

两步烧结制备 Al 掺杂 LLZO 及 PVDF-HFP/LLZAO 复合固态电解质性能研究

李志义, 贾欣宇, 赵成昊, 魏 炜, 刘志军*

(大连理工大学流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024)

摘要: 选用两步烧结法制备了 Al 掺杂的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZAO) 固态电解质, 并通过溶液浇注法制备了不同质量分数的 PVDF-HFP/LLZAO 复合固态电解质。结果表明, PVDF-HFP-15% LLZAO 复合固态电解质组装而成的半电池, 电化学窗口为 4.7 V (vs. Li/Li^+), 在 25°C 下其离子电导率为 8.5×10^{-4} S/cm, 5 C 下放电比容量仍为 94.4 mAh/g, 0.1 C 下进行循环充放电测试 150 次后容量保持率 97.74%, 库仑效率 96.16%。由其组装而成的对称电池, 在 400 h 的恒电流充放电循环后, 仍具有良好的界面稳定性。本研究为全固态电池体系提供了新的材料优化策略。

关键词: 复合固态电解质; $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; Al 元素掺杂; 两步烧结; 锂离子电池

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)12-0182-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.031

Properties of Al doped LLZO and PVDF-HFP/LLZAO composite solid-state electrolytes prepared via two-step sintering process

LI Zhi-yi, JIA Xin-yu, ZHAO Cheng-hao, WEI Wei, LIU Zhi-jun*

(Research & Design Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In this study, Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZAO) solid-state electrolytes are prepared via a two-step sintering method, and PVDF-HFP/LLZAO composite solid-state electrolytes with different mass fractions are fabricated via solution casting method. Study results demonstrate that the semi-cell assembled with PVDF-HFP-15% LLZAO composite electrolyte exhibits an electrochemical window of 4.7 V (vs. Li/Li^+), and an ionic conductivity of 8.5×10^{-4} S/cm at 25°C. It maintains a discharge specific capacity of 94.4 mAh/g at 5 C rate. After 150 cycles of charge-discharge testing at 0.1 C rate, its capacity retention rate remains 97.74% with a coulombic efficiency of 96.16%. The symmetric cell assembled with PVDF-HFP-15% LLZAO composite electrolyte shows excellent interface stability after 400 hours of constant current charge-discharge cycling. This study provides a new material optimization strategy for all-solid-state battery systems.

Key words: composite solid-state polymer electrolyte; $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; Al element doping; two-step sintering; lithium-ion batteries

近年来, 锂离子电池技术持续受到学界关注^[1]。当前商用锂离子电池, 虽具备高能量密度、环境友好的界面接触等优势, 但其所使用的有机液态电解质存在易泄露、易腐蚀、高温下易分解等缺点, 导致其存在一定的安全风险^[2-9]。使用固态电解质的固态电池舍弃了传统的有机液态电解质, 安全性和热稳定性更高, 具有更广阔的应用前景^[10-12]。固态电解质 (SSE) 主要分为陶瓷、聚合物及复合型三类。陶瓷 (无机) 固态电解质主要有氧

化物与硫化物两类^[13-15], 硫化物固态电解质虽具备高电化学性能的优势, 但其合成过程依赖高纯惰性气体保护。相较之下, 氧化物固态电解质则具备空气中稳定合成的特性。氧化物类固态电解质包括石榴石型、钙钛矿型、NASICON 型和 LISICON 型等^[16-20]。无机固态电解质通常结构稳定、安全性较高, 但电极与电解质之间界面阻抗较大, 易生成锂枝晶, 造成短路致使电池失效^[21-22]。聚合物固态电解质由极性聚合物材料和金属盐复合组成, 相比无机

收稿日期: 2025-03-19; 修回日期: 2025-09-28

作者简介: 李志义 (1959-), 男, 博士, 教授, 研究方向为超临界流体过程, lizy@dlut.edu.cn; 刘志军 (1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化工与环境流体特殊流动技术与装备, 通讯联系人, liuzj@dlut.edu.cn。

