

钽掺杂锆酸镧锂涂层隔膜制备与性能研究

谢佳磊, 黄晶, 刘晶香, 张兆龙, 苏欢, 陈召勇*

(长沙理工大学材料科学与工程学院新能源动力电池研究所, 湖南长沙 410114)

摘要:针对锂枝晶不可控生长的问题,采用改性后的纳米无机固体电解质锆酸镧锂(LLZTO)与PE隔膜结合制备了锆酸镧锂涂层隔膜。通过X射线衍射、扫描电子显微镜对不同厚度LLZTO/PE涂层隔膜进行表征,并对组装的扣式电池进行循环伏安、交流阻抗及电化学充放电测试。结果表明,锆酸镧锂涂层隔膜在部分区间厚度内的电化学性能均有所提高,且在不同倍率下放电比容量和容量保持率都有明显改善。在隔膜最佳厚度为20 μm时,0.1 C下首次放电比容量为163.94 mAh/g,1 C的电流密度下循环100圈后容量保持率为102.25%,明显提升了电池的循环寿命。

关键词:锂离子电池;涂层隔膜;LLZTO;固态电解质;扣式电池

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)03-0153-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.028

Preparation and performance study of tantalum-doped lithium lanthanum zirconate coating membrane

XIE Jia-lei, HUANG Jing, LIU Jing-xiang, ZHANG Zhao-long, SU Huan, CHEN Zhao-yong*

(Institute of New Energy and Power Battery, School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract:To solve the problem of uncontrolled growth of lithium dendrites, lithium lanthanum zirconate (LLZTO) coating diaphragm is prepared through combining LLZTO, a modified nano inorganic solid electrolyte, with polyethylene membrane. The prepared LLZTO/PE coating diaphragm with different thicknesses is characterized by means of X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and electrochemical charge discharge testing are conducted on the button type battery assembled with the prepared coating diaphragm. Results show that the electrochemical performance of the tantalum-doped LLZTO coating diaphragm in some thickness ranges is improved, and the discharge specific capacity and capacity retention rate are significantly improved at different rates. At a diaphragm thickness of 20 μm, the first discharge specific capacity of the diaphragm is 163.94 mAh·g⁻¹ at 0.1 C, and the capacity retention rate after 100 cycles at a current density of 1 C is 102.25%, significantly improving the cycling life of the battery.

Key words: lithium-ion battery; coating diaphragm; LLZTO; solid-state electrolyte; button cell

锂(Li)金属因为其极高的理论比容量(3 860 mAh/g)和低还原电位(-3.04 V),被认为是下一代高密度可充电电池最有前景的负极材料之一^[1]。然而,其实际应用受到两大显著弊端的严重制约:一是金属锂与电解液之间不断地发生副反应消耗大量电解液和活性锂,导致电池性能迅速下降^[2];二是充放电过程中负极不均匀的锂沉积会产生锂枝晶穿透隔膜造成电池短路引起电池起火、爆炸等严重安全隐患^[3-4]。

锂枝晶的不可控生长以及负极-电解液界面的化学和电化学反应是一个极其复杂的问题^[5]。为

此,研究人员通过研究电解液添加剂^[6]、负极和集流体的结构设计^[7-8]、人工保护膜和固体电解质^[9-11]以及隔膜改性^[12]等来控制锂离子扩散和电化学反应以实现均匀的锂沉积。在众多方法中,隔膜改性与现有的锂离子电池制造工艺较为相容,是一个有前景的改进方法。近年来关于隔膜表面改性的研究已有报道,不过用隔膜抑制锂枝晶的相关研究较少。固体电解质拥有较好的力学性能和安全性能,其在抑制锂枝晶生长方面的研究引起了广泛的关注。尽管如此,由于制备工艺等技术限制,通过固体电解质完全代替液体电解质仍然存在许多问

收稿日期:2024-05-16;修回日期:2025-01-07

基金项目:长沙理工大学大学生创新创业实践计划项目(S202310536196S)

作者简介:谢佳磊(2004-),男,本科生,研究方向为新能源材料与器件,3338154499@qq.com;陈召勇(1974-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为先进电池与材料,通讯联系人,chenzhaoyongcioc@126.com。

题。因此,将固体电解质和隔膜结合起来是非常有前景的。

综上所述,笔者采用固体电解质 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 涂覆商用 $7\ \mu\text{m}$ PE 隔膜,使得 Li^+ 在液体电解质中均匀传输并实现负极无锂枝晶产生。该方法有助于用有限的液体电解质构建无枝晶的锂金属负极,从而延长电池的使用寿命。

1 材料试剂与仪器

LLZTO (300 nm), 深圳市科晶智达科技有限公司生产; PE 隔膜 ($7\ \mu\text{m}$), 湖南中锂新材料科技有限公司生产; 磷酸铁锂, 东莞科路得创新科技有限公司生产; 无水乙醇, 成都市科隆化学品有限公司生产; 实验室用水均为去离子水。

