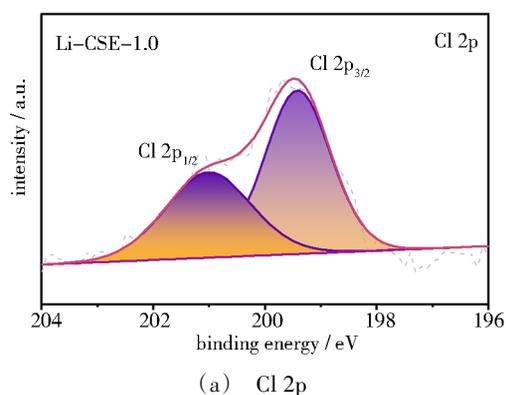
在全固态锂电池中测试了CSE-1.0薄膜作为SPEs的性能。采用LFP正极, CSE-1.0作为固态电解质, Li金属作为负极制成扣式电池。对照组电池使用相同的正极和负极, 但使用PSPE作为固态电解质。图9(c)所示, 当LFP/CSE-1.0/Li全电池在1C、60℃下稳定运行超过300次循环时, 容量保持率为91%, 而LFP/PSPE/Li容量保持率仅为69%, 这证明了CSE-1.0电解质的高稳定性。图9(d)展示了LFP/CSE-1.0/Li和LFP/PSPE/Li电池在2C、60℃下的恒流充放电循环性能。在较高的倍率2C下, LFP/CSE-1.0/Li固态电池从活化后的第五圈开始200圈内的容量保持率超过99.2%。综上, 锂离子在负极/CSE-1.0电解质界面上的高效转移有利于均匀和快速地脱/嵌锂, 因而相比于PSPE电解质, CSE-1.0电解质具有更高的稳定性, 电池容量衰减速度大幅减低。

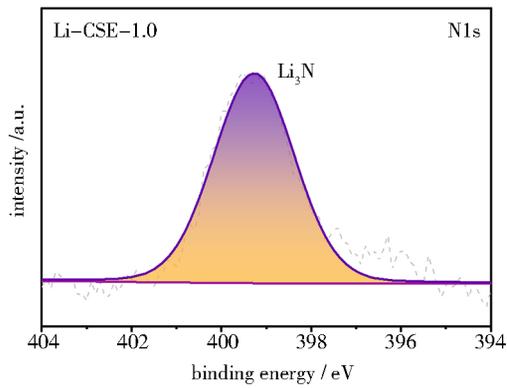
最后, 在0.1 mA/cm²和60℃测试条件下, 采用Li/Li对称电池测试比较了Li负极分别匹配PSPE和CSE-1.0的循环稳定性。由图9(e)所示, CSE-1.0的Li/Li对称电池能够稳定循环600 h且始终保持较小(≈50 mV)且稳定的过电位, 而PSPE的Li/Li对称电池循环130 h左右即发生短路现象。这表明PEO基固态电解质中添加LPSC-10可以促进金属锂的沉积, 有效避免Li枝晶的形成, 提高脱锂/嵌锂过程的循环稳定性。

2.2 级片化学成分表征

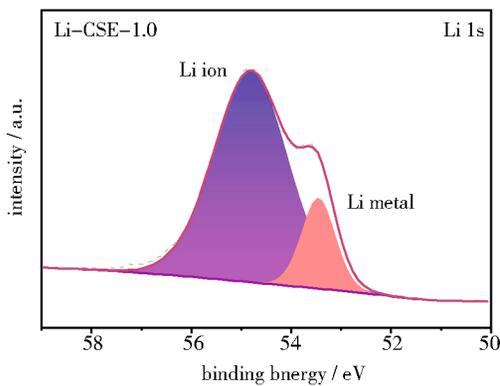
通过XPS进一步分析了循环后锂负极上形成的SEI层的化学成分(图10), 在界面层检测到一些无机物质(如LiCl、LiF、Li₃N、Li₂S和Li₂O)。在LFP/CSE-1.0/Li电池(Li-CSE-1.0)中, 400 h循环后锂金属负极表面Cl 2p的XPS表征见图10(a)。XPS谱中对应Cl的3 d_{3/2}和3 d_{5/2}的信号峰归因于LiCl的存在^[20]。LiCl是一种离子导电化合物, 对Li具有热力学稳定性, 同时有利于抑制锂枝晶的形成^[21]。图10(b)的F 1s谱表明, 位于B. E 684.9 eV的峰归属于LiF, 这来源于LiTFSI的分解^[22]。LiF可在促进离子载流子浓度的同时阻碍电子输运, 还具有较高表面能的LiF具有较强的抗断裂能力, 有利于界面稳定和均匀的Li沉积^[23-27]。图10(c)中S 2p谱显示, 位于B. E 159.5 eV处的信号峰归属于原位形成的Li₂S^[28]。Li₂S的形成途径

