

应用于全固态电池的复合固态电解质的制备实验设计 ——综合化学实验教学探究

江滔^{1,2}, 王钰婷¹, 高吕晋¹, 邹易¹, 朱博文¹, 陈丽^{1,*}, 李显增²

¹天津大学理学院, 天津 300072

²南京市第一中学, 南京 210001

摘要: 介绍了一种有机-无机复合型固态电解质(SPE)的综合化学实验, 使学生了解聚环氧乙烷(PEO)的改性和应用。通过X射线衍射(XRD)表征晶体结构, 采用交流阻抗、线性扫描伏安法、恒流充放电等测试增强学生对极化和离子迁移数等概念的理解。该实验有助于学生将化学中的理论知识延伸至实际运用, 提高理论水平, 锻炼实践能力。

关键词: 复合固态电解质; 综合化学实验设计; 晶体结构表征; 电化学表征

中图分类号: G64; O6

Experimental Design for the Preparation of Composite Solid Electrolytes for Application in All-Solid-State Batteries: Exploration of Comprehensive Chemistry Laboratory Teaching

Tao Jiang^{1,2}, Yuting Wang¹, Lüjin Gao¹, Yi Zou¹, Bowen Zhu¹, Li Chen^{1,*}, Xianzeng Li²

¹ School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China.

² Nanjing No.1 Middle School, Nanjing 210001, China.

Abstract: A comprehensive chemistry experiment on Organic-Inorganic Composite Solid Electrolytes (SPE) is introduced, aiming to familiarize students with the modification strategies of Polyethylene Oxide (PEO) and the application of SPE in all-solid-state batteries. The experiment involves X-ray diffraction (XRD) characterization of crystal structure, as well as tests such as AC impedance, linear sweep voltammetry, and constant current charge-discharge to enhance students' understanding of concepts such as polarization and ion migration number. This experiment helps students extend theoretical knowledge to practical applications, improves their theoretical level, and enhances their practical skills.

Key Words: Composite solid polymer electrolyte; Comprehensive chemical experiment design; Crystal structure characterization; Electrochemical characterization

传统的锂离子电池使用易燃液态电解质作为离子传输的媒介, 存在明显的安全隐患。采用固态电解质代替液态电解质可消除这一弊端。此外, 固态电解质还具有工作温度区间宽、能量密度大、易回收等优点。在此背景下, 固态电解质成为储能材料研究领域的热点话题^[1]。聚环氧乙烷(PEO)基复合型固态电解质凭借自身优良的离子电导率和高机械强度成为全固态电池中电解质的首选材料,

收稿: 2023-08-17; 录用: 2023-10-09; 网络发表: 2023-11-15

*通讯作者, Email: chenli_su@eyou.com

基金资助: 天津大学本科教育教学改革研究项目(C202110)

通常采用溶液浇筑法合成,该方法具有合成条件温和、绿色安全、成膜周期短、成功率高的特点^[2,3]。将这一研究成果引入到大学化学实验教学中,不仅可以提高学生学习化学的兴趣,还可以帮助同学们了解最前沿的科技发展,体验科研工作的艰辛与乐趣。

大学综合化学实验课程属于跨多个化学二级学科的综合实验,适用于学习过化学基础课程(物理化学及实验、有机化学及实验、无机化学及实验、分析化学及实验)的本科三年级及以上学生的培养。本实验中涉及电化学知识、无机材料及高分子材料等多领域相关知识,如电化学电源、离子电导率、离子迁移数、高分子机械性能等。为更好地帮助本科生对所涉及领域理论知识的理解和应用,并激发学生的学习兴趣 and 动力,将复合型固态电解质(SPE)的制备及在全固态电池中的应用这两部分巧妙地融合到日常化学实验教学中,帮助学生了解新能源领域的最新发展和研究现状,为未来的科学研究和工作发展建立感性认识,做好前期铺垫^[4]。目前,固态电解质的制备和导电机理已研究较为深入,且已形成完备的评价方法和手段,因此该材料的制备和性能分析适用于化学和材料化学等专业学生的学习,具有研究综合性强、操作简单、融理论与实践于一体的优势。

