

聚合物复合固体电解质材料研究进展

彭翔, 黄楷, 孙志杰, 向勇, 张晓琨

(电子科技大学材料与能源学院, 四川 成都 611731)

摘要: 固体电解质是发展高安全、高能量密度全固态锂电池的重要材料基础。由聚合物相与无机相复合形成的聚合物复合固体电解质, 兼具聚合物轻质、柔性, 以及无机材料高强度、高稳定性等优势, 是最具应用潜力的固体电解质材料。目前, 制约聚合物复合固体电解质实际应用的主要瓶颈问题为其室温离子电导率较低。综述了目前关于聚合物复合固体电解质离子传导机制的科学认识以及提升其离子电导率的方法, 分析了先进表征工具在揭示聚合物复合固体电解质离子传导机制方面的应用潜力, 并展望了聚合物复合固体电解质未来的发展方向和工作重点。

关键词: 聚合物复合固体电解质; 离子电导率; 聚合物-陶瓷杂化界面; 离子传导机制; 先进表征方法

中图分类号: TM912; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)03-0191-09

Progress on the Composite Solid Polymer Electrolytes

PENG Xiang, HUANG Kai, SUN Zhijie, XIANG Yong, ZHANG Xiaokun

(School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract: Solid-state electrolytes are the materials basis for the development of all-solid-state lithium batteries with excellent safety and high energy density. Composite solid polymer electrolytes, comprised of polymer matrix and inorganic fillers, hold the greatest promising among all solid-state electrolytes, thanks to the light weight and flexibility of polymer matrix and the good mechanical strength and high stability of inorganic fillers. However, the low ionic conductivity at room temperature impedes the practical application of composite solid polymer electrolytes. This paper reviews the fundamentals and promotion strategies of the ionic conduction in composite solid polymer electrolytes. The potential role for advanced characterization tools in further investigating the mechanism of ionic conduction is emphasized. The future trends and key points of the development of composite solid polymer electrolytes are also proposed.

Key words: composite solid polymer electrolytes; ionic conductivity; polymer-ceramic hybrid interface; ionic conduction mechanism; advanced characterization method

1 前言

锂离子电池自 20 世纪 90 年代问世以来迅猛发展, 现已成为最重要的能源存储器件之一, 尤其是在消费电子产品领域得到了广泛应用^[1]。在全球能源结构调整以应对能源与环境危机的大背景下, 电动车、大规模储能设备等新兴应用场景对锂离子电池的能量密度和安全性提出了更高的要求^[2, 3]。使用锂金属负极和高电压正极

材料, 是提升锂离子电池能量密度的有效途径^[4]。然而, 常规锂离子电池使用的液态电解质化学性质不稳定, 不适应高电压储能体系^[5]。此外, 液态电解质易挥发、易燃、易爆^[6, 7], 且无法抑制锂金属负极表面枝晶生长^[8, 9], 导致其存在一系列安全隐患, 限制了其在高能量密度锂离子电池中的进一步推广应用。近年来快速发展的固体电解质, 具有优良的化学和电化学稳定性以及力学性能, 既能够匹配高电压正极材料, 又能够有效抑制锂金属负极表面枝晶生长, 同时不存在漏液、易燃易爆等问题^[10-12]。使用固体电解质代替液态电解质, 是发展下一代高安全、高能量密度锂离子电池的关键^[13]。

固体电解质可以分为 3 大类: 无机固体电解质、聚合物固体电解质、有机-无机复合固体电解质。理想的固体电解质必须满足以下 3 个条件: 一是较高的室温离子电导率($>10^{-3}$ S/cm), 二是优异的机械性能, 三是与正/

收稿日期: 2019-12-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21905040); 中国博士后科学基金资助项目(2018M643444)

第一作者: 彭翔, 男, 1989 年生, 助理研究员

通讯作者: 张晓琨, 男, 1988 年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: zxk@uestc.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201912026

负极材料良好的界面兼容性^[14, 15]。无机固体电解质, 例如磷酸钛铝锂 ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, LATP)、锂镧锆氧 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) 等, 均具有优异的化学稳定性、力学强度以及较高的室温离子电导率 ($\sim 10^{-3}$ S/cm)^[16, 17]。尤其是硫化物固体电解质, 已实现高达 10^{-2} S/cm 的室温离子电导率, 与目前商用液态电解质的离子电导率水平相当^[18]。但是, 无机固体电解质与电极材料的固-固界面较难形成良好的物理接触, 过大的界面阻抗是一项长期难以克服的技术挑战^[19, 20]。聚合物固体电解质具有轻质、柔性等特点, 且易与电极材料形成良好的界面接触^[21, 22]。但是, 聚合物固体电解质的电化学窗口相对较窄、力学强度较低和室温离子电导率相对较低 ($10^{-8} \sim 10^{-5}$ S/cm), 限制了其应用可行性^[23, 24]。采用有机-无机杂化的方式, 由无机固体电解质与聚合物固体电解质复合形成的聚合物复合固体电解质, 结合了无机固体电解质和聚合物固体电解质的优势, 兼具无机物的高强度、高稳定性和聚合物的轻质、柔性^[25, 26]。此外, 复合界面处的有机-无机杂化作用可为提升聚合物复合固体电解质的离子电导率提供新途径。

锂离子在聚合物复合固体电解质中可能存在 3 种传导途径, 分别是有机相传导、无机相传导以及有机-无机复合界面处传导。在有机相中, 锂离子主要依赖非结晶区域内有机链段的移动实现“跳跃迁移”。这种离子传输机制的活化能相对较高、离子电导率相对较低^[27, 28]。无机相的离子传导通过晶体或玻璃中的离子扩散实现, 其具有相对较低的活化能、较快的离子传输速率, 典型无机相的离子电导率可达 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ S/cm^[29, 30]。研究人员观察到有机-无机复合界面处存在特异的离子传导增强现象, 并推测其相关机理^[31]。首先, 复合界面处无机相表面的悬挂键可能通过“锚定效应”阻碍聚合物链段的重排, 在界面处形成高离子传导性的非晶区域; 其次, 无机相表面的悬挂键可能通过路易斯酸碱作用促进锂盐解离、捕获阴离子, 提升界面处可自由移动锂离子的浓度。据报道, 有机-无机复合界面的离子电导率可高达 10^{-2} S/cm^[32]。