固态电解质,其与电极界面的贴合性更好,提升了锂电池的使用寿命^[23]。但在室温下,聚合物固态电解质存在离子电导率较低、力学性能下降等问题^[24]。由无机固态电解质和聚合物固态电解质复合而成的复合固态电解质(SCE)同时具有二者优点,不仅可以提升电解质的材料性能和电化学性能,而且可以降低界面阻抗,是一种改善固态电解质性能的有效方法^[25-30]。

本研究选用两步烧结法,首先将 Al 掺杂到无机电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZAO)中,随后采用溶液浇注法将制备的 LLZAO 粉末复合在 PVDF-HFP 基底中,得到 PVDF-HFP/LLZAO 复合固态电解质,并从材料性能和电化学性能等方面对两类固态电解质进行系列表征和评价,为未来固态电解质的优化提供理论和实验依据。

1 材料与试剂

1.1 LLZAO 粉体的制备

采用两步烧结法制备铝掺杂的 LLZO 粉体(LLZAO)。将碳酸锂(Li_2CO_3 ,分析纯,Aladdin)、氧化镧(La_2O_3 ,质量分数 99.9%,Aladdin)、二氧化锆(ZrO_2 ,质量分数 99%,Aladdin)、氧化铝(Al_2O_3 ,质量分数 99.99%,Aladdin)按照化学计量比进行混合,转移至球磨罐中,添加 15 mL 无水乙醇作为助剂,球磨机以 300 r/min 的转速进行湿磨 10 h 后,将所得粉末在 40℃ 条件下烘干 10 h,使用马弗炉以 5℃/min 速度升温至 900℃,并在该温度下煅烧 6 h;将烧结后的样品再次置于球磨机中,进行二次湿磨(300 r/min,10 h),随后在 40℃ 下烘干 10 h。将烘干后的粉末在 100 MPa 下压制直径 20 mm、质量约 1 g 左右的生坯片,再以 5℃/min 升温至 1150℃,煅烧 6 h,然后将其研磨成粉末,得到 LLZAO 粉体,保存在手套箱中待用。

1.2 复合固态电解质的制备

采用溶液浇注法制备 PVDF-HFP/LLZAO 复合固态电解质。取一定计量比的聚偏二氟乙烯共六氟丙烯(PVDF-HFP,Macklin)和双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI,99%,阿拉丁)溶解在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,AR级,广东光华)中,并置于 60℃ 水浴中搅拌 6 h,形成均匀混合液;取一定量的 LLZAO 粉末加入混合液中,水浴搅拌 6 h,得到均匀的电解质浆液,并浇注在玻璃板上,60℃ 下真空干燥 24 h,去除 DMF,剥离得到复合固态电解质,将制备好的复合固态电解质薄膜经模具冲切成 $\Phi 19$ mm 圆片备用。

1.3 电极的制备与扣式电池的组装

将磷酸铁锂(LiFePO_4 ,台湾立凯)、聚偏二氟乙烯(PVDF,科路德)和导电碳黑(Super P,科路德)按 8:1:1 的质量比称取,分散于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP,科路德)中,搅拌 8 h,所得浆料用刮刀均匀涂覆在铝箔表面,120℃ 真空干燥干燥 24 h,将干燥后样品冲切成 $\Phi 14$ mm 圆片以备用作正极。

将所有组件转移至手套箱中,按照正极壳、正极片、电解质膜、锂片、垫片、弹片、负极壳的顺序依次组装所有组件,并在电解质薄膜两侧滴加少量电解液,以润湿表面使其贴合更紧密。组装好的电池采用封口机施加 9 MPa 压力并保持 15 s,以实现电池封装,随后静置 24 h 待用。

1.4 材料的结构及电化学性能表征

采用 X 射线衍射仪(SmartLab 9KW)对样品进行晶体结构表征,Cu-K α 靶作为辐射源,额定电压 45 kV,额定电流 200 mA,扫描温度 20℃,衍射角扫描范围为 10°~80°,步长为 0.02°,扫描速度为 10°/min。