1 实验部分

1.1 实验目的

- (1) 了解溶液浇筑法操作过程,理解聚合物的成膜性;
- (2) 了解利用X射线衍射(XRD)进行物相分析过程;
- (3) 学习恒流充放电测试方法及理解极化现象;
- (4) 了解电化学工作站的使用,掌握离子迁移数的概念及应用;
- (5) 理解固态电解质膜的评价方法。

1.2 实验原理

聚氧化乙烷(PEO)是有机-无机复合型固态电解质(SPE)的重要组成部分。PEO分子链中存在重复的醚氧键($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$)(EO),其强供电子基团EO上的氧原子具有孤对电子,可与锂离子(Li^+)进行配位络合。在非晶区域,大约5个EO基团络合一个 Li^+ 。同时,PEO分子链的高流动性和高介电常数有利于 Li^+ 在电解质中的传导运输。在电场的作用下,PEO基体中 Li^+ 运输的机理如图1所示:聚合物中非晶部分的链段运动导致锂氧键($\text{Li}-\text{O}$)的形成/断裂,由此实现 Li^+ 的“解络合-再络合”过程的反复进行,从而使 Li^+ 在分子链内或者链间发生快速迁移。连续的配体节段重排和链节运动给 Li^+ 提供了足够的离子运输动力,可形成 Li^+ 的长程位移^[5]。但是,常温下PEO处于半晶态,存在大量的结晶态区域,因而不利于链条的分段运动,导致 Li^+ 的迁移运动受到影响,电导率大大降低。因此,降低PEO的结晶度、增大非晶区域是改善PEO基电解质的电化学性能的关键因素之一^[6]。

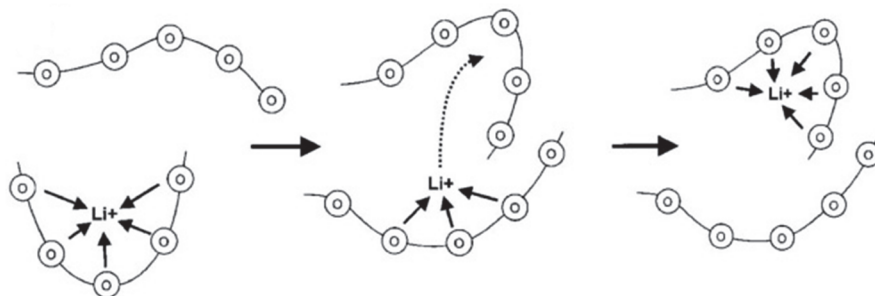


图1 PEO基固态电解质导电机理示意图^[7]

将无机陶瓷电解质嵌入聚合物基质中,可以改善聚合物电解质的机械性能、热稳定性和离子电导率。石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)因其离子电导率高,被视为最佳填料候选材料。但LLZO有立方相(c-LLZO)和四方相(t-LLZO)两种晶相,其中离子电导率较高的c-LLZO应用价值更加广泛。掺杂是

获得稳定立方相的常用改性方法, 其中, Nb掺杂Zr位的LLZO离子导电率优良, 对锂金属兼容性强, 具有巨大的应用前景。

1.3 实验仪器和药品

(1) 仪器: 电子分析天平(FA1004, 上海上平仪器公司), 恒温加热磁力搅拌器, 真空干燥箱, 行星式球磨机(KEQ-2L, 北京金工鸿泰科技有限公司), 高温管式气氛炉(SK-G05123K, 天津市中环实验电炉有限公司), 精密手动压力机, 手套箱(SuperStar系列, 上海米开罗那机电有限公司), 蓝电电池测试系统(CT2001A, 武汉蓝电公司), 电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器公司)。