平板涂覆机, MSK-AFA-SC200 型, 深圳市科晶智达科技有限公司生产; 行星式真空搅拌机, MSK-SFM-16 型, 深圳市科晶智达科技有限公司生产; 软超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司生产; 包锂电池小试线, 深圳市科晶智达科技有限公司生产; 真空干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司生产; 循环水式多用真空泵, 米函科技有限公司生产; 手套箱, 上海米开罗那机电技术有限公司生产; 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司生产; 扫描电子显微镜, 日本 JEOL 生产; 充放电测试仪, 深圳市新威尔电子有限公司生产; EDS, 阿美特克材料分析部生产。

2 实验方法

2.1 材料的制备

2.1.1 改性 LLZTO 的制备

将 LLZTO 在空气中暴露 7 d, 在石榴石表面形成足够的 Li_2CO_3 钝化层。然后将研磨过的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 粉末铺在 LLZTO 表面, 置于 190°C 真空烤箱中热处理 20 min。热处理后的粉末依次用去离子水和乙醇洗涤数次, 自然干燥备用。经过这些转化反应, LLZTO 表面的污染物最终转化为致密的 Li_3PO_4 层 (简称 LLZTO-LPO), 其中暴露 7 d 后的 LLZTO 记为 LLZTO-7 d。

2.1.2 LLZTO/PE 固体电解质涂层隔膜制备

首先, 制备 LLZTO 质量分数为 10%、15%、20% 和 25% 的涂层浆料, 将一定量 PVDF (3%) 与 DMF 溶液混合, 置于真空搅拌数小时。当完全溶解时, 将 LLZTO 和 PVP (1%) 加入到其中并持续搅拌至形成均匀黏性悬浊液, 随后用胶带将裁剪好的隔膜平敷在涂覆机上用刮刀涂覆法进行单面涂覆, 在 50°C 下

真空干燥 5 h 后再进行反面涂覆, 最后将涂覆好的隔膜置于玻璃板上烘干备用^[13]。将 $7\ \mu\text{m}$ 的商 PE 隔膜记为 L_0 , 不同厚度的 LLZTO/PE 涂层隔膜分别记为 PLLZ-1、PLLZ-2、PLLZ-3 和 PLLZ-4。

2.2 物理性能表征

2.2.1 孔隙率的测试

将隔膜裁切成圆片 (直径为 18 mm), 测量其厚度和面积, 算出体积并称量其质量记为 m_1 。将隔膜浸泡在正丁醇试剂中, 待其达到饱和吸附后取出, 用滤纸擦去隔膜表面残余的正丁醇, 此时隔膜质量记为 m_2 。孔隙率 (P) 计算式为:

$$P = [(m_2 - m_1) / \rho V] \times 100\% \quad (1)$$

其中: ρ 为正丁醇密度, $0.808\ \text{g}/\text{cm}^3$; V 为膜的体积。

2.2.2 保液率的测试

称取隔膜的质量记为 m_1 , 将隔膜浸入电解液中 6 h 后取出, 称取浸泡后隔膜的质量记为 m_2 。计算保液率 (W):

$$W = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\% \quad (2)$$

2.3 电化学性能测试

2.3.1 电极的制备及电池组装

电极制备: 按 8:1:1 的质量比称量正极材料 (LiFePO_4)、乙炔黑及聚偏氟乙烯后, 置于研钵中研磨 10~12 min, 加入 N-甲基-2-吡咯烷酮研磨 10~12 min 后制得浆料^[14]。将浆料均匀地涂覆在铝箔上, 120°C 下真空干燥 4 h 后取出铝箔, 用 12 mm 裁片机冲压铝箔, 制得负载量为 $2\sim 2.2\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 的电极极片。

扣式电池的组装: 在惰性气体气氛下的手套箱中组装 CR2025 扣式电池 (箱内 H_2O 与 O_2 的体积分数均小于 $0.01\ \mu\text{L}/\text{L}$), 按正极壳-正极极片-电解液-隔膜-锂片-负极壳的顺序装配 (下到上)^[15], 最后用扣式电池封口机将电池封口, 静置 8 h 以上再测试电化学性能。电解液组分为浓度为 $1\ \text{mol}/\text{L}$ 的 LiPF_6 与碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯和碳酸乙烯酯 (体积比为 1:1:1) 混合的有机溶液。