有两种, 一种是锂盐的第一步分解产物Li₂S₂O₄的进一步锂化, 如式(4)所示, 同时Li₂O、Li₂O的生成可进一步由图10(f)的O 1s谱位于B. E 530.6 eV处的峰证明^[29]; 另一种是多硫化物的还原, 如式(5)所示^[28]。Li₂S和Li₂O相是稳定钝化层的重要成分, 可防止其他不良反应的发生。此外, 绝缘组分Li₂S和Li₂O引起的电阻增加对于建立必要的电势梯度以驱动Li⁺通过钝化层扩散至关重要^[30]。图10(d)的N 1s谱图显示, 位于B. E 399.3 eV的信号峰归属于Li₃N^[31]。Li₃N来源于锂盐的分解, 其具有较高的离子电导率, 可以弥补单一LiF界面的低动力学^[32]。因此, 添加LPSC-10后, Li负极表面逐渐生成了较好的LiF-Li₃N-LiCl富集界面层, 有利于锂均匀沉积、超长循环稳定性、过电位相对较低^[32-33]。同时, Li₂S和Li₂O可防止副反应的发生, 还有利于建立必要的电势梯度以驱动Li⁺通过钝化层扩散。

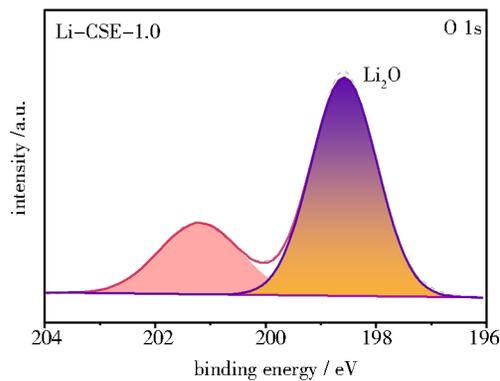




(d) N 1s



(e) Li 1s

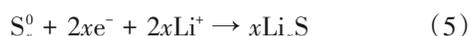
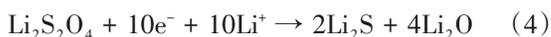
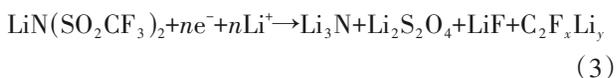


(f) O 1s

图 10 10 Li/CSE-1.0/Li 循环 400 h 后 Li 负极上 SEI 组分的 XPS 表征

Fig. 10 XPS characterization of the SEI components on cycled Li anode in Li/CSE-1.0/Li after 400 h

界面相 SEI 层的形成似乎随着时间的推移而减慢,随后样品表面形成一层锂金属层,正如在 B. E 53.5 eV 的 Li 1s 光谱中所示的肩部^[28, 34]。



3 理论化学计算

采用 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)

软件进行的密度泛函理论(DFT)计算。选取了立方硫银锆矿型结构(F-43m)的(311)晶面,研究并比较了 LPSC 和 LPSC-10 硫化物材料对 H₂O 分子和乙醚分子的吸附能。图 11 展示了 LPSC 与 LPSC-10 晶体(311)晶面的俯视图和侧视图,可知,P—S 键长 0.2045 nm,Zr—S 键长 0.2380 nm,键长的增大是离子半径更大的 Zr⁴⁺取代 P⁵⁺离子竞争的结果($R(\text{Zr}^{4+}):72 \text{ pm} > R(\text{P}^{5+}):38 \text{ pm}$),这与 XRD 结果一致。