(2) 药品: 聚环氧乙烷(PEO) (分析纯, 天津市科密欧有限公司)、双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI) (99%, 上海阿拉丁化学试剂有限公司)、无水乙腈(99.8%, 上海阿拉丁化学试剂有限公司)、LiOH·H₂O (分析纯, 天津市江天化工公司)、La₂O₃ (98%, 天津市科密欧有限公司)、ZrO₂ (99.9%, 上海易恩化学技术公司)、Nb₂O₅ (99%, 天津市科密欧有限公司)、异丙醇(99.7%, 天津市江天化工公司)、锂片、铝箔、Super P、聚偏氟乙烯(PVDF)、*N*-甲基吡咯烷酮(99%, NMP)、磷酸铁锂(LiFePO₄) (均为天津巴莫科技股份有限公司)、无水乙醇(95%, 天津市江天化工公司)。

1.4 实验步骤

1.4.1 无机固态电解质填料Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Nb_{0.25}O₁₂ (LLZNO)的制备

(1) 将La₂O₃以950 °C预烧结12 h, 并将ZrO₂预干燥; 之后按照化学计量比27 : 6 : 7 : 1分别称取0.5946 g LiOH·H₂O (过量5%)、0.9774 g La₂O₃、0.4313 g ZrO₂、0.0665 g Nb₂O₅;

(2) 如图2所示, 将上述原料以质量比1 : 30溶于60 mL异丙醇中, 在密闭条件下球磨10 h混匀, 之后将其放入真空干燥箱中干燥4 h得前驱体;

(3) 将前驱体在玛瑙研磨钵中充分研磨, 放入刚玉舟中并置于管式气氛炉中, 以5 °C·min⁻¹的升温速率、升至900 °C空气气氛下恒温煅烧6 h, 得到LLZNO初级粉体;

(4) 称取一定量的LLZNO初级粉体放入压片模具中, 在20 MPa压力下压制10 min得到一定厚度的LLZNO陶瓷圆片;

(5) 将LLZNO陶瓷圆片再次置于刚玉舟中, 并在圆片上下都铺垫适量的LLZNO母粉, 进一步在管式炉中空气气氛下950 °C恒温煅烧12 h;

(6) 取出二次煅烧后的陶瓷片, 在玛瑙研磨钵中充分研磨至粉末状, 过200目(74 μm)标准分样筛筛出无机固态电解质填料LLZNO粉体。

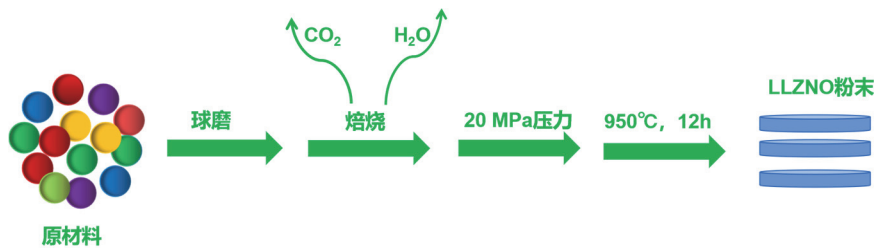


图2 LLZNO制备简易流程图

1.4.2 PEO基复合固态电解质膜的制备

(1) 按照 $n(\text{PEO}) : n(\text{LiTFSI}) = 20 : 1$, 称取0.2933 g LiTFSI加入无水乙腈得混合溶液1;

(2) 如图3所示, 向溶液1中添加一定量的LLZNO填料, 并在40 °C水浴中搅拌10–12 h后形成均一的白色胶状溶液2;

