

锂离子电池 PEO-LATP/LAGP 陶瓷复合电解质膜的制备与性能表征

黄乐之, 温兆银, 靳 俊, 刘 宇

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 设计并制备了 PEO-LATP/LAGP 陶瓷复合电解质. 使用 NASICON 结构的 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 或 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 作为陶瓷基体, 以 PEO 为粘结剂, 得到了均匀、厚度仅为 20 μm 的复合电解质膜. 通过电化学性能表征发现当 $w(\text{LATP/LAGP}):w(\text{PEO})=7:3$ 时, 复合电解质膜具有最高的室温电导率, 达到 0.186 mS/cm (PEO-LATP) 与 0.111 mS/cm (PEO-LAGP). 通过充放电循环实验表明, Li/复合电解质/ $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电池的首次放电容量达 170 mAh/g. 使用 PEO-LATP 复合电解质的电池在循环时有较大的容量衰减, 而使用 PEO-LAGP 复合电解质则循环性能有明显的改善, 在 10 次循环后仍保持在 150 mAh/g.

关 键 词: 锂离子电池; 复合电解质; NASICON; PEO

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

Preparation and Characterization of PEO-LATP/LAGP Ceramic Composite Electrolyte Membrane for Lithium Batteries

HUANG Le-Zhi, WEN Zhao-Yin, JIN Jun, LIU Yu

(CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A PEO-LATP/LAGP composite electrolyte for lithium batteries was designed and prepared. Uniformly composite electrolyte membrane with thickness of 20 μm was obtained by assembling $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) or $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) as ceramic substrate and PEO as binder. Highest room-temperature conductivities were achieved for the sample prepared with $w(\text{ceramics}):w(\text{PEO})=7:3$. Electrochemical analysis showed that the conductivity reached 0.186 mS/cm for PEO-LATP and 0.111 mS/cm for PEO-LAGP. Cycling performances of 170 mAh/g was obtained for the first discharge capacity of the Li/composite electrolyte/ $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cell. Sharp decrease of cycling capacity was observed for the cell using PEO-LATP membrane. The cycling performance of the PEO-LAGP based cell was greatly improved with 150 mAh/g remained after 10 cycles.

Key words: lithium battery; composite electrolyte; NASICON; PEO

锂离子电池具有能量密度高、放电电压高、环境友好等特点, 广泛地应用于小型便携设备^[1]. 但在大型设备中, 如储能电站、电动汽车等领域, 锂离子电池的大规模应用还未见报道. 其中关键问题在

于安全性^[2]. 商业锂离子电池所使用的 LiPF_6 电解质必须溶解在有机溶剂中才能使用, 而有机物在高温下容易发生燃烧, 并且存在泄漏的隐患.

全固态锂离子电池电解质是解决现有锂离子电

收稿日期: 2011-03-28; 收到修改稿日期: 2011-05-16

基金项目: 国家 973 计划项目(2007CB209700); 国家自然科学基金重点项目(50973127)

973 Program (2007CB209700); National Natural Science Foundation of China(50973127)

作者简介: 黄乐之(1983-), 男, 博士研究生. E-mail: huanglezhi6800@hotmail.com

通讯作者: 温兆银, 研究员. E-mail: zywen@mail.sic.ac.cn

池安全问题的途径之一. 由于其成分是无机化合物, 固态电解质的熔点往往在 1000°C 以上, 不会发生燃烧, 在高温下具有良好的安全性^[3-5]. 而固态电解质的机械强度较高, 能够很好地阻碍锂负极的枝晶穿透, 从而避免短路的发生. NASICON(Sodium Solid Ionic Conductor)结构的固态电解质具有较高的室温锂离子电导率与稳定性, 引起了研究者的广泛关注^[4-5]. 本课题组的前期工作主要集中在 NASICON 结构玻璃-陶瓷态 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 与 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 的制备及性能表征^[6-9], 发现 LATP 与 LAGP 具有较好的电化学性能, 但存在明显的缺点: 首先块体材料无法直接应用于锂离子电池之中, 而 LATP/LAGP 难于制成致密、均匀的电解质膜; 另一方面, 由于 LATP/LAGP 是固体材料, 与电极材料之间的接触润湿性较差, 从而阻碍了锂离子的传输, 从而导致电池性能的下降.