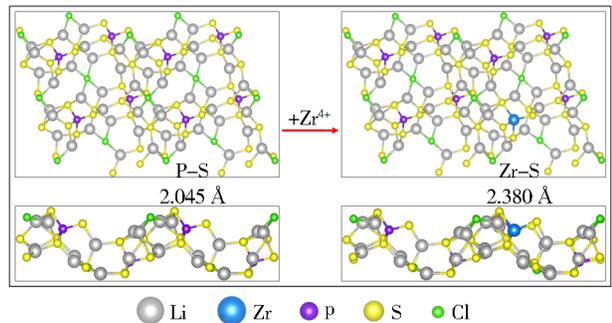


图 11 LPSC(左)和LPSC-10(右)晶体(311)晶面

Fig. 11 LPSC (left) and LPSC-10 (right) crystals (311) face

通过 DFT 计算,图 12 为 LPSC (左)和 LPSC-10 (右)对水分子吸附构型的俯视图和侧视图,LPSC 和 LPSC-10 硫化物材料对水分子的吸附能分别为 -0.68 和 -0.56 eV,即 LPSC 掺入 Zr 后对 H₂O 的吸附能变高,不容易吸附 H₂O,表明 Zr 取代后的 LPSC-10 具有更好的耐水氧能力。

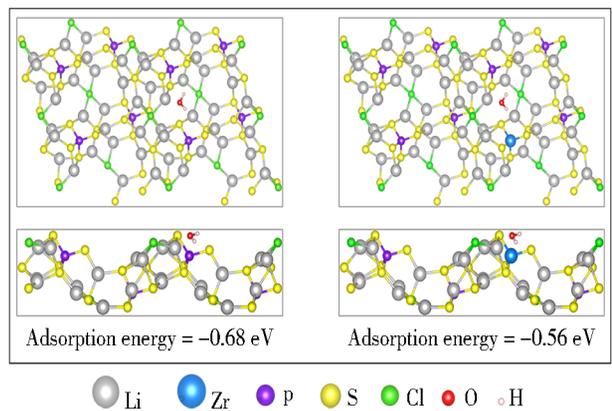


图 12 LPSC(左)和LPSC-10(右)对水分子吸附构型

Fig. 12 Adsorption configurations of a water molecule by LPSC (left) and LPSC-10 (right)

图 13 展示了 LPSC (左)和 LPSC-10 (右)对乙醚分子吸附构型的俯视图和侧视图,由于 PEO 链段中典型的醚氧原子,这里将 PEO 链段简化为乙醚分子,计算得 LPSC 和 LPSC-10 硫化物材料对乙醚分子的吸附能分别为 -0.10 和 -0.01 eV,即 LPSC 中掺入 Zr 后对乙醚分子的吸附能变高,不容易吸附乙醚分子,初步验证了 Zr 取代后的 LPSC 硫化物材料,即 LPSC-

10的反应性更低,不容易与PEO中典型的醚氧原子反应形成化学键。这从理论上验证了LPSC-10相比LPSC硫化物粉末在聚合物基体中具有更佳的结构稳定性。

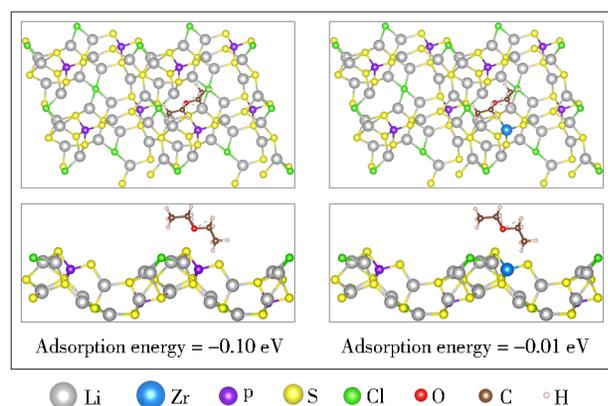


图 13 LPSC(左)和LPSC-10(右)对乙醚分子吸附构型
Fig. 13 Adsorption configurations of a ether molecule by LPSC (left) and LPSC-10 (right)