目前, 聚合物复合固体电解质的离子电导率 ($\sim 10^{-4}$ S/cm) 距离实际应用需求 ($> 10^{-3}$ S/cm) 还相差约一个数量级, 其进一步提升有赖于对其内部离子传导机制的深刻理解。然而, 目前关于聚合物复合固体电解质中离子传导机制的科学解释, 尤其是有机-无机复合界面对离子传导的作用, 大多是基于实验现象进行演绎分析得出的经验结论, 缺少直接实验观测的证据, 尚存很多争议。例如, 研究人员推测在聚合物复合固体电解质中, 锂离子主要沿着有机-无机复合界面传导^[33], 但也有研究人员通过核磁共振研究得出锂离子更倾向于通过无机相传导而非沿着

复合界面传导的结论^[34]。本文较为全面地总结了目前关于聚合物复合固体电解质离子传导机制的科学认识以及提升其离子电导率的方法, 分析了先进表征工具在揭示聚合物复合固体电解质离子传导机制方面的应用潜力, 并展望了聚合物复合固体电解质未来的发展方向和工作重点。

2 聚合物复合固体电解质的离子传导

2.1 聚合物相

聚合物复合固体电解质的聚合物相包括聚合物基体和锂盐。聚合物基体对于聚合物复合固体电解质的离子传导性能、力学特性、化学稳定性等起关键作用。目前, 已被广泛研究的聚合物基体包括聚环氧乙烷 (PEO)、聚丙烯腈 (PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 等, 其链段分子结构如图 1 所示^[35], 链段结构中包含极性基团是其共性结构特征。

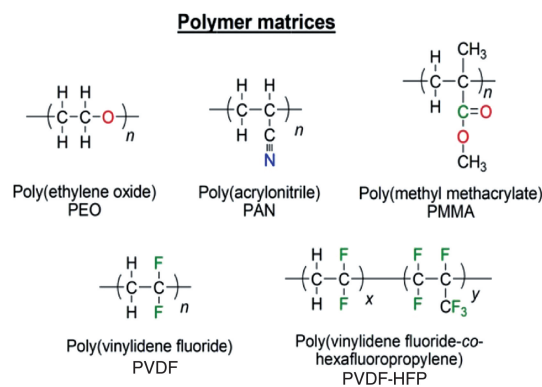
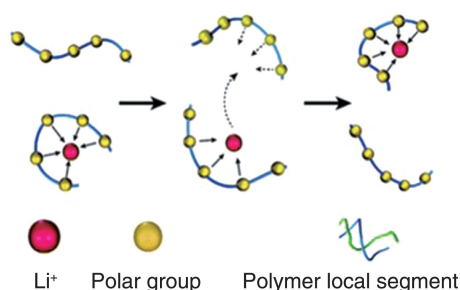


图 1 聚合物基体的链段分子结构^[35]

Fig. 1 Chain segment molecular structures of polymer matrices^[35]

锂盐在聚合物基体中解离为锂离子与阴离子, 聚合物链段上的极性基团与锂盐相互作用形成动态键, 锂离子通过在各极性基团间的“跳跃”实现电荷传输 (图 2)^[36]。以研究和应用最为广泛的 PEO 体系为例, 锂盐解离后产生的锂离子与 PEO 基体中的电子给体氧原子相络合, 在电场作用下, 这些锂离子从一个配位点迁移到另一个配位点^[36-38]。锂离子的“跳跃”依赖于聚合物链段的运动。PEO 基体在室温下为半结晶状态, 结晶区域内聚合物链段的运动严重受限, 因此离子传导主要发生在 PEO 基体的非结晶区域。PEO 基体的锂离子传导性能在很大程度上取决于其溶解锂盐的能力以及非结晶区域所占的比例。可通过将 PEO 与其它聚合物进行共混^[39]、共聚^[40]或交联^[41]以降低其交联网络的结晶度, 提升其锂离子传导性能。此外, 向 PEO 基体中混入无机相 (SiO_2 ^[42]、LATP^[43] 和 LLZO^[44, 45] 等), 也可有效降低其结晶度, 从而提升其锂离子电导率。

图2 聚合物基体中锂离子在链段间的迁移^[36]Fig. 2 Migration of lithium ions between segments in polymer matrix^[36]

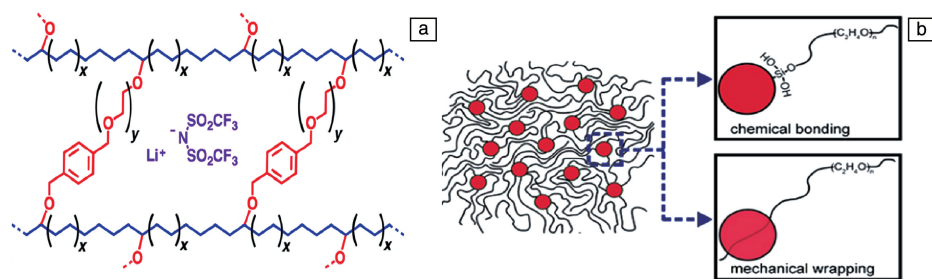
PAN 分子中的氮原子可提供孤对电子, 与锂离子发生络合作用。由于氮原子的电负性相对氧原子较弱, PAN 基体与锂离子间的相互作用相对 PEO 基体与锂离子间的相互作用较弱, 因此 PAN 基体往往可获得更高的锂离子迁移数^[46]。最近有研究表明, 与 PAN 中的含氮基团相比, 残留的二甲基甲酰胺(DMF)分子与锂离子有很强的协同作用, 锂离子倾向于与 DMF 的羰基相互作用, 因此, 残留溶剂在锂离子传输中似乎起着更为重要的作用^[47]。由于 PAN 链段上的强极性基团—CN 与金属锂负极相容性较差, 导致该体系电解质与金属锂负极接触时界面处会产生严重的钝化现象。此外, PAN 基体的力学特性较差, 成膜后脆性较大。研究表明, 通过 PAN 与 PMMA 共混^[48], 或向 PAN 基体中引入 LLZO^[49]、LLTO^[50] 或 ZrO_2 ^[51] 等无机纳米颗粒, 可显著改善 PAN 基体的锂离子电导率与机械性能。