(3) 将溶液2倒入聚四氟乙烯模具中静置10 h, 随后真空干燥直至固态膜中溶剂完全挥发得复合电解质膜。

根据添加LLZNO的质量将制得的复合电解质膜命名为0%-SPE、5%-SPE、10%-SPE和15%-SPE。

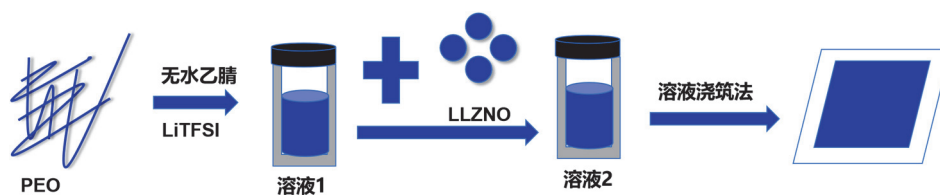


图3 复合固态膜的制备流程图

1.5 固态电解质的晶体结构分析

1.5.1 XRD测试

采用Bruker D8-focus型X射线粉末衍射仪分析固体电解质LLZNO的晶相和组成。测试中使用Cu- K_{α} 靶材，工作电压为30 kV，工作电流为15 mA，衍射角范围 $2\theta = 10^{\circ}$ – 80° ，扫描速度为 $8^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.5.2 固态电解质膜的电化学性能测试

(1) 电化学阻抗(EIS)测试。

组装不锈钢(SS)/固态膜/不锈钢(SS)三明治结构的对称电池，使用电化学工作站(上海辰华CHI660E)测试固态膜在 30 – 80°C 温度范围内的交流阻抗，测试的频率为 10^5 – 0.1 Hz，振幅为10 mV。

(2) 固态膜离子电导率的计算。

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (1)$$

式中， σ 为离子电导率($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)， L 为电解质膜的厚度(cm)， R 是电化学阻抗(Ω)， S 为电解质膜的面积(cm^2)。

(3) 电化学窗口的测试。

组装(+)-不锈钢(SS)/固态膜/锂片(Li)(-)不对称电池，在 60°C 条件下，使用辰华电化学工作站进行线性扫描伏安曲线(LSV)测试，扫描范围为 3 – 6 V，扫速为 5.0 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

(4) 全固态电池循环性能测试。

组装(+) LiFePO_4 电极/固态膜/锂片(Li)(-)不对称纽扣电池，使用蓝电测试系统测试其电化学性能。

1.6 实验结果与讨论

1.6.1 XRD分析

图4是样品的XRD衍射图谱，其衍射峰与 $1a$ - $3d$ 点群的立方相石榴石型结构的特征峰(标准卡片PDF#80-0457)高度重合，说明经 950°C 煅烧后所制备LLZNO样品具有稳定的立方相晶体结构^[8]。此外，图中未出现明显的杂质峰，说明在此条件下Nb元素已经进入 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 晶格中，但未对晶格结构产生明显影响。该实验结果还可说明少量Nb元素掺杂有助于在较低煅烧温度下获得纯立方相石榴石型固态电解质 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 。因此，Nb掺杂是将四方相转化为稳定立方相的有效途径。

1.6.2 电化学性能分析

图5(a)是 30°C 条件下不同复合固态膜的交流阻抗谱图。图中各复合固态膜的EIS曲线都由一条斜线构成，该斜线在横坐标轴上的截距对应着 Li^+ 在复合固态膜内部迁移的阻值^[9]。该阻值越大， Li^+ 迁移速度越慢，意味着全固态电池的电化学性能就越差。其中，0%-SPE固态膜的阻抗高达 $1156\ \Omega$ 。由于LLZNO是快离子导体，具有良好的导锂性，且LLZNO的添加能有效降低PEO的结晶度，增强PEO链段运动，扩大 Li^+ 在PEO中运动区域，进而提高 Li^+ 的迁移速度和在膜内的传输能力^[5]，因此随着LLZNO的添加，各固态复合膜的阻抗均减小，且当LLZNO的含量为10% (质量分数)时固态膜的阻抗值降至最低值 $306\ \Omega$ ，约为0%-SPE固态膜阻抗的1/4，为本实验的最佳添加量。而当LLZNO添加量过低时，PEO的结晶度依然偏高。但当LLZNO添加量过高时，LLZNO颗粒容易在膜内部团聚，反而不利于 Li^+ 的迁出，导致膜阻抗增大。因此，只有适量添加LLZNO才能有效降低复合固态电解质膜的阻抗值，进而提高全固态电池的电化学综合性能。