2.3.2 电池的电化学性能测试

通过组装不锈钢 (SS)/隔膜/SS 阻塞电池, 并利用 CHI660E 辰华电化学工作站测试隔膜的离子电导率 (σ), 测试的频率为 $10^{-2}\sim 10^5\ \text{Hz}$, 振幅为 5 mV。电导率计算式为:

$$\sigma = d / (R_b \cdot S) \quad (3)$$

式中: σ 为离子电导率; d 为隔膜的厚度; S 为隔膜的面积; R_b 为电池的本征电阻。

利用新威充放电测试仪对电池进行电化学性能

表征。测试条件为:放电截止电压为 2.5 V,充电截止电压为 4.2 V,测试温度为 25℃ 和 50℃。循环测试程序为:0.1 C、0.2 C 和 0.5 C 分别活化 1 圈后以 1 C 为恒电流充放电特定圈数;倍率测试程序为:0.1 C 活化 1 圈后以 0.2 C、0.5 C、1 C、3 C、5 C 恒电流充放电 5 圈,最后回到 1 C 恒电流充放电 100 圈,1 C = 170 mA/g。用 CHI660E 电化学工作站进行电化学阻抗(EIS)测试。测试程序为:在 0.1 C 活化一圈半,以 1 C 电流密度充至 4.2 V 并恒压充电 2 h 以上,再转移至电化学工作站上进行 EIS 测试;测试的频率范围为 $10^{-3} \sim 10^5$ Hz,扰动电压为 5 mV。

3 结果与分析

3.1 物理性能表征分析

通过基本物理数据测量工具对不同厚度 LLZTO/PE 涂层隔膜孔隙率、吸液率等数据进行测试,研究其对物理性能的影响,结果如表 1 所示。

表 1 不同样品物理性能表征

编号	厚度/ μm	固含 量/%	孔隙 率/%	吸液 率/%	热收缩率 (130℃)/ %	热收缩率 (150℃)/ %	热收缩率 (170℃)/ %
L ₀	7	0	11.12	128.30	26.00	玻璃化	玻璃化
PLLZ-1	19	10	37.95	365.63	0.00	11.11	39.92
PLLZ-2	20	15	42.82	392.31	0.00	5.56	18.78
PLLZ-3	27	20	32.61	264.71	0.00	1.11	10.80
PLLZ-4	36	25	30.17	227.28	0.00	0.56	8.16

与改性前材料对比,LLZTO/PE 涂层隔膜样本在多数物理性能上有明显改善,特别在吸液率和孔隙率上提高较为明显。厚度为 21 ~ 27 μm 的 LLZTO/PE 涂层隔膜存在吸液率和孔隙率的极值,并且在样本中 PLLZ-2 吸液率和孔隙率数据表现最佳,分别 392.31% 和 42.82%。

通过样本的热收缩率数据发现 LLZTO/PE 涂层隔膜的热收缩率在不同温度下随厚度的增加而下降,PLLZ-4 为最低,其中 130、150℃ 和 170℃ 的热收缩率分别为 0%、0.56% 和 8.16%。而 PLLZ-1 样品的热收缩率分别为 0%、11.11% 和 39.92%。此外,商用 PE 隔膜在 150℃ 保温 0.5 h 后就开始出现玻璃化的现象,说明涂层厚度对复合隔膜的热稳定性具有重要影响。

3.1.1 电解液的浸润性

锂离子电池隔膜的另一个重要指标是电解液的

浸润性^[16],目前市面上主流的 PE 隔膜对电解液浸润性差、保液率低,这会影响电池的循环性能及其他电化学性能。因此,利用接触角测试仪来测试隔膜的浸润性,不同隔膜的接触角如图 1 所示。

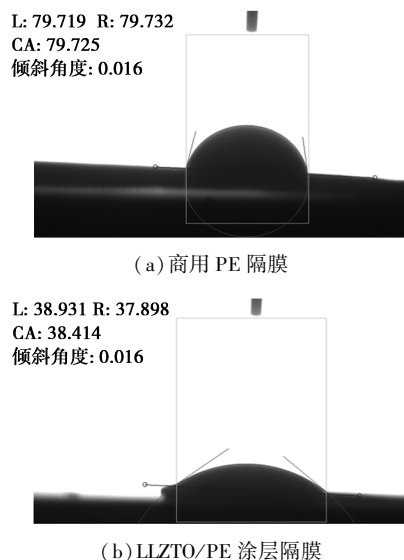
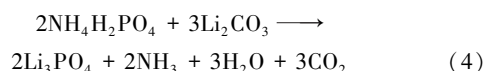


图 1 电解液接触角

从图 1 中可以看出,LLZTO/PE 涂层隔膜对电解液的浸润性很好,接触角为 38.414°,而商用 PE 膜的接触角达到了 79.725°。这是因为 PE 隔膜表面极性较弱,而 LLZTO 具有较强的极性,随着 LLZTO 的填充,LLZTO/PE 涂层隔膜的极性变强,对电解液的浸润性有所提升。通常,电解液浸润隔膜后,隔膜的保液率越好,电池的循环稳定性就越优异。