在室温(25℃)下,利用美国 Gamery 电化学工作站测量了电池的电化学阻抗谱(EIS),频率范围 10^5 Hz~ 10^{-2} Hz。按式(1)计算离子电导率(σ)。测量对象为垫片/复合固态电解质/垫片对称电池。

$$\sigma = d/(R \times S)$$

式中: d 为膜厚度,mm; S 为膜表面积, mm^2 ; R 为测量得到的电阻^[7], Ω 。

利用美国 Gamery 电化学工作站,在室温下采用线性扫描伏安法(LSV)对组装的半电池进行电化学稳定窗口测试,扫描速率为 5 mV/s,电压范围设置为 3~6 V。

在室温条件下,利用蓝电电化学工作站(LAND CT2001A)对电池的倍率性能、首轮充放电性能以及循环性能进行测试。

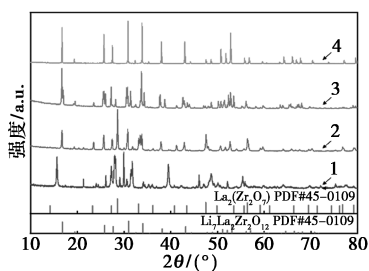
2 结果与分析

2.1 物料表征结果

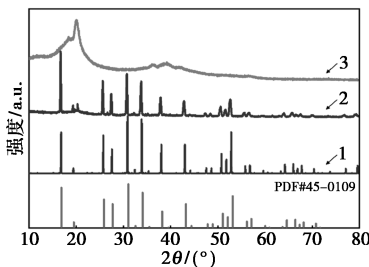
对两步烧结法每个阶段物料的晶体结构进行了 XRD 谱图分析,如图 1 所示。由图 1(a)可知,在第一次球磨后,产物中杂相较多,仅生成少量前驱体中间相 $\text{La}_2(\text{Zr}_2\text{O}_7)$;经过一次烧结后,杂相含量显著减少,主要产物为 $\text{La}_2(\text{Zr}_2\text{O}_7)$;在二次球磨后,中间相 $\text{La}_2(\text{Zr}_2\text{O}_7)$ 逐渐向四方相 LLZAO 转化;而在压片并进行二次烧结后,产物完全转变为纯净的立方相 LLZAO。该过程研究表明,两步烧结法能够有效制

取稳定 LLZAO 的立方相产物。

图 1(b) 为 LLZAO、PVDF-HFP 基体与复合固体电解质的 XRD 图。从复合固体电解质的 XRD 图中可以观察到 LLZAO 的衍射峰, 表明 LLZAO 与聚合物复合后, 仍具有良好的化学稳定性, 晶体结构并未发生改变, 均为立方相。



1—一次球磨料; 2—一次烧结料; 3—二次球磨料; 4—二次球磨料
(a) 烧结物料的 XRD 图谱

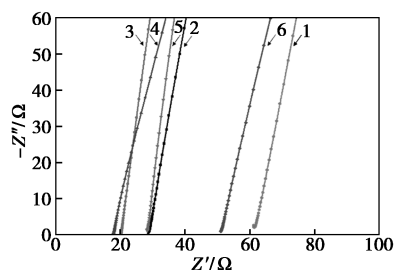


1—LLZAO; 2—LLZAO/PVDF-HFP; 3—PVDF-HFP
(b) 三种固体电解质的 XRD 图谱

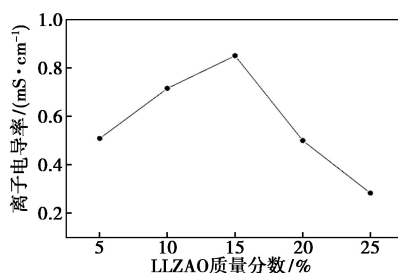
图 1 烧结物料、PVDF-HFP 基体与复合固体电解质的 XRD 图谱

2.2 LLZAO 质量分数对复合固态电解质电化学性能的影响

图 2(a) 为添加不同质量分数 LLZAO 制备的复合固态电解质阻抗谱。随着 LLZAO 掺杂质量分数的增加, 电解质的阻抗值呈现出先下降后上升的趋势, 在 15% 时阻抗值达到最低。图 2(b) 则为计算所得的复合固态电解质在不同质量分数下的离子电导率。结果表明, 离子电导率的变化趋势与阻抗相似, 即当 LLZAO 质量分数为 15% 时, 离子电导率最大,