PMMA 链段中的—COO—基团可提供孤对电子与锂离子键合, 促进锂盐解离, 并为锂离子在聚合物链段间的运动提供键合位点^[52]。PMMA 基体同样存在力学特性差、离子电导率低的问题, 可通过向 PMMA 基体中引入无机

物纳米颗粒(TiO_2 ^[53]、 SiO_2 ^[54])或将 TiO_2 纳米晶分散在 PMMA 与 PVDF 共混基体中^[55]等方式予以改善。

PVDF 链段上含有强极性基团— $\text{CH}_2\text{—CF}_2$ —, 由于氟原子电负性很强, 会使得 PVDF 链段的单体单元中形成垂直于链长方向的偶极矩, 从而有利于促进锂盐解离, 提升 PVDF 基体中锂离子的浓度^[56]。然而, PVDF 具有对称、规整的分子结构, 易形成高度结晶的结构, 不利于锂离子的传导。可通过采用 PVDF 和六氟丙烯共聚物(HFP)的共聚物 PVDF-HFP 作为聚合物基体, 来获得结晶程度较低的聚合物基体^[57]。通过 PVDF-HFP 与聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)的共混, 可进一步提升 PVDF 基体的离子电导率、热稳定性和力学特性^[58]。向聚合物基体中引入无机物纳米颗粒, 通过降低结晶度以提高其锂离子电导率的策略, 对于 PVDF 体系同样有效^[59, 60]。

综上, PEO、PAN、PMMA 和 PVDF 等聚合物基体, 通过与其他聚合物共混、共聚, 或引入无机物填料的方式, 均可有效改善其离子电导率、力学特性和稳定性。在未来的研究工作中, 应当重点关注通过多种聚合物的交联、以及聚合物基体在无机纳米颗粒表面的原位聚合等方式, 更加精细地调控聚合物基体的微观结构, 综合优化聚合物相的离子传输性能、力学特性和化学/电化学/热稳定性。例如, Archer 等^[41]报道了一种交联的聚乙烯/聚环氧乙烷聚合物电解质(图 3a), 其具有高的离子电导率($>1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 25°C)和优异的抗锂枝晶生长性能。Cui 等^[42]介绍了一种通过在陶瓷填料粒子表面原位聚合进行聚合物微观调控的方法, 单分散直径为 12 nm 的 SiO_2 纳米球与 PEO 链之间通过原位水解产生了更强的化学/机械相互作用, 显著抑制了 PEO 链段的结晶, 从而提升了该体系的离子电导率($4.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 30°C)(图 3b)。

图3 聚合物基体微观结构调控: (a) 多种聚合物交联反应^[41], (b) 纳米颗粒表面的原位聚合反应^[42]Fig. 3 Microstructure control of polymer matrix: (a) cross-linking reaction of various polymers^[41], (b) *in-situ* polymerization reaction on the surface of nanoparticles^[42]

2.2 无机相

聚合物复合固体电解质中的无机相, 一般以微纳尺度颗粒的形式分散在聚合物基体中。按照是否能够传导离子, 这些无机填料可分为惰性填料和活性填料。代表

性的惰性填料有 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 等, 它们主要通过“锚定效应”阻碍聚合物链段的重排结晶, 提高聚合物链段的可移动性, 进而增强其离子传输性能。活性填料主要是各类无机固体电解质材料, 除了通过提高聚

合物相的无序度来增强离子传导性能外,其本身也可在复合体系内提供高电导率的离子传输通道。因此,下文主要围绕在提高聚合物复合固体电解质离子电导率方面更具潜力的无机固体电解质活性填料展开讨论。

无机固体电解质材料主要分为氧化物和硫化物,常见的氧化物固体电解质包括钙钛矿、钠超离子导体(NASICON)和石榴石等类型,其晶体结构如图4所示^[61]。钙钛矿结构可表示为通式 ABO_3 ,典型的钙钛矿型 $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO)固态电解质可通过锂原子替位掺杂、调控晶体中空位缺陷浓度等手段获得较高的锂离子电导率。目前,LLTO在室温下的离子电导率可达 10^{-3} S/cm^[62]。然而,LLTO中的 Ti^{4+} 与金属锂负极接触时可能被还原为 Ti^{3+} ,导致其在高能量密度锂电池中的应用可行性不佳^[63]。NASICON型固态电解质LATP在室温下表现出 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm的离子电导率,同时还具有电化学窗口宽、不易与水反应等优点^[64]。但是LATP分子中同样含有 Ti^{4+} ,导致其与金属锂负极接触时不稳定^[65]。石榴石型固体电解质的通式为 $A_3B_2(XO_4)_3$,典型的石榴石型LLZO固体电解质具有离子电导率高、电化学窗口宽和对锂稳定性好等优点^[66]。通过对LLZO进行异价离子掺杂,在晶格中引入更多锂离子空位,可将其室温离子电导率提升至 $\sim 10^{-3}$ S/cm^[67, 68]。硫化物固体电解质由氧化物固体电解质衍生而来,其中氧元素被电负性更弱且离子半径更大的硫元素所代替,减弱了晶格势场对锂离子的束缚,同时增大了离子传输通道的尺寸,从而实现了更高的离子电导率。如Muramatsu等^[69]开发的 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)固体电解质在室温下表现出高达 1.2×10^{-2} S/cm的离子电导率^[18],可与有机液态电解质离子电导率相媲美。但硫