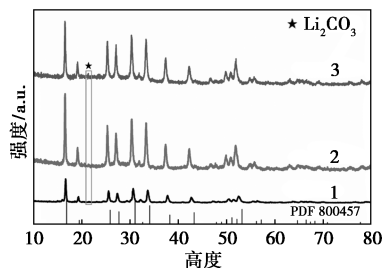
3.1.2 涂层的形貌分析

商用 LLZTO、空气中暴露 7 d 的 LLZTO-7 d 和磷酸二氢铵致密处理后的 LLZTO-LPO 样品的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,LLZTO 和 LLZTO-7 d 样品大约在 21.4° 的 Li_2CO_3 特征峰表明,在制备石榴石型 LLZTO 颗粒的过程中会有表面污染物 Li_2CO_3 形成。并且随着空气中暴露的时间延长,样品表面 Li_2CO_3 的含量不断增加。为了去除表面污染物,根据 LLZTO 与 Li_2CO_3 转化反应,在 190℃ 下用熔融的磷酸二氢铵盐处理 LLZTO 表面,反应式为:



转化反应后,惰性的 Li_2CO_3 被致密 Li_3PO_4 取代,作为 LLZTO 表面的保护层(LLZTO-LPO),并伴随着无副作用的气体释放。对于处理过的 LLZTO-7 d 样品,没有额外的 Li_2CO_3 杂质峰出现,验证了熔融的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 盐在不改变 LLZTO 结构的情况下

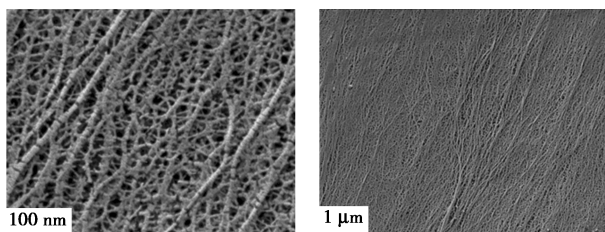
去除污染物的可行性。



1—LLZTO;2—LLZTO-LPO;3—LLZTO-7 d

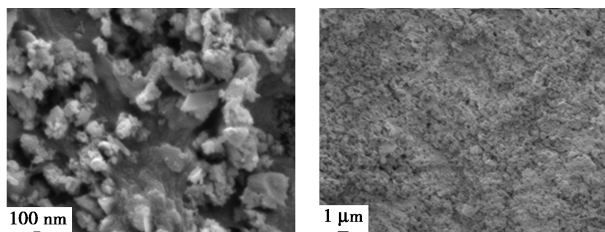
图 2 不同样品的 XRD 图谱

LLZTO/PE 涂层隔膜样品及商用 PE 隔膜的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,LLZTO 颗粒尺寸约为 300 nm,且均匀地平铺在 PE 隔膜表面。LLZTO 具有丰富的三维离子传导通道,与常规的离子聚集在孔道附近的 PE 隔膜相比,可以将浓缩的锂离子分散在液体电解质中,从而实现均匀分布。此外,在涂覆了 LLZTO 陶瓷颗粒后,隔膜的表面被一层均匀的固体电解质涂层所覆盖,已看不到原来的形貌。然而,从图 3(i)~图 3(j)中可以看出,过量的 LLZTO 填涂将造成颗粒堵塞 PE 隔膜表面的原始微孔,导致 LLZTO/PE 涂层隔膜的孔隙率和吸液率呈下降趋势。因此,制备 LLZTO/PE 涂层隔膜时,适量地加入 LLZTO 是十分必要的。