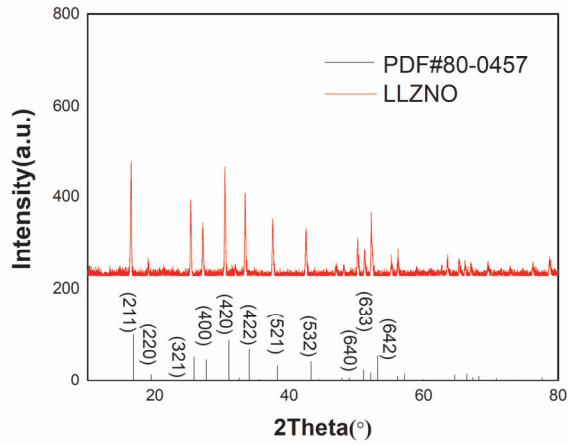


图4 LLZNO的XRD谱图

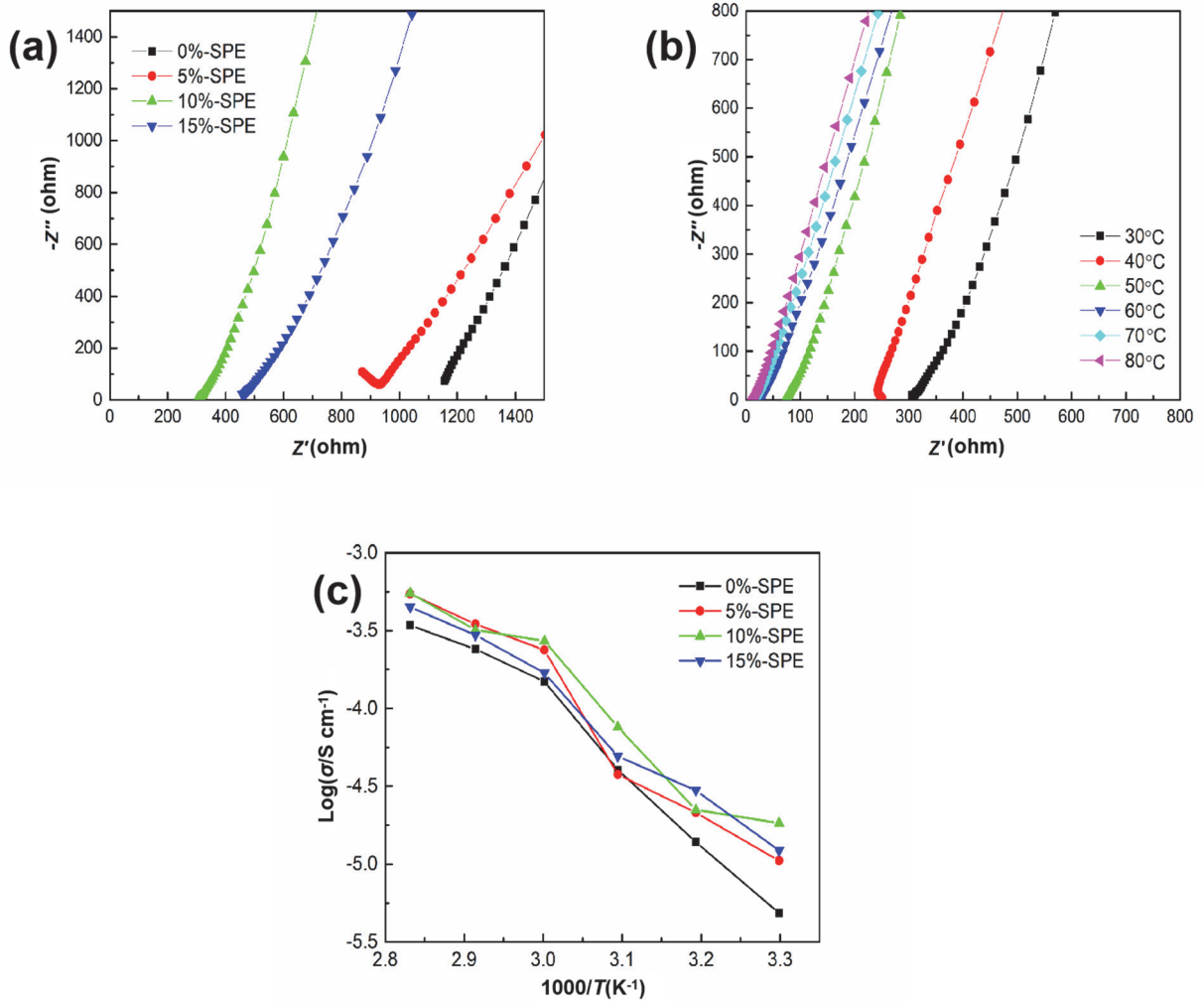


图5 (a) 30 °C下SS/x%-SPE/SS交流阻抗谱图；(b) 不同温度下SS/10%-SPE/SS交流阻抗谱图；
(c) 不同复合固态电解质膜在不同温度范围下的离子电导率

图5(b)是SS/10%-SPE/SS在不同温度下的交流阻抗谱图。随着温度的升高,10%-SPE固态膜的阻抗逐渐降低。当温度为30 °C时,10%-SPE固态膜阻抗高达306 Ω ,温度上升为60 °C时,阻抗降低至27.3 Ω ;当温度进一步上升为80 °C时,阻抗仅为11.9 Ω ,降幅高达300%。这是因为随着温度升高,PEO中晶相不断地向非晶相转化,非晶相区域的增大意味着锂离子的扩散区域不断增大,因而阻抗不断减小。尽管在80 °C时,10%-SPE固态膜的阻抗最低,导锂能力最强,但与60 °C时的阻抗值相差不大;同时,60 °C的温度更适合于电池的工作条件,所以后续实验中对全固态电池的性能测试均在60 °C条件下进行。该实验结果与温度升高时离子的运动速度加快的理论相一致。

图5(c)是不同复合固态电解质膜在30–80 °C温度区间的离子电导率随温度变化的示意图。由图可看出,随着温度的升高,固态膜的离子电导率不断升高。