另一类锂离子电池电解质是聚合物锂离子导体, 研究者发现在 PEO(polyethylene oxide, 聚氧化乙烯) 中添入锂盐之后, 通过流延的方法能够制成锂离子电池电解质膜^[10-13]. 该电解质膜在高温下($70\sim 80^{\circ}\text{C}$) 具有较高的电导率, 与电极能够较好地润湿. 但该电解质在室温下的电导率要比高温下低 2 到 3 个数量级^[14].

基于以上两种锂离子电解质的特性, 本工作设计制备了一种 PEO-陶瓷复合电解质, 并测试了其电化学性能.

1 实验

1.1 复合电解质膜的制备

LATP 和 LAGP 陶瓷粉体均由固相反应法制备, 原料为 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 或 GeO_2 与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 按照 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 的化学计量比称取原料, 通过球磨混合均匀, 然后在 400°C 保温 2 h 进行热分解, 再继续加热至 800°C 保温 10 h 后随炉降温, 得到最终产物. 按照质量比

为 8:1:1 称取正极材料 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、乙炔黑、PVDF(polyvinylidene fluoride, 聚偏氟乙烯), 再与 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone, 氮-甲基-2-吡咯烷酮) 通过球磨混合均匀, 然后将所得到的浆料涂布在铝箔上制得正极膜.

复合电解质膜的制备流程如下: 将 3.2 g 的 PEO(分子量 600000) 与 1.16 g 的 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 溶于乙腈, 等其充分溶解后按照不同的陶瓷-PEO 质量配比加入 LATP 或 LAGP 陶瓷粉体, 然后搅拌均匀. 将所得到的浆料滴在正极膜上, 然后在另一面覆盖上金属锂负极, 待乙腈挥发后得到电池. 流程图如图 1 所示.

1.2 表征

采用 Rigaku RINT-2000X 射线衍射仪(XRD)分析材料的物相, 用 Hitachi S-3400 扫描电子显微镜(SEM)表征形貌. 在 $25\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的范围内使用 Autolab PGSTAT302N 电化学工作站对电解质膜进行交流阻抗谱(AC impedance)、直流极化(Linear polarization)与循环伏安(Cyclic Voltammetry)测试. 使用 LAND CT2001A 电化学充放电仪对电池进行充放电测试.

2 结果与讨论

2.1 物相与形貌分析

对所制得的 LATP 和 LAGP 陶瓷粉体进行了 XRD 物相分析, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 产物 LATP 含有微量 AlPO_4 杂相, 而 LAGP 为纯相. 由于固相法制备过程中要经过球磨混合、高温成相等步骤, 锂在高温下容易产生挥发, 所以固相法制备的 LATP 往往存在一定 AlPO_4 杂相^[15].

图 3 为所制得的电池断面 SEM 照片, 从电解质层可以看出明显的陶瓷颗粒, 其粒径在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下. 滴在正极膜上的电解质浆料可以通过滴管调控, 所以制得的电解质膜厚度较薄. 整个 PEO-陶瓷复合电解质层的厚度在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 而普通烧结的

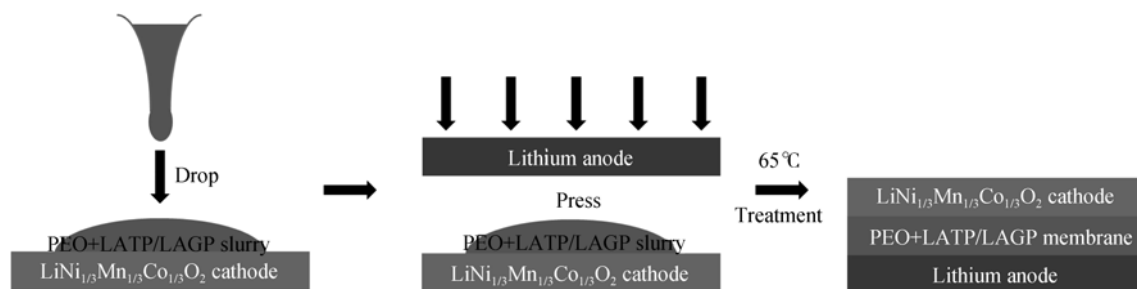


图 1 使用 PEO-陶瓷复合电解质的电池制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the assembling of PEO-ceramic composite cell