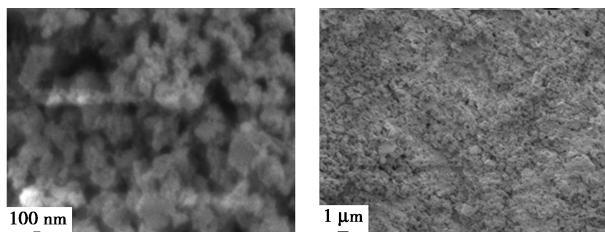
(a)商用 PE 隔膜 L₀ 的 SEM 图

(b)商用 PE 隔膜 L₀ 的 SEM 图



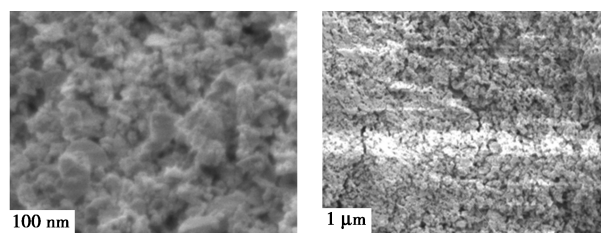
(c)LLZTO-1 样品的 SEM 图

(d)LLZTO-1 样品的 SEM 图



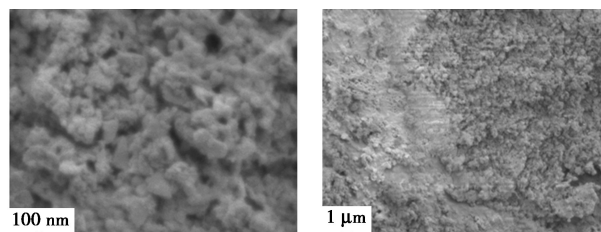
(e)LLZTO-2 样品的 SEM 图

(f)LLZTO-2 样品的 SEM 图



(g)LLZTO-3 样品的 SEM 图

(h)LLZTO-3 样品的 SEM 图

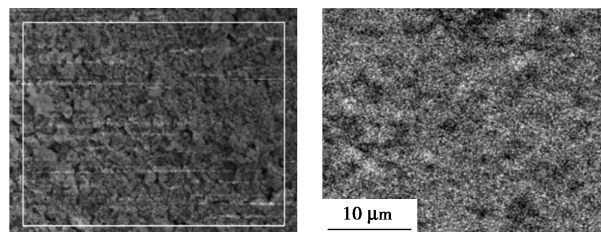


(i)LLZTO-4 样品的 SEM 图

(j)LLZTO-4 样品的 SEM 图

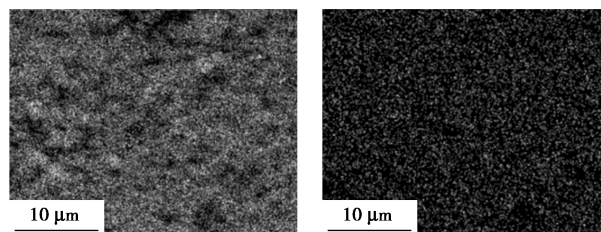
图 3 7 μm 商用 PE 隔膜和涂层隔膜的 SEM 图

通过 SEM 图观察涂层隔膜表面的 La 和 O 元素分布情况证明 LLZO 是否在隔膜表面均匀分布,如图 4 所示。从图 4 中可以看出,LLZTO/PE 涂层隔膜表面均匀地分布着 La 和 O 元素,表明 LLZTO/PE 涂层隔膜被成功地制备,且无机固体电解质 LLZTO 颗粒均匀地涂覆在商用 7 μm PE 基膜上。



(a)样品选取区域图

(b)O 和 La 元素分布图



(c)O 元素分布图

(d)La 元素分布图

图 4 LLZTO/PE 固体电解质涂层隔膜的 SEM

3.2 电化学性能分析

固体电解质涂层隔膜组装对称电池的 EIS 图谱和 1 mA/c² 电流密度下的电压时间曲线如图 5 所示,不用隔膜的离子电导率如表 2 所示。从图 5、表 2 中可以看出,商用 PE 隔膜的离子电导率为 9.86 mS/cm,而 LLZTO/PE 涂层隔膜的离子电导率分别为 19.66、26.75、23.91 mS/cm 和 22.29 mS/cm。在商用 PE 隔膜上涂覆 LLZTO 陶瓷颗粒之后,所有

样品的离子电导率都要大于原始的商用 PE 隔膜。这是因为石榴石型固态电解质 LLZTO 具备较高的电导率和较宽的电化学窗口, 并且与金属锂兼容^[17-18]。此外, LLZTO 具有丰富的三维离子传导通道, 可以将浓缩的锂离子分散在液体电解质中, 使得 Li⁺ 在界面传输过程中的阻力显著减低, 从而导致涂层隔膜的离子电导率变大。值得注意的是, 随着 LLZTO 加入质量分数的增多, 涂层隔膜的离子电导率呈现先上升后下降的趋势, 这对涂层隔膜制备的工艺提出了较高的要求。