1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%; 6—25%
(a) EIS 曲线

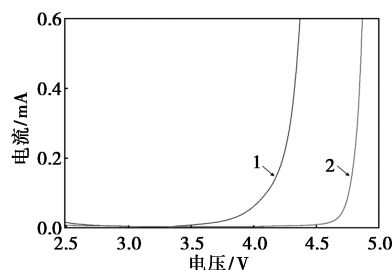


(b) 电导率曲线

图 2 不同质量分数 LLZAO 所制复合固体电解质的 EIS 曲线和电导率曲线

约为 8.5×10^{-4} S/cm。因为适量的 LLZAO 既能够提升复合固态电解质的离子电导率, 又能够降低 PVDF-HFP 的结晶度。LLZAO 添加过量时会引起颗粒之间的团聚, 从而抑制锂离子的传输, 最终引起离子电导率的下降。

电化学稳定窗口是评价复合固态电解质电化学稳定性与安全性的关键参数。所制备复合固态电解质的电化学稳定性测试曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出, 相较于纯 PVDF-HFP 固体电解质, 复合固态电解质的电化学稳定窗口扩展至 4.7 V, 这表明该复合固态电解质在 4.7 V 时才开始分解。目前, 商业锂电池的工作电压范围通常为 2.0~4.2 V, 因此, 该复合固态电解质能够满足锂电池实际工作条件的要求。



1—纯 PVDF-HFP; 2—PVDF-HFP/LLZAO 复合固态电解质

图 3 固态电解质的 LSV 曲线

图 4 为 3 种 LLZAO 质量分数制备的复合固态电解质在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C、10 C、以及回到 0.1 C 条件下的充放电倍率性能测试结果。PVDF-HFP-15% LLZAO 复合固态电解质表现出最佳的倍率性能, 其放电比容量分别为 154.4、151.4、145.3、138.3、127.2、94.4、29.4、156.1 mAh/g, 在 5 C 的高倍率下, 仍表现出良好的放电性能, 放电比容量仍可达到 94.4 mAh/g。此外, 在 10 C 下循环 5 圈后, 随着电流密度恢复至 0.1 C 时, 放电比容量仍可回升至 156.1 mAh/g, 表明该电池兼具优异电化

学可逆性与稳定性。

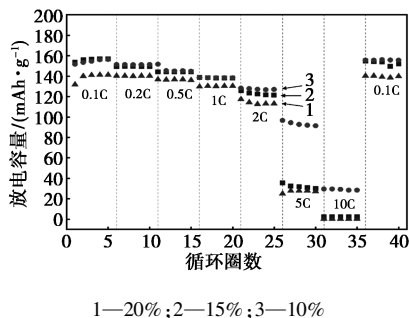


图 4 不同质量分数 LLZO 所制备复合固态电解质的倍率性能

2.3 复合固态电解质循环性能

循环性能是评价电池实际应用效果的关键指标。针对 LLZO 质量分数为 15% 的复合固态电解质,以 0.1 C 进行循环稳定性测试,结果示于图 5。放电比容量随循环次数增加呈缓慢衰减趋势,在经过 150 次循环后,放电比容量为 156.64 mAh/g,电池的库仑效率仍保持在 97.74%,容量保持率达到 96.16%。因此,采用 PVDF-HFP-15% LLZO 复合固态电解质能够有效提升电池的循环稳定性,具备优良的长期循环性能。