化物固体电解质的电化学窗口相对较窄,对水、氧极为敏感,且制备条件相对苛刻。

除了材料的本征离子电导率外,无机相的几何结构对聚合物复合固体电解质的离子传导性能也有显著的影响。一般情况下,将微纳尺度的无机相分散到聚合物基体中(图5a)^[45],由于高离子电导率的无机相被聚合物基体所分散,使得聚合物复合固体电解质的锂离子传输通道受限于低离子电导率的聚合物相。因此,在聚合物复合固体电解质中构筑相互连通的无机相结构,有助于提升其离子电导率。Fu等^[70]将LLZO纳米线和PEO基体进行复合(图5b),通过无机相纳米线结构延长了快速离子连续传输通道,显著提升了该复合体系的离子电导率,制备的复合电解质薄膜在室温下的离子电导率高达 2.5×10^{-4} S/cm。Zhai等^[43, 71]通过冰晶诱导LATP纳米颗粒团聚,形成了垂直规则排布的无机相结构(图5c)。但是,该无机相结构内部LATP颗粒松散堆积,纳米颗粒间的界面阻抗过大,导致基于该无机相结构的聚合物复合固体电解质在室温下的离子电导率仅为 0.52×10^{-4} S/cm。Hu等^[72]通过纤维素模板法构筑了具有三维连续网络结构的LLZO无机相(图5d),基于该无机相结构的复合固体电解质的室温离子电导率达到了 1.12×10^{-4} S/cm。通过优化设计无机相的几何结构,并找到有效的工艺方法实现无机相结构的可控制备,可有效提升聚合物复合固体电解质的离子电导率。

2.3 有机-无机复合界面

大量研究结果表明,聚合物相与无机相复合界面处可能存在锂离子快速传输通道^[31]。Liu等^[32]通过设计无机相结构形成连续的有机-无机复合界面,证实了复合界面处高电导率离子传输通道的存在,且其离子电导率可高达 10^{-2} S/cm(图6a)。复合界面处的化学改性也可显著提升其离子传输性能。Zhang等^[73]利用路易斯(Lewis)强酸 AlF_3 修饰阳极氧化铝无机纳米孔道表面,调控其与PEO基体的相互作用,显著提升了界面处聚合物链段局部结构的无序度,使得该复合固体电解质在室温下的离子电导率提升至 5.82×10^{-4} S/cm(图6b)。Sakamoto等^[74]详细分析了影响LLZO与PEO-双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)复合界面处离子传输特性的因素,指出LLZO无机相表面的杂质以及PEO-LiTFSI与LLZO之间的离子浓度梯度是离子传输过程的主要限制因素。目前,对有关聚合物复合固体电解质有机-无机杂化界面处界面化学的详细机制尚缺乏系统性的认识,对该详细机制的探究应是未来研究中值得关注的重点问题。

3 先进表征方法

聚合物复合固体电解质中的离子传导过程,是一个涉

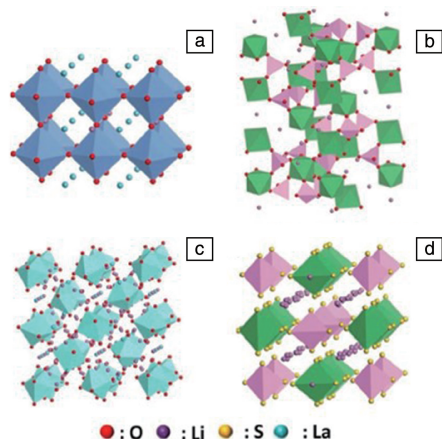


图4 固体电解质的晶体结构示意图^[61]: (a) 钙钛矿型, (b) 钠超离子导体型, (c) 石榴石型; (d) 硫化物

Fig. 4 Schematic diagram of crystal structure of solid electrolyte^[61]: (a) perovskite type, (b) NASICON type, (c) garnet type; (d) sulfide

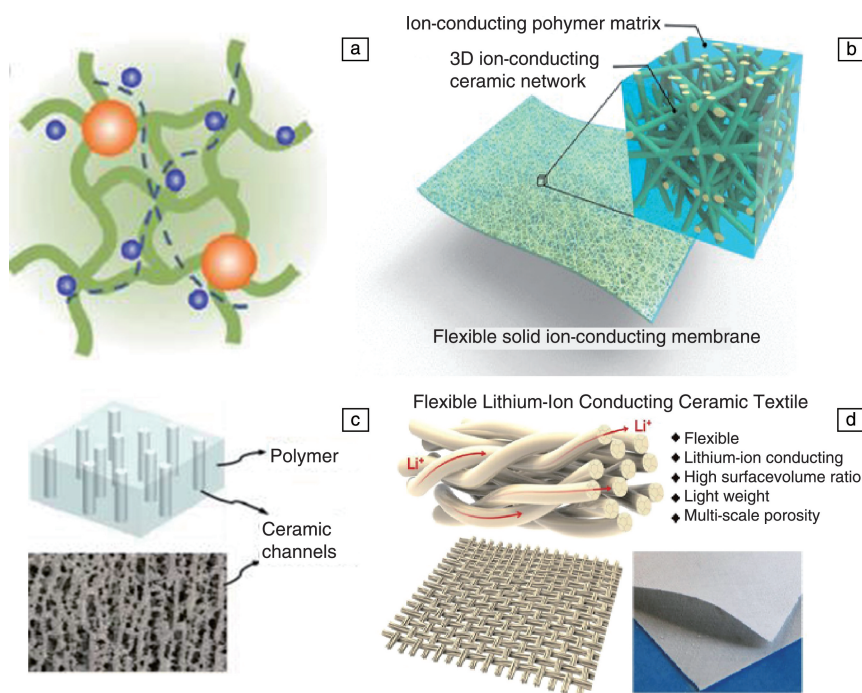


图5 无机颗粒分散在聚合物基体的示意图(a)^[45], 纳米线连续结构的LLZO无机相示意图(b)^[70], 垂直定向排列结构的LATP无机相示意图(c)^[71], 三维连续网络结构的LLZO无机相示意图(d)^[72]

Fig. 5 The schematic diagram of inorganic particles dispersed in polymer matrix (a)^[45], LLZO nanowires with continuous structure (b)^[70], vertically-aligned LATP particles with vertically aligned structure(c)^[71], LLZO textile with three dimensional structure (d)^[72]

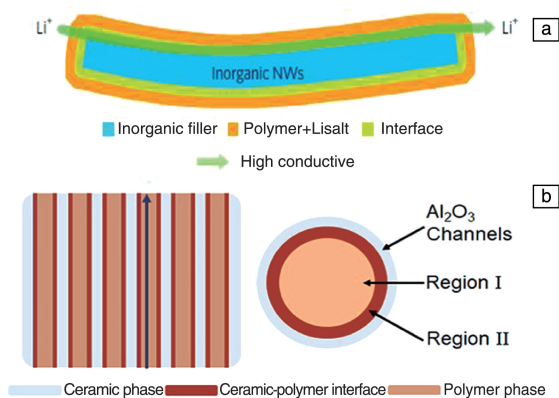


图6 连续的有机-无机快离子传导界面示意图(a)^[32], 阳极氧化铝无机纳米孔道与聚合物复合界面示意图(b)^[73]