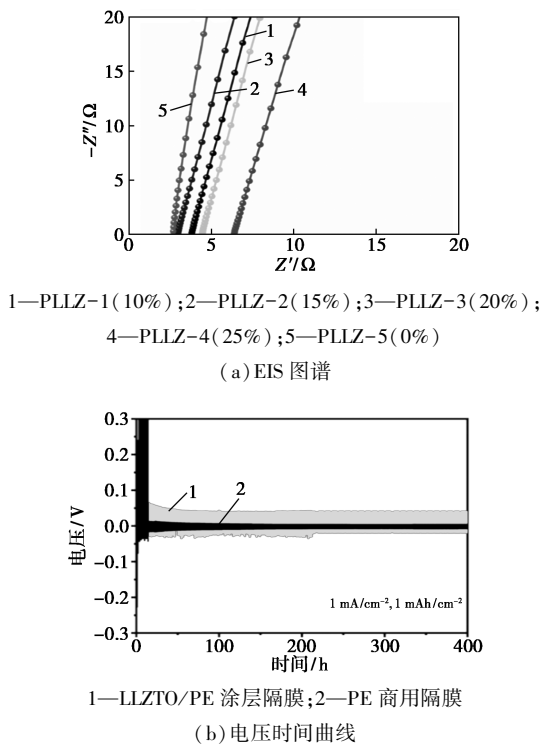


图 5 固体电解质涂层隔膜组装对称电池的 EIS 图谱和 1 mA/cm² 电流密度下的电压时间曲线

表 2 不用隔膜的离子电导率

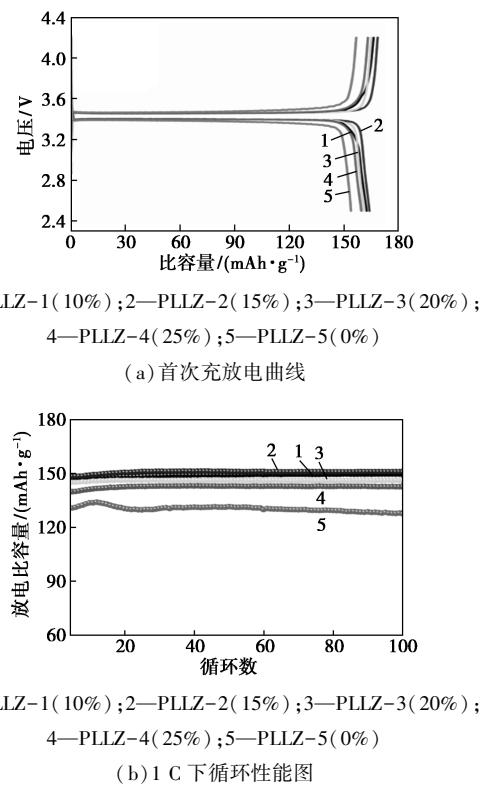
样品	厚度/ μm	面积/ cm^2	R_b/Ω	离子电导率/ $(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$
L ₀	7	2.5434	2.80	9.86
PLLZ-1	19	2.5434	3.80	19.66
PLLZ-2	20	2.5434	2.94	26.75
PLLZ-3	27	2.5434	4.44	23.91
PLLZ-4	36	2.5434	6.35	22.29

为了进一步研究 LLZTO 导电涂层对隔膜性能的影响, 将商用 7 μm 隔膜和 LLZTO/PE 涂层隔膜组装成 Li/Li 对称电池, 并对其循环稳定性和电压稳定性进行测试。对称电池的循环曲线在电流密度 1 mA/cm²、容量为 1 mAh/cm² 的室温下测量。普

通商用 PE 隔膜的锂对称电池初始极化大, 形成 SEI 膜时有锂的不可逆损失^[19], 并且在循环 60 h 后就出现了硬短路。相比之下, LLZTO/PE 涂层隔膜在 400 h 内表现出优异的循环稳定性。接近恒定的过电位低至 0.039 9 V 的原因归因于 LLZTO/PE 涂层隔膜丰富的三维离子传导通道, 通过诱导实现均匀的锂沉积^[20-21], 可避免枝晶的产生, 从而有利于减少锂与电极液的副反应, 并形成稳定的固体电解质界面(SEI)层, 从而显著提升电池的循环性能。

为了探究 LLZTO/PE 涂层隔膜对电池电化学性能的影响, 以 L₀ 及 LLZTO/PE 涂层隔膜组装成扣式电池并进行一系列电化学测试, 结果如图 6 所示。

从图 6(a) 中可以看出, PLLZ-1、PLLZ-2、PLLZ-3、PLLZ-4 和 L₀ 样品在 0.1 C 的倍率下的首次放电比容量分别为 162.45、163.94、160.71、159.44 mAh/g

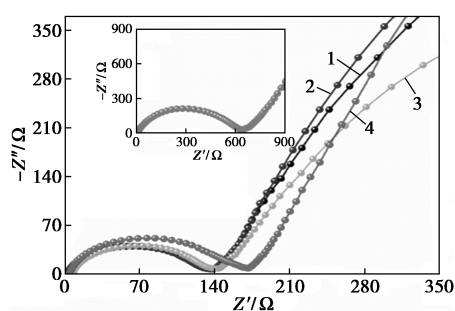


1—PLLZ-1(10%); 2—PLLZ-2(15%); 3—PLLZ-3(20%);
4—PLLZ-4(25%); 5—PLLZ-5(0%)

(b) 1 C 下循环性能图

1—PLLZ-1(10%); 2—PLLZ-2(15%); 3—PLLZ-3(20%);
4—PLLZ-4(25%); 5—PLLZ-5(0%)

(c) 倍率性能图



1—PLLZ-1(10%); 2—PLLZ-2(15%); 3—PLLZ-3(20%);
4—PLLZ-4(25%)

(d) EIS 图

图 6 不同隔膜样品的电化学性能

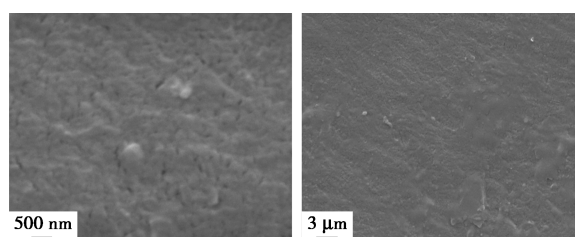
和 153.78 mAh/g, 对应的库伦效率分别为 96.12%、95.89%、94.85%、96.46% 和 98.15%。其中 PLLZ-2 样品表现出最高的放电容量, 并且该样品的充放电平均最低, 电压差最小。说明在涂层浆料中加入 15% 的 LLZTO 颗粒所制得的 LLZTO/PE 涂层隔膜在 0.1 C 的首次充放电情况下具备最佳的电化学性能。