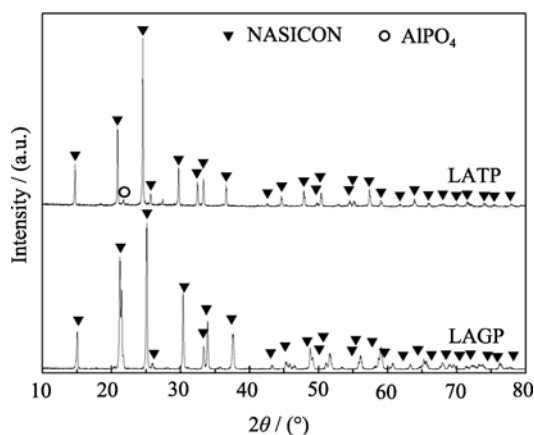


图2 LATP 和 LAGP 陶瓷粉体 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of LATP and LAGP powders

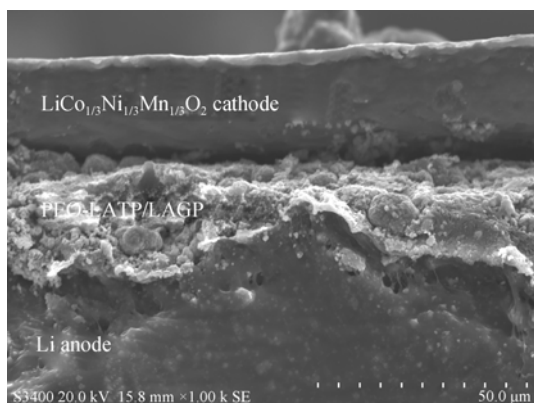


图3 使用复合电解质的电池断面形貌

Fig. 3 Cross-section morphology of the cell using composite electrolyte

LATP/LAGP 陶瓷片厚度在 1 mm 以上, 使用该方法制备的复合电解质厚度较薄, 能够有效减小电池内阻, 提高电池的能量密度。

2.2 电导率与直流极化

将电解质浆料在聚四氟乙烯托盘上流延, 待溶剂挥发完后得到单层复合电解质膜. 对所制得的复合电解质膜进行电化学阻抗谱表征, 两面使用不锈钢为阻塞电极. 首先测试电池在 80℃ 下保温 3 h, 使 PEO 充分地熔化并粘附在电极上, 然后自然冷却至室温(25℃)再进行测试, 其结果如图 4 所示. 在图 4 中可以看出, 复合电解质在室温下的电导率基本上在 10^{-5} S/cm 数量级以上, 相对于 PEO 电解质有所提高 (10^{-6} S/cm), 但低于纯陶瓷电解质 ($10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm)^[9,12]. 电导率最高的配比为 $w(\text{LATP/LAGP}):w(\text{PEO})=7:3$, 其电导率分别为 0.186 mS/cm 与 0.111 mS/cm.

图 5 为复合电解质的直流极化曲线, 通过该曲线可以计算得出复合电解质的电子电导, 从而计算离子电导占总电导的比例. 从图中可以看出, 在直

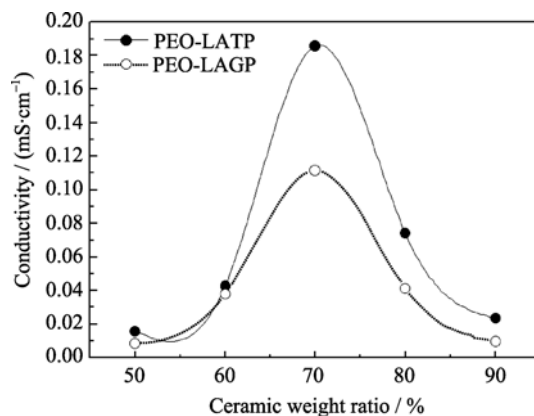


图4 PEO-LATP/LAGP 复合电解质的室温电导率随 PEO 与 LATP/LAGP 不同质量配比的变化

Fig. 4 Weight ratio of PEO to LATP/LAGP impact on room temperature conductivity of PEO-ceramic composite electrolyte