Fig. 6 Schematic diagram of continuous organic-inorganic interface as expressway for lithium-ion conduction (a)^[32], schematic diagram of the composite interface between nanochannels of anodic aluminum oxide and polymer (b)^[73]

及多相介质和异质界面的复杂过程。准确而清晰地揭示多相介质中和异质界面处的微观结构特征、锂离子浓度分布以及锂离子传输路径等信息, 是深刻认识聚合物复合固体电解质离子传导机制的基础^[75]。这些信息的获取, 必须依赖于面向固体电解质研究的先进表征手段和

工具的发展和应用。

3.1 基于同步辐射光源的X射线分析技术

近年来, 基于同步辐射光源的X射线分析技术得到了长足的发展, 并在锂离子电池领域得到广泛应用。相比于实验室级光源, 基于同步辐射光源的X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术可提供更快的分析速度以及更好的信噪比, 尤其适用于样品的原位XRD分析。Zhang等^[76]通过原位XRD技术揭示了纳米颗粒LiFePO₄在不同充放电倍率下的相结构演化过程(图7a)。X射线吸收谱分为X射线吸收近边结构谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)和扩展X射线吸收精细结构谱(X-ray absorption fine structure, EXAFS)。XANES可用于表征原子价态信息和配位环境, 而EXAFS可用于获取原子间距及周围配位结构等信息, 因此, 相比于XANES, EXAFS尤其适用于长程无序的非晶态固体材料的结构解析。Latham等^[77]利用EXAFS技术表征PEO聚合物固体电解质中锂离子的键合结构, 并揭示了锂离子与PEO短链之间是独立的连接方式, 而不是传统认为的桥连方式。基于同步辐射光源的X射线成像技术可对样品实现原位、无损、高分辨、三维和动态成像。研究人员已通过同步辐射X射线透射显微成像以及断层扫描等方式, 成功观测了全固态锂电池中电极的三维形貌以及其在充放电循

环过程中的结构演化过程(图 7b)^[78]。利用基于同步辐射光源的 X 射线分析技术,有望深刻揭示聚合物复合固

体电解质中锂盐的解离过程、锂离子与聚合物链段之间的键合行为以及复合界面处的结构演化。

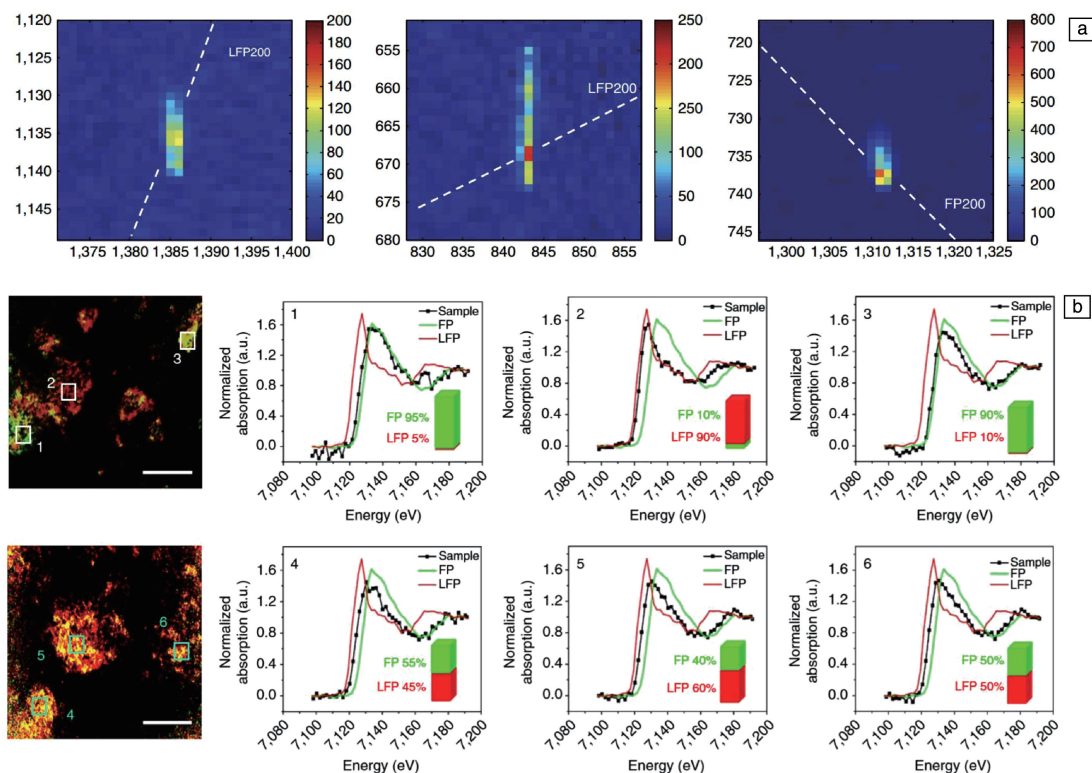


图 7 原位 X 射线衍射技术分析 LiFePO₄ 纳米颗粒在不同充放电倍率下的二维衍射谱(a)^[76], X 射线全场成像照片结合 X 射线吸收近边结构图谱分析 LiFePO₄ 正极材料在不同充电状态下的相组成(b)^[78]

Fig. 7 2D diffraction patterns of the LiFePO₄ analysed by *in-situ* X-ray diffraction at different charge-discharge rates (a)^[76], Phase composition of LiFePO₄ analysed by XANES and full-field nonscanning at different states of charge(b)^[78]