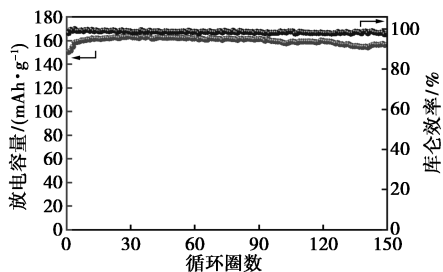
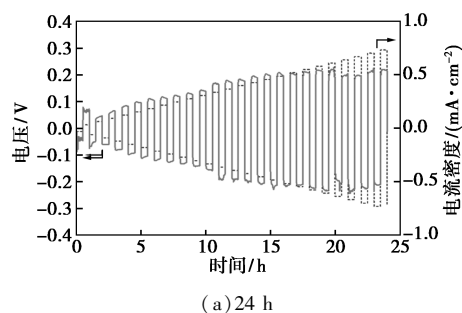
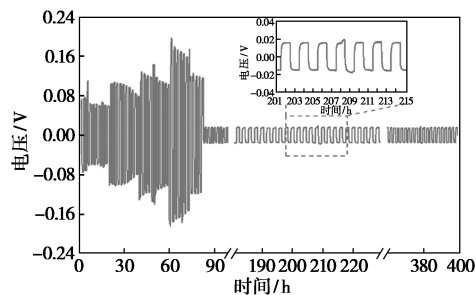


图 5 PVDF-HFP-15% LLZO 复合固态电解质的循环性能和库仑效率图

将 PVDF-HFP-15% LLZO 复合固态电解质制备成 Li|SCE|Li 对称电池,并分别进行了 24 h 倍率性能测试和长期电流循环实验,测试结果如图 6 所示。在 24 h 倍率性能测试中,随着电流密度的增加,电压呈线性增长。在电流密度达到 0.8 mA/cm² 时,仍未观察到短路现象,表明该复合固态电解质能够有效抑制锂枝晶的生长。在不同电流密度下,对称电池的电压时间轨迹如图 6(a) 所示。由图 6(b) 可以看出,高电流循环后,电流密度回调至 0.1 mA/cm² 时,电池仍能稳定运行 400 h 以上,且未发生短路。说明制备的复合固态电解质在锂金属稳定性和界面接触性能方面具有显著优势。这使其在全固态锂电池的实际应用中具有巨大潜力。



(a) 24 h



(b) 长期循环

图 6 PVDF-HFP-15% LLZO 复合固态电解质的 CCD 性能

3 结论

通过两步烧结合方法制备了纯立方相的 Al 掺杂 Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) 固态电解质,并以其作为活性填料,通过溶液浇注法成功制备了 PVDF-HFP/LLZO 复合固态电解质。研究表明,PVDF-HFP-15% LLZO 复合固态电解质表现出最佳性能,具有宽充放电平台、稳定的电化学窗口(4.7 V)以及较高的离子电导率(8.5×10⁻⁴ S/cm)。在 0.1 C 条件下经过 150 次循环后,其容量保持率达 96.16%,库仑效率保持在 97% 以上,同时在 5 C 高倍率下放电比容量仍可达 94.4 mAh/g。以 PVDF-HFP-15% LLZO 组装成的 Li|SCE|Li 对称电池,在 400 h 恒电流循环测试后仍未发生短路现象,表现出优异的稳定性。研究结果为高性能固态电池的开发提供重要支持。

参考文献

- [1] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries [J]. *Angewandte Chem Int Ed*, 2008, 47 (16): 2930-2946.
- [2] Liu X Y, Li X R, Li H X, et al. Recent progress of hybrid solid-state electrolytes for lithium batteries [J]. *Chemistry*, 2018, 24 (69): 18293-18306.
- [3] Liang J N, Luo J, Sun Q, et al. Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 21: 308-334.