4 结论

本文利用 $ZrCl_4$ 掺杂改性的方法,提高了硫化物电解质作为活性填料在PEO基体中的结构稳定性,并通过优化筛选出离子电导率高达 1.90 mS/cm 的 $Li_{6.10}Zr_{0.10}P_{0.90}S_5Cl$ (LPSC-10)作为填料来提高聚合物电解质膜的离子电导率。具体结论如下:

(1)LPSC-10作为填料,使得复合固态电解质膜CSE- x ($x=0.5, 1.0$ 和 1.3)结晶度均明显下降,最高可由 66.9% (PSPE)下降到 32.3% (CSE-1.3);

(2)适当的LPSC-10填料比例将复合固态电解质(CSE-1.0)的离子电导率提高至 0.44 mS/cm ($60\text{ }^\circ\text{C}$),电导率的提高是Lewis酸碱反应平衡的结果;

(3)复合固态电解质(CSE-1.0)拉伸模量为 13.7 MPa ,是纯PEO电解质膜(4.6 MPa)的 3.0 倍,这种显著的提高是由于无机颗粒的添加,为电解质膜提供了较强的抗拉性能和足够的机械强度,而适度的力学模量能有效抑制枝晶形成;

(4)LPSC-10填料的添加,优化了电解质与负极之间的界面,形成了富 $LiF-Li_3N-LiCl-Li_2S-Li_2O$ 成分的SEI层,因此,LFP/CSE-1.0/Li全电池在 1 C 下稳定运行超过 300 次循环时容量保持率高达 91% ,而LFP/PSPE/Li容量保持率仅为 69% ,且在较高的倍率 2 C 下,LFP/CSE-1.0/Li全电池从活化后的第五圈开始 200 圈内的容量保持率超过 99.2% ,几乎没有衰减。

目前,锂离子蓄电池在国内运载火箭上的应用处于起步阶段,该工作为箭上电池技术的安全性、可靠性发展提供了有力技术支撑,后续箭上电池的发

展会立足型号,不断创新、不断完善、不断进步,以保证为运载火箭提供更加安全、可靠的电源保障。

参考文献

- [1] XU S, SUN Z, SUN C, et al. Homogeneous and fast ion conduction of PEO-based solid-state electrolyte at low temperature [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(51): 2007172.
- [2] WAN J, XIE J, KONG X, et al. Ultrathin, flexible, solid polymer composite electrolyte enabled with aligned nanoporous host for lithium batteries [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(7): 1.
- [3] SCROSATI B. Applications of electroactive polymers, F, 1993 [C].
- [4] KIM J G, SON B, MUKHERJEE S, et al. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 299-322.
- [5] SRIVASTAVA S, SCHAEFER J L, YANG Z, et al. 25th anniversary article: polymer-particle composites: phase stability and applications in electrochemical energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(2): 201-34.
- [6] KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, et al. lithium superionic conductor [J]. *Nature materials*, 2011, 10(9): 682-6.
- [7] AUVERGNIOT J, CASSEL A, LEDEUIL J-B, et al. Interface stability of argyrodite Li_6PS_5Cl toward $LiCoO_2$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, and $LiMn_2O_4$ in bulk all-solid-state batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(9): 3883-90.
- [8] LUO S, WANG Z, FAN A, et al. A high energy and power all-solid-state lithium battery enabled by modified sulfide electrolyte film [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 485: 229325.
- [9] ZHANG J, ZHENG C, LOU J, et al. Poly (ethylene oxide) reinforced Li_6PS_5Cl composite solid electrolyte for all-solid-state lithium battery: Enhanced electrochemical performance, mechanical property and interfacial stability [J]. *Journal of power sources*, 2019, 412(FEB. 1): 78-85.
- [10] ZHAO F, LIANG J, YU C, et al. A versatile Sn-substituted argyrodite sulfide electrolyte for all-solid-state Li metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(9): 1903422.
- [11] DEISEROTH H J, KONG S T, ECKERT H, et al. Li_6PS_5X : a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(4): 755-8.
- [12] ADELI P, BAZAK J D, PARK K H, et al. Boosting solid-state diffusivity and conductivity in lithium superionic argyrodites by halide substitution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(26): 8681-6.
- [13] PENG L, YU C, ZHANG Z, et al. Chlorine-rich lithium argyrodite enabling solid-state batteries with capabilities

of high voltage, high rate, low-temperature and ultralong cyclability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132896.