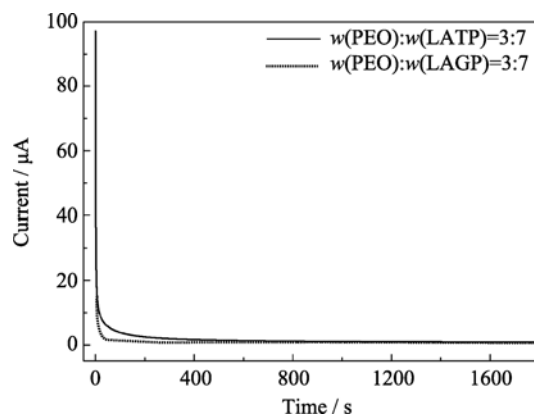


图5 PEO-LATP/LAGP 复合电解质的直流极化曲线

Fig. 5 Linear polarization curves of PEO-ceramic composite electrolyte

流接通时, 电流强度随着时间的增加而急剧下降, 但下降到一定程度后开始趋于平稳. 从平稳的直流电流强度可以计算出复合电解质的电子电导为 $1.66 \mu\text{S/cm}$, 其离子电导占总电导分别为 99.11% (PEO-LATP) 与 98.51% (PEO-LAGP). PEO 电解质的离子电导占总电导约 70%~80%, 而纯陶瓷电解质为 99% 以上. 该结果表明复合电解质比较符合纯陶瓷电解质的特性, 为较纯的离子导体.

2.3 循环伏安曲线与充放电性能

图 6 为使用复合电解质的电池的循环伏安曲线, 电压范围从 -5~5 V. 从图中看出, 使用 PEO-LATP 为电解质的电池在扫描范围内出现多个氧化还原峰, 说明该电解质除了 Li^+ 的嵌入、脱嵌外, 还会与电极发生多个副反应. 这是 LATP 中的 Ti^{4+} 有较高的氧化性, 会把负极中的金属锂氧化成 Li^+ . 而 LAGP 中的 Ge^{4+} 非常稳定, 不会与金属锂负极发生反应. 所以在图 6 中, 使用 PEO-LAGP 复合电解质的电池只

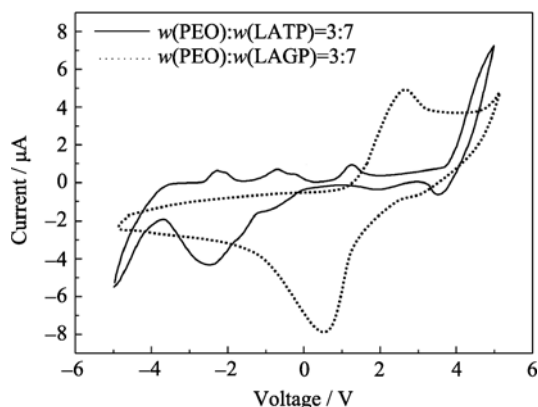


图 6 使用 PEO-LATP/LAGP 复合电解质的电池的循环伏安曲线

Fig. 6 CV curve of the cell using PEO-ceramic electrolyte

有 Li^+ 的嵌入、脱嵌峰。

将使用复合电解质的电池进行充放电实验, 设置充放电电压区间在 2.5~4.5 V, 其首次充放电曲线如图 7(a)所示。由于负极使用的金属锂大大过量, 所以容量以正极膜中活性物质的质量来计算。从图中可以看出, 电池的首次放电容量分别为 178.8 mAh/g(PEO-LATP)与 170.4 mAh/g(PEO-LAGP), 基本上达到了三元体系正极材料的理论容量。但是