从图 6(b) 中可以看出, 不同隔膜样品在 1 C 循环 100 次的循环性能表明, 其在充放电 100 圈后的容量保持率分别为 101.88%、102.25%、100.66%、102.01% 和 94.41%。与普通的 PE 隔膜相比, LLZTO/PE 涂层隔膜的循环性能和放电容量均得到了改善。此外, 除了 L_0 样品之外的所有样品经过 100 次循环后电容保持率超过了 100%, 这归因于最开始在 1 C 循环时, 电池处于形成 SEI 膜阶段, 随着均匀的 SEI 膜形成, 电池活化完毕, 正极材料被细化, 提供了更多的活性位点, 从而使得 100 次循环后电池保持率都超过了 100%。

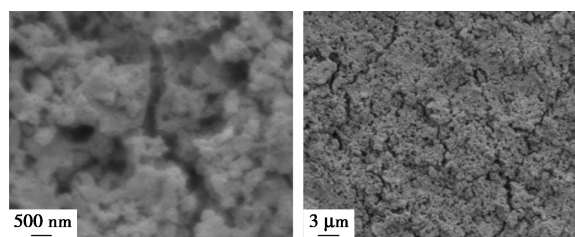
由图 6(c) 可知, 随着电流密度变大, 各样品的容量降低越来越严重。尤其是商用 PE 隔膜 L_0 样品在 5 C 大倍率循环完回到 1 C 循环后其电容急剧衰减, 而其他样品都较为稳定, 其中 PLLZ-2 样品具备最佳的表现, 5 C 下仍然保持着 118.276 mAh/g 的放电容量, 而 L_0 样品仅为 11.09 mAh/g。进一步说明 LLZTO 无机固体电解质功能涂层的高导电特性及三维离子扩散通道改善了锂离子的传输, 从而改善了电池的性能。这一结论进一步在电化学阻抗谱图中得到了体现。从图 6(d) 中可以看出, 在 EIS 测试前, 所有电池都在 0.1 C 倍率下充放电 1 次。所有曲线在高频区均呈现为半圆形, 在低频区呈显为斜线。进行分析比较发现, PE 隔膜的电阻高达 600 Ω, 而经过 LLZTO 涂层改性的电池的电阻有大

幅度降低(集中在 140 Ω 左右), 是改性后隔膜的 3 倍左右。这归因于 LLZTO 涂层的优良离子电导特性, 有助于提高锂离子的传输, 从而降低电池的整体阻抗。

将循环 100 圈后的锂铁磷酸锂 (LFP/Li) 电池进行拆卸, 并用扫描电子显微镜观察隔膜表面形貌。在制样前, 用二甲酰亚胺 (DMC) 溶液清洗表面去除电解液残留。 L_0 (a) 和 PLLZ-2 (b) 循环 10 圈后隔膜的 SEM 如图 7 所示。



(a) 循环 100 圈后商用 PE 隔 L_0 的 SEM 图



(b) 循环 100 圈后 PLLZ-2 样品的 SEM 图

图 7 LLZTO/Li 电池循环 100 圈后隔膜的 SEM 图

从图 7(a) 中可以看出, 一层 SEI 膜形成在未改性的隔膜表面, 导致原始隔膜的微孔被阻塞, 电解液的传输通道被破坏, 导致离子传输受阻。由图 7(b) 可见, LLZTO 改性后 LLZTO/PE 涂层隔膜的微观形貌在循环 100 圈前后表面出现一些微裂纹, 这是 SEI 膜的反复生成和破碎造成, 并且多孔结构得到了较好地保留, 表明 LLZTO 涂层不仅可以保证离子的快速传输, 而且可以通过诱导技术作为一种保护层, 有效抑制锂枝晶的生长, 实现锂的均匀沉积, 从而提升电池的循环寿命。

4 结论

以改性后的纳米无机固体电解质 LLZTO 为涂层材料, 用刮刀涂覆法在商用 PE 隔膜表面涂覆一层均匀的含改性后 LLZTO 的涂层浆料, 并对不同厚度钽掺杂锆酸镧锂涂层隔膜的物理性能及电化学性能进行测试分析。结果表明, 钽掺杂锆酸镧锂涂层隔膜相较传统商用 PE 隔膜而言, 基础物理特性有了明显的改善。电化学性能测试结果表明, 最佳制备工艺(钽掺杂锆酸镧锂涂层隔膜厚度为 20 μm)

的隔膜离子电导率从商用 PE 隔膜的 9.86 mS/cm 增加到了 26.75 mS/cm。此外,在 Li/Li 对称电池中 L₀ 样品在循环 60 h 后就出现了硬短路,相比之下钽掺杂锆酸镧锂涂层隔膜在 400 h 内表现出了优异的循环稳定性。在组装成纽扣电池后,钽掺杂锆酸镧锂涂层隔膜厚度为 20 μm 性能最佳,测得 0.1 C 倍率下首次放电比容量为 163.94 mAh/g,在 1 C 的电流密度下循环 100 圈后容量保持率为 102.25%,远高于商用 7 μm PE 隔膜 L₀ 样品的 94.41%。