3.2 中子深度剖析技术

Li, Be, B 等轻质元素俘获热中子后发生反应, 发射具有特定动能的离子。中子深度剖析(neutron depth profiling, NDP)技术通过分析上述出射离子的动能, 对轻质元素进行定量检测和位置标定。以锂元素为例,⁶Li 俘获中子后反应生成具有特定能量的⁴He 和³H。由于对锂离子的高灵敏度和高空间分辨特性, NDP 近年来被应用于固态锂电池领域, 用来揭示锂离子的浓度分布和迁移过程。Hu 等^[79]成功采用原位 NDP 技术分析了 LLZO 与金属锂负极界面在锂沉积/剥落过程中锂的形态变化(图 8a), 并以此为基础建立了锂对称电池的短路机理模型。Notten 等^[80]采用原位 NDP 技术成功监测出锂离子在固态薄膜电池内的分布位置以及浓度梯度(图 8b), 为固态薄膜电池叠层结构的设计和优化提供了理论依据。Wagemaker 等^[81]利用原位 NDP 技术直接观测了充放电循环过程中 LiFePO₄ 正极材料内部锂离子浓度分布的演化行为(图 8c), 并揭示了材料形貌、离子迁移等对锂离子电池充放电速率的影响规律。作为一种可实现原位检测的

无损表征技术, NDP 技术有望揭示有关聚合物复合固体电解质内部锂离子浓度分布以及锂离子输运路径的详细信息。

3.3 固态核磁共振技术

固态核磁共振(solid state nuclear magnetic resonance, SS-NMR)技术是探测离子局部结构和动力学的有力工具。SS-NMR 可分辨⁶Li 和⁷Li 同位素。Grey 等^[82]采用原位 SS-NMR 技术监测在电化学沉积/剥离循环过程中锂的微观结构(图 9a), 并量化了锂枝晶的形成量。Zheng 等^[34]以⁶Li 和⁷Li 分别作为聚合物复合固体电解质的外源锂和内源锂, 通过比较充放电循环前后⁶Li 和⁷Li 的 SS-NMR 图谱, 揭示了锂离子在有机-无机复合结构内部的传输轨迹(图 9b), 并推断无机相在离子输运过程中起主导作用。此外, 他们还通过高分辨 SS-NMR 分析技术, 证明了 LLZO/PEO 复合固体电解质的离子传导性能是该体系内离子迁移率、自由离子浓度以及离子迁移路径综合作用的结果^[83]。SS-NMR 技术可以作为聚合物复合固体电解质离子传导机制研究的强有力工具。

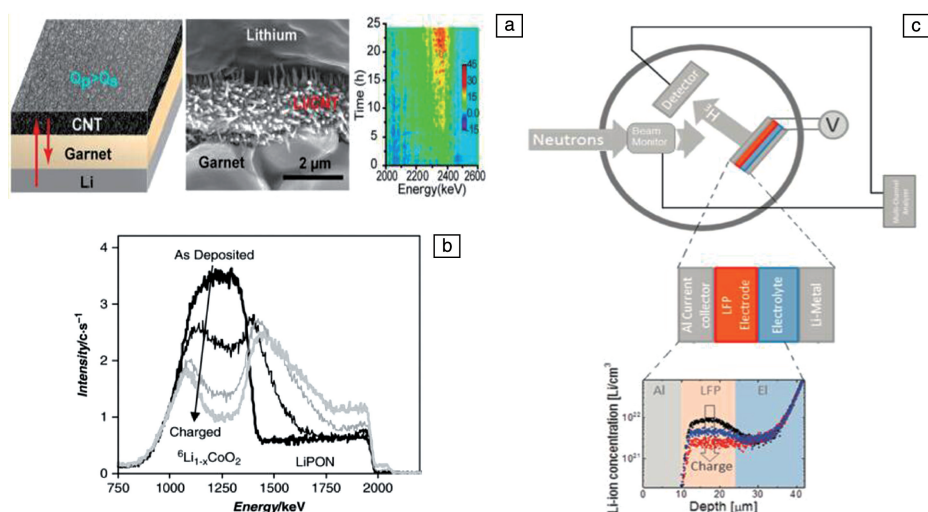


图8 原位中子深度剖析技术分析的LLZO与金属锂界面的锂剥离/沉积过程示意图(a)^[79], 固态薄膜电池中 ${}^6\text{LiCoO}_2$ 与LiPON层在充电过程中的原位中子深度剖析谱图(b)^[80], 原位中子深度剖析装置示意图以及叠层电池中锂元素的校准浓度曲线图(c)^[81]

Fig. 8 The process diagram of lithium stripping/plating on the interface between LLZO and lithium metal anode by *in-situ* NDP (a)^[79], *in-situ* NDP plot of ${}^6\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ and LiPON in solid-state thin film battery during the charging process (b)^[80], schematic diagram of *in-situ* NDP setup and depth-calibrated lithium intensity plot of the layered battery (c)^[81]

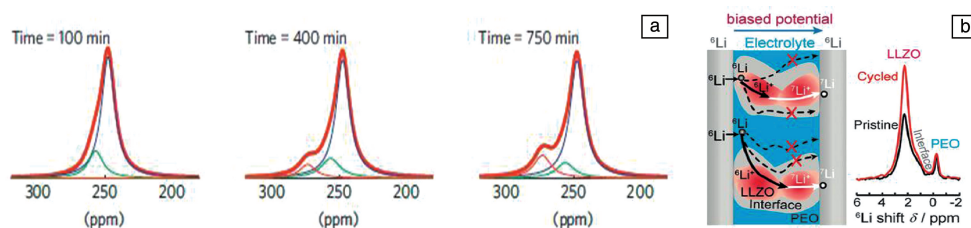


图9 LiCoO_2 -Li 电池在充放电过程中 ${}^7\text{Li}$ 的固态核磁共振谱图(a)^[82]; 聚合物复合固体电解质循环前后 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 的固态核磁共振谱图对比分析(b)^[34]

Fig. 9 ${}^7\text{Li}$ SS-NMR spectra of LiCoO_2 -Li cell during charge-discharge cycle (a)^[82]; Comparison of the ${}^6\text{Li}$ and ${}^7\text{Li}$ SS-NMR spectra of the composite solid polymer electrolytes before and after cycling (b)^[34]