- [4] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (4): 1167-1176.
- [5] Markevich E, Salitra G, Vestfrid Y, *et al.* CF₃-substituted ethylene carbonates for high-voltage/high-energy rechargeable lithium metal-LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16 (33): 43602-43616.
- [6] Zhang Z C, Tang J F, Su M H, *et al.* Design and optimization of an economically viable and highly efficient strategy for Li recycling from spent LiFePO₄ batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11 (45): 16124-16132.
- [7] 吉闫, 谢佳磊, 张佳熠, 等. F-Al 双掺杂改性 Li_{6.28-x}Al_{0.24}La₃Zr₂O_{12-x}F_x 及其性能研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44 (S2): 149-154.
- [8] Kam R L, Jun K J, Barroso-Luque L, *et al.* Crystal structures and phase stability of the Li₂S-P₂S₅ system from first principles [J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35 (21): 9111-9126.
- [9] Gautam M, Kanade S, Kale B B. Electrochemical energy storage and conversion applications of graphene oxide: A review [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37 (22): 17134-17160.
- [10] Scrosati B, Hassoun J, Sun Y K. Lithium-ion batteries. A look into the future [J]. *Energy Environmental Science*, 2011, 4 (7): 3287-3295.
- [11] 汤匀, 岳芳, 郭楷模, 等. 全固态锂电池技术发展趋势与创新能力分析 [J]. *储能科学与技术*, 2022, 11 (1): 359-369.
- [12] Fan L, Wei S, Li S, *et al.* Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8 (11): 2198-2206.
- [13] Zhao Y, Zheng K, Sun X. Addressing interfacial issues in liquid-based and solid-state batteries by atomic and molecular layer deposition [J]. *Joule*, 2018, 2 (12): 2583-2604.
- [14] 李婷, 殷聪. 锂离子电池隔膜研发现状与发展方向 [J]. *东方电气评论*, 2016, 30 (4): 7-11, 28.
- [15] Wan Z P, Lei D N, Yang W, *et al.* Low resistance-integrated all-solid-state battery achieved by Li₇La₃Zr₂O₁₂ nanowire upgrading polyethylene oxide (PEO) composite electrolyte and PEO cathode binder [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29 (1): 1-10.
- [16] Manthiram A, Yu X W, Wang S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2 (45): 294-303.
- [17] 文俊豪, 王艳霞, 朱华丽, 等. 钴酸锂包覆富锂锰基正极材料的结构及性能研究 [J]. *现代化工*, 2024, 44 (12): 104-109.
- [18] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46 (1): 21-34.
- [19] Arbi K, Lazarraga M G, Chehimi D B H, *et al.* Lithium mobility in Li_{1.2}Ti_{1.8}R_{0.2}(PO₄)₃ compounds (R = Al, Ga, Sc, In) as followed by NMR and impedance spectroscopy [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (2): 255-262.
- [20] 易永利, 于冉, 戴哲仁, 等. Li₇La₃Zr₂O₁₂-聚氧化乙烯/聚偏氟乙烯固态复合电解质的制备及全固态电池性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51 (7): 1756-1762.
- [21] Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, *et al.* Glass electrolytes with high ion conductivity and high chemical stability in the system Li-Li₂O-Li₂S-P₂S₅ [J]. *Electrochemistry*, 2013, 81 (6): 428-431.
- [22] Stramare S, Thangadurai V, Weppner W. Lithium lanthanum titanates: A review [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 34 (52): 3974-3990.
- [23] Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180 (14/16): 911-916.
- [24] Hayamizu K, Seki S, Haishi T. ⁷Li NMR diffusion studies in micrometre-space for perovskite-type Li_{0.33}La_{0.55}TiO₃ (LLTO) influenced by grain boundaries [J]. *Solid State Ion*, 2018, 326: 37-47.
- [25] Liu Y, Liu C, Zhao T, *et al.* Overcoming the trade-off between ion conduction and stability using thin composite solid electrolyte for high performance all-solid-state lithium battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 432: 141226.
- [26] Xie H, Yang C P, Fu K, *et al.* Flexible, scalable, and highly conductive garnet-polymer solid electrolyte templated by bacterial cellulose [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8 (18): 1703474.
- [27] Duan H, Yin Y X, Zeng X X, *et al.* In-situ plasticized polymer electrolyte with double-network for flexible solid-state lithium-metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 85-91.
- [28] Han L, Lehmann M L, Zhu J D, *et al.* Recent developments and challenges in hybrid solid electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2020, 8: 202-220.
- [29] Chen Y, Wen K, Chen T, *et al.* Recent progress in all-solid-state lithium batteries: The emerging strategies for advanced electrolytes and their interfaces [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 31: 401-433.
- [30] Cai J X, Liu T, Liu C W, *et al.* PVDF-HFP/LiTFSI based composite solid state electrolyte with different micromorphology of Li_{6.25}Ga_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ doping [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968: 171872. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。