参考文献

- [1] Tu Z, Nath P, Lu Y, *et al.* Nanostructured electrolytes for stable lithium electrodeposition in secondary batteries[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(11): 2947-2956.
- [2] Peng Z, Zhao N, Zhang Z, *et al.* Stabilizing Li/electrolyte interface with a transplantable protective layer based on nanoscale LiF domains[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 662-672.
- [3] Tikekar M D, Choudhury S, Tu Z, *et al.* Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(9): 16114.
- [4] Busche M R, Drossel T, Leichtweiss T, *et al.* Dynamic formation of a solid-liquid electrolyte interphase and its consequences for hybrid-battery concepts[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(5): 426-434.
- [5] Pang Q, Liang X, Shyamsunder A, *et al.* An in vivo formed solid electrolyte surface layer enables stable plating of Li metal[J]. *Joule*, 2017, 1(4): 871-886.
- [6] Zu, Chenxi, Arumugam Manthiram. Stabilized lithium-metal surface in a polysulfide-rich environment of lithium-sulfur batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(15): 2522-2527.
- [7] Wang A, Tang S, Kong D, *et al.* Bending-tolerant anodes for lithium-metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1703891.
- [8] Yang C P, Yin Y X, Zhang S F, *et al.* Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8058.
- [9] Duan H, Yin Y X, Shi Y, *et al.* Dendrite-free Li-metal battery enabled by a thin asymmetric solid electrolyte with engineered layers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(1): 82-85.
- [10] Li J, Ma C, Chi M, *et al.* Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 5(4): 1401408.
- [11] Zhou D, Liu R, Zhang J, *et al.* In situ synthesis of hierarchical poly(ionic liquid)-based solid electrolytes for high-safety lithium-ion and sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 45-54.
- [12] Kim J K, Kim D H, Joo S H, *et al.* Hierarchical chitin fibers with aligned nanofibrillar architectures: A nonwoven-mat separator for lithium metal batteries [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 6114-6121.
- [13] 李涛, 吉闫, 张京涛, 等. 固体电解质涂层隔膜的制备及性能研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(12): 104-109.
- [14] 冯家旭. 锂离子电池正极材料镍锰酸锂的制备及包覆改性研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.
- [15] 刘雯, 郭瑞. 金属锂负极改性研究现状 [J]. *电源技术*, 2012, 36(8): 1232-1234.
- [16] 卓洪, 李刚. Li₃BO₃-Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂ 复合固态电解质制备及锂离子电性能研究 [J]. *中国科技论文*, 2020, 15(4): 402-406.
- [17] 徐航宇. 金属锂聚合物电池关键材料研究 [D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2019, 9.
- [18] 霍翰宇. 基于石榴石型固体电解质的固态电池界面工程与性能优化 [D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2020, 01.
- [19] 张妍, 于宾, 翟梦真, 等. 锂离子电池隔膜研究现状 [J]. *纺织科技进展*, 2021, 5: 40-43.
- [20] Qian H M, Li X F. Progress in functional solid electrolyte interphases for boosting Li metal anode [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(2): 2008092.
- [21] Guan J, Li N, Yu L. Artificial interphase layers for lithium metal anode [J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2021, 37: 2009011. ■
- [18] Zhang T, Wang H, Qi D, *et al.* Multifunctional colorimetric cellulose acetate membrane incorporated with *Perilla frutescens* (L.) Britt. anthocyanins and chamomile essential oil [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 278: 118914.
- [19] Chen K, Yu J L, Huang J W, *et al.* Improved mechanical, water vapor barrier and UV-shielding properties of cellulose acetate films with flower-like metal-organic framework nanoparticles [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 1-9.
- [20] Wang X, Yang Z, Si W, *et al.* Cobalt-nitrogen-doped graphdiyne as an efficient bifunctional catalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions [J]. *Carbon*, 2019, 147: 9-18.
- [21] Yoon Y I, Moon H S, Lyoo W S, *et al.* Superhydrophobicity of cellulose triacetate fibrous mats produced by electrospinning and plasma treatment [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75(2): 246-250.
- [22] Wei D, Feng S, Tang Q, *et al.* Novel ammonia-sensitive sodium alginate-based films containing Co-Imd microcrystals for smart packaging application [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 126607.
- [23] Li R, Chen T, Pan X. Metal-organic-framework-based materials for antimicrobial applications [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 3808-3848.
- [24] Brown L, Wolf J M, Prados R R, *et al.* Through the wall: extracellular vesicles in gram-positive bacteria, mycobacteria and fungi [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2015, 13(10): 620-630.
- [25] Wang Z, Chen Q. Vapochromic behavior of MOF for selective sensing of ethanol [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 194: 158-162. ■

(上接第 152 页)