3.4 高分辨透射电子显微技术

透射电子显微成像(transmission electron microscope, TEM)技术通过电子束穿透样品形成高空间分辨的影像,揭示样品微观形貌结构,同时还可以与扫描隧穿显微(scanning tunneling microscope, STM)技术、X射线能谱(energy dispersive spectrometer, EDS)技术、电子能损谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)技术等联用,提供样品纳米尺度甚至原子尺度的结构以及化学信息^[84]。研究人员已通过原位TEM技术揭示了锂枝晶在聚合物固体电解质中的生长过程(图10a)^[85]。此外, Yamamoto等^[86]通过TEM与EELS技术联用,动态记录了固态电池充放电过程中固体电解质与正、负极界面处的结构和化学演化过程(图10b)。TEM与其他表征技术联用,有望提供复合界面在锂迁移过程中的动态演化信息。

4 结 语

基于聚合物复合固体电解质发展实用化的全固态锂电池,还需研究人员攻克一系列科学和技术问题。围绕聚合物复合固体电解质的研究工作,未来可重点关注以下几个方面。首先,充分利用先进表征技术,获取锂离子浓度空间分布、锂离子输运路径和复合界面处聚合物链段排布结构等信息,构建聚合物复合固体电解质的离子传输物理模型,并深刻揭示锂离子传导机理。其次,可从聚合物链段排布结构、复合界面几何结构和界面化学等角度入手,设计并验证提升离子传输性能的新机制。再次,通过新材料开发,持续提升聚合物相、无机相的本征离子传输特性。最后,在提升聚合物复合固体电解质离子传导性能的基础上,关注如何提升其力学特性、

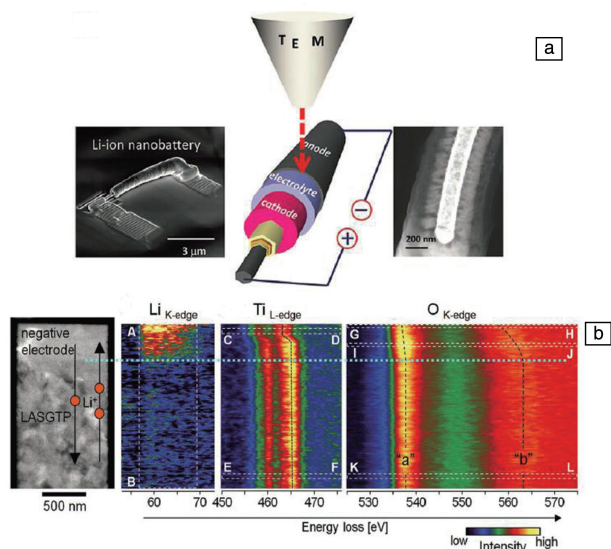


图 10 TEM 技术表征固体电解质和金属锂负极界面的示意图 (a)^[85], 固体电解质/负极界面的 TEM-EELS 联用原位表征照片 (b)^[86]

Fig. 10 Schematic diagram of TEM characterization for interface between the solid-state electrolytes and lithium metal anode (a)^[85], SR-TEM-EELS images of Li-K-edge, Ti-L-edge, and O-K-edge around the *in-situ*-formed-negative-electrode/solid-electrolyte interface (b)^[86]

界面相容性、工艺兼容性以及化学/电化学/热稳定性等, 切实提升聚合物复合固体电解质在全固态电池中的应用价值和可行性。

参考文献 References

- ARMAND M, TARASCON J M. *Nature*[J], 2008, 451(7179): 652–657.
- LIN D, LIU Y, CUI Y. *Nature Nanotechnology*[J], 2017, 12(3): 194–206.
- YIN Y X, XIN S, GUO Y G, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(50): 13186–13200.
- QUARTARONE E, MUSTARELLI P. *Chemical Society Review*[J], 2011, 40(5): 2525–2540.
- SRIVASTAVA S, SCHAEFER J L, YANG Z, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2014, 26(2): 201–234.
- XU K. *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(23): 11503–11618.
- ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(9): 3243–3262.
- LU D, SHAO Y, LOZANO T, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(3): 1400993.
- JEONG G, KIM Y U, KIM H, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(6): 1986–2002.
- HALLINAN JR D T, BALSARA N P. *Annual Review of Materials Research*[J], 2013, 43(1): 503–525.
- HU Y S. *Nature Energy*[J], 2016, 1(4): 16042.
- MANTHIRAM A, YU X, WANG S. *Nature Reviews Materials*[J], 2017, 2(4): 16103.
- ZHOU W, WANG S, LI Y, *et al.* *Journal of the American Chemistry Society*[J], 2016, 138(30): 9385–9388.
- MEESALA Y, JENA A, CHANG H, *et al.* *ACS Energy Letters*[J], 2017, 2(12): 273–275.
- XU L, TANG S, CHENG Y, *et al.* *Joule*[J], 2018, 2(10): 1991–2015.
- GAO Z, SUN H, FU L, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(17): 1–27.
- YU S, SCHMIDT R D, GARCIA-MENDEZ R, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2015, 28(1): 197–206.
- KAMAYA N, HOMMA K, YAMAKAWA Y, *et al.* *Nature Materials*[J], 2011, 10(9): 682–686.
- ZHANG J, ZHAO N, ZHANG M, *et al.* *Nano Energy*[J], 2016, 28: 447–454.
- VAN DEN BROEK J, AFYON S, RUPP J L M. *Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6(19): 1600736.
- SUN C, LIU J, GONG Y, *et al.* *Nano Energy*[J], 2017, 33: 363–386.
- CUI Y, LIANG X, CHAI J, *et al.* *Advanced Science*[J], 2017, 4(11): 1700174.
- ARYA A, SHARMA A L. *Ionics*[J], 2017, 23(3): 497–540.
- NGAI K S, RAMESH S, RAMESH K, *et al.* *Ionics*[J], 2016, 22(8): 1259–1279.
- CHEN F, YANG D, ZHA W, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 258(20): 1106–1114.
- LANGER F, BARDENHAGEN I, GLENNEBERG J, *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2016, 291: 8–13.
- BANNISTER D J, DAVIES G R, WARD I M, *et al.* *Polymer*[J], 1984, 25(9): 1291–1296.
- SUN X G, KERR J B. *Macromolecules*[J], 2006, 39(1): 362–372.
- TAKADA K. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 759–770.
- ZHAO Y, DAEMEN L L. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(36): 15042–15047.
- ZHANG X, LIU T, ZHANG S, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139(39): 13779–13785.
- LIU W, LEE S W, LIN D, *et al.* *Nature Energy*[J], 2017, 2(5): 17035.
- WIECZOREK W, FLORJANCZYK Z, STEVENS J R. *Electrochimica Acta*[J], 1995, 40(13/14): 2251–2258.
- ZHENG J, TANG M, HU Y Y. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(40): 12538–12542.
- JUDEZ X, ZHANG H, LI C, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2018, 165(1): A6008–A6016.
- ZHOU D, SHANMUKARAJ D, TKACHEVA A, *et al.* *Chem*[J], 2019, 5(9): 2326–2352.
- MEYER W H. *Advanced Materials*[J], 1998, 10(6): 439–448.
- CHEN R, QU W, GUO X, *et al.* *Materials Horizons*[J], 2016, 3(6):