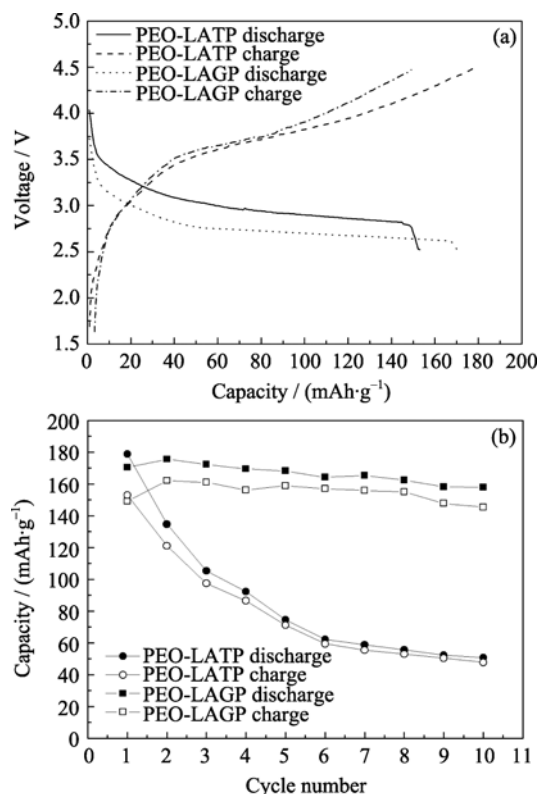


图 7 使用 PEO-LATP/LAGP 复合电解质的电池的充放电循环性能

Fig. 7 Cycling performance of the cell using PEO-ceramic electrolyte

(a) First cycling curve; (b) Cycling capacity curve

如图 7(b)所示, 随着充放电的进行, PEO-LATP 电池的容量衰减非常迅速, 10 次循环后容量仅为 55 mAh/g 左右, 这仍然是由于 LATP 中的 Ti^{4+} 与负极金属锂发生了反应而造成容量的大幅度衰减。而 PEO-LAGP 电池的容量保持较为稳定, 10 次循环后仍然保持在 150 mAh/g, 具有良好的循环稳定性。

3 结论

通过 NASICON 结构锂离子电解质 LATP/LAGP 与聚合物电解质 PEO 的复合, 得到了均匀且厚度较小的复合电解质膜, 通过性能表征发现其室温电导率在 0.186 mS/cm (PEO-LATP)与 0.111 mS/cm (PEO-LAGP), 充放电循环表明使用 PEO-LAGP 复合电解质的电池具有较好的循环稳定性, 10 次循环后其容量仍保持在 150 mAh/g, 具有良好的循环稳定性。

参考文献:

- [1] 郭炳坤, 徐 徽, 王先友, 等. 锂离子电池. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 1-3.
- [2] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(3): 587-603.
- [3] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: status, prospects and future. *J. Power Sources*, 2010, **195**(9): 2419-2430.
- [4] Anantharamulu N, Koteswara Rao K, Rambabu G, et al. A wide-range review of nasicon type materials. *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**(9): 2821-2837.
- [5] 朱永明, 任雪峰, 李 宁. 无机固态锂离子电解质的研究进展. 化学通报, 2010(12): 1073-1079.
- [6] Xu X, Wen Z, Gu Z, et al. Lithium ion conductive glass-ceramics in the system $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0-1.0$). *Solid State Ionics*, 2004, **171**(3/4): 207-213.
- [7] Xu X, Wen Z, Gu Z, et al. Preparation of nanostructured $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics by a citrate process. *Chem. Lett.*, 2005, **34**(4): 512-513.
- [8] Xu X, Wen Z, Yang X, et al. High lithium ion conductivity glass-ceramics in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ from nanoscaled glassy powders by mechanical milling. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(26-32): 2611-2615.
- [9] Xu X, Wen Z, Wu J, et al. Preparation and electrical properties of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics by the citric acid-assisted Sol-Gel method. *Solid State Ionics*, 2007, **178**(1/2): 29-34.
- [10] Choi B. Optical microscopy study on the crystallization in PEO-salt polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 2004, **168**(1/2): 123-129.
- [11] 何元锦, 艾娇艳, 肖舜通. 聚合物电解质的研究进展. 塑料科技, 2009, **37**(12): 88-92.
- [12] Quartarone E, Mustarelli P, Magistris A. PEO-based composite polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 1998, **110**(1/2): 1-14.
- [13] Armand M. Polymer solid electrolytes: an overview. *Solid State Ionics*, 1983, **9-10**(12): 745-754.
- [14] Stoeva Z, Martin-Litas I, Staunton E, et al. Ionic conductivity in the crystalline polymer electrolytes $\text{PEO}_6\text{-LiXF}_6$, X = P, As, Sb. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(15): 4619-4626.
- [15] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, et al. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**(4): 1023-1027.