[14] ZHANG J, ZHENG C, LOU J, et al. Poly (ethylene oxide) reinforced $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ composite solid electrolyte for all-solid-state lithium battery: Enhanced electrochemical performance, mechanical property and interfacial stability [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 78–85.

[15] CHENG Z, LIU T, ZHAO B, et al. Recent advances in organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 388–416.

[16] JIAN Z, FEDKIW P S. Ionic conductivity of composite electrolytes based on oligo (ethylene oxide) and fumed oxides [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 166(3–4): 275–93.

[17] JAYATHILAKA P, DISSANAYAKE M, ALBINSSON I, et al. Effect of nano-porous Al_2O_3 on thermal, dielectric and transport properties of the $(\text{PEO})_9\text{LiTFSI}$ polymer electrolyte system [J]. *Electrochimica acta*, 2002, 47(20): 3257–68.

[18] YANG L, WANG Z, FENG Y, et al. Flexible composite solid electrolyte facilitating highly stable “soft contacting” Li-electrolyte interface for solid state lithium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7 (22) : 1701437.

[19] MONROE C, NEWMAN J. The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152 (2) : A396.

[20] HALIM J. An X-ray photoelectron spectroscopy study of multilayered transition metal carbides (MXenes) [M]. Drexel University, 2016.

[21] LIANG X, PANG Q, KOCHETKOV I R, et al. A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(9): 17119.

[22] LIU Y, HU R, ZHANG D, et al. Constructing Li-rich artificial SEI layer in alloy-polymer composite electrolyte to achieve high ionic conductivity for all-solid-state lithium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2004711.

[23] LU Y, TU Z, ARCHER L A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(10): 961–9.

[24] LAI C, SHU C, LI W, et al. Stabilizing a lithium metal

battery by an In Situ Li_2S -modified interfacial layer via amorphous-sulfide composite solid electrolyte [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(11): 8273–81.

[25] LI G, GAO Y, HE X, et al. Organosulfide-plasticized solid-electrolyte interphase layer enables stable lithium metal anodes for long-cycle lithium-sulfur batteries [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 850.

[26] LI W, YAO H, YAN K, et al. The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7436.

[27] HANSEN, WANG, DINGCHANG, et al. Ultrahigh-current density anodes with interconnected Li metal reservoir through overlithiation of mesoporous AlF_3 framework [J]. *Science Advances*, 2017, 3(9): 1–9.

[28] SIMON F J, HANAUER M, RICHTER F H, et al. Interphase formation of PEO_{20} : $\text{LiTFSI-Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ composite electrolytes with lithium metal [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, 12(10): 11713–23.

[29] WOOD K N, STEIRER K X, HAFNER S E, et al. Operando X-ray photoelectron spectroscopy of solid electrolyte interphase formation and evolution in $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid-state electrolytes [J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 2490.

[30] LIANG X, PANG Q, KOCHETKOV I R, et al. A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(9): 1–7.

[31] GRISSA R, ABRAMOVA A, TAMBIO S J, et al. Thermomechanical polymer binder reactivity with positive active materials for Li metal polymer and Li-ion batteries: an XPS and XPS imaging study [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(20): 18368–76.

[32] ZHANG Z, WANG J, ZHANG S, et al. Stable all-solid-state lithium metal batteries with $\text{Li}_3\text{N-LiF}$ -enriched interface induced by lithium nitrate addition [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 43: 229–37.

[33] LI T, ZHANG X Q, YAO N, et al. Stable anion-derived solid electrolyte interphase in lithium metal batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(42): 22865–9.

[34] WENZEL S, SEDLMAIER S J, DIETRICH C, et al. Interfacial reactivity and interphase growth of argyrodite solid electrolytes at lithium metal electrodes [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 318: 102–12.