- 487–516.
- [39] XI J, QIU X, LI J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2006, 157(1): 501–506.
- [40] WANG S H, HOU S S, KUO P L, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2013, 5(17): 8477–8485.
- [41] KHURANA R, SCHAEFER J L, ARCHER A A, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2014, 136(20): 7395–7402.
- [42] LIN D, LIU W, LIU Y, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 16(1): 459–465.
- [43] ZHAI H, XU P, NING M, *et al.* Nano Letters[J], 2017, 17(5): 3182–3187.
- [44] LI Z, HUANG H M, ZHU J K, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 11(1): 784–791.
- [45] CHEN L, LI Y, LI S P, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 46: 176–184.
- [46] WANG S H, KUO P L, HSIEH C T, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(21): 19360–19370.
- [47] SIM L N, SENTANIN F C, PAWLICKA A, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2017, 229(1): 22–30.
- [48] PRASANTH R, ARAVINDAN V, SRINIVASAN M. Journal of Power Sources[J], 2012, 202(15): 299–307.
- [49] YANG T, ZHENG J, CHENG Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(26): 21773–21780.
- [50] LIU W, LIU N, SUN J, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(4): 2740–2745.
- [51] LIU W, LIN D, SUN J, *et al.* ACS Nano[J], 2016, 10(12): 11407–11413.
- [52] SHUKLA N, THAKUR A K. Ionics[J], 2009, 15(3): 357–367.
- [53] CAO J, WANG L, HE X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(19): 5955–5961.
- [54] PAL P, GHOSH A. Electrochimica Acta[J], 2018, 260(10): 157–167.
- [55] XIE H, LIAO Y, SUN P, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2014, 127(1): 327–333.
- [56] MARTINS P, LOPES A C. Progress in Polymer Science[J], 2014, 39(4): 683–706.
- [57] YANG C C, LIAN Z Y, LIN S J, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2014, 134(10): 258–265.
- [58] ULAGANATHAN M, MATHEW C M, RAJENDRAN S. Electrochimica Acta[J], 2013, 93(30): 230–235.
- [59] ZHANG W, NIE J, LI F, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 45: 413–419.
- [60] ZHAO Y, YAN J, CAI W, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2019(23): 306–313.
- [61] LIU Y, HE P, ZHOU H. Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(4): 1701602.
- [62] INAGUMA Y, LIQUAN C, ITOH M, *et al.* Solid State Communications[J], 1993, 86(10): 689–693.
- [63] CHEN C H, AMINE K. Solid State Ionics[J], 2001, 144(1/2): 51–57.
- [64] XU X, WEN Z, WU X, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2007, 90(9): 2802–2806.
- [65] REN Y, CHEN K, CHEN R, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2015, 98(12): 3603–3623.
- [66] MURUGAN R, THANGADURAI V, WEPPNER W. Angewandte Chemie International Edition[J], 2007, 46(41): 7778–7781.
- [67] LI Y, HAN J T, WANG C A, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2012, 22(30): 15357–15361.
- [68] MURUGAN R, RAMAKUMAR S, JANANI N. Electrochemistry Communications[J], 2011, 13(12): 1373–1375.
- [69] MURAMATSU H, HAYASHI A, OHTOMO T, *et al.* Solid State Ionics[J], 2011, 182(1): 116–119.
- [70] FU K K, GONG Y, DAI J, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences[J], 2016, 113(26): 7094–7099.
- [71] WANG X, ZHAI H, QIE B, *et al.* Nano Energy[J], 2019, 60: 205–212.
- [72] GONG Y, FU K, XU S, *et al.* Materials Today[J], 2018, 21(6): 594–601.
- [73] ZHANG X, XIE J, SHI F, *et al.* Nano Letters[J], 2018, 18(6): 3829–3838.
- [74] GUPTA A, SAKAMOTO J. The Electrochemical Society Interface[J], 2019, 28(2): 63–69.
- [75] SUN Y, ZHAN X, HU J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(13): 12467–12475.
- [76] ZHANG X Y, HULZEN M V, SINGH D P, *et al.* Nature Communications[J], 2015, 6: 8333.
- [77] LATHAM R J, LINFORD R G, PYNNENBURG R A J. Solid State Ionics[J], 1993, 60(1–3): 105–109.
- [78] WANG J J. Nature Communications[J], 2014, 5: 4570.
- [79] WANG C, GONG Y, DAI J, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(40): 14257–14264.
- [80] OUDENHOVEN J F M, LABOHN F, MULDER M, *et al.* Advanced Materials[J], 2011, 23(35): 4103–4106.
- [81] ZHANG X, VERHALLEN T W, LABOHN F, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2015, 5(15): 1500498.
- [82] BHATTACHARYA R, KEY B, CHEN H, *et al.* Nature Materials[J], 2010, 9(6): 504–510.
- [83] ZHENG J, HU Y Y. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(4): 4113–4120.
- [84] LIU D, SHADIKE Z, LIN R, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(28): 1806620.
- [85] DOLLÉ M, SANNIER L, BEAUDOIN B, *et al.* Electrochemical and Solid-State Letters[J], 2002, 5(12): A286–A289.
- [86] YAMAMOTO K, YOSHIDA R, SATO T, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2014, 266(15): 414–421.