30 °C时0%-SPE固态膜的离子电导率为 $4.85 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$;而5%-SPE、10%-SPE和15%-SPE固态膜的离子电导率依次为 1.55×10^{-5} 、 1.83×10^{-5} 和 $1.22 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,均高于空白样固态膜的离子电导率,且10%-SPE固态膜的离子电导率最高。在其他温度下,空白样固态膜的离子电导率始终最低,10%-SPE固态复合膜的离子电导率最高,在60 °C时高达 $2.71 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这可归因于LLZNO的适量存在增加了PEO内的非结晶区域,有利于PEO中链节的运动,因而促进了 Li^+ 在复合膜内的迁移和运输^[10]。该结果还可说明离子电导率与离子的运动速度密切相关。正是由于温度升高导致了离子的运动速度加快,所以在较高温度下离子的电导率得以明显提高。

图6对比了PEO/LiTFSI/10% LLZNO和PEO/LiTFSI两种复合固态电解质的线性扫描伏安曲线。未添加LLZNO时,0%-SPE (PEO/LiTFSI)的电化学窗口为3.4 V,而10%-SPE (添加10% LLZNO)的电化学窗口高达5.0 V。这说明LLZNO的添加提升了复合膜的电化学窗口,拓宽了固态电池的工作电压区间,使之能在更高的电压条件下稳定工作。该结果是由于LLZNO表面基团与聚合物链中的活性位点间存在路易斯酸碱的相互作用^[11],该作用有利于提高复合固态电解质在高电压下的电化学稳定性。该结果同时表明,当电极电位过高时,复合电解质依然会发生氧化反应,有助于学生深入理解电极电势与电极反应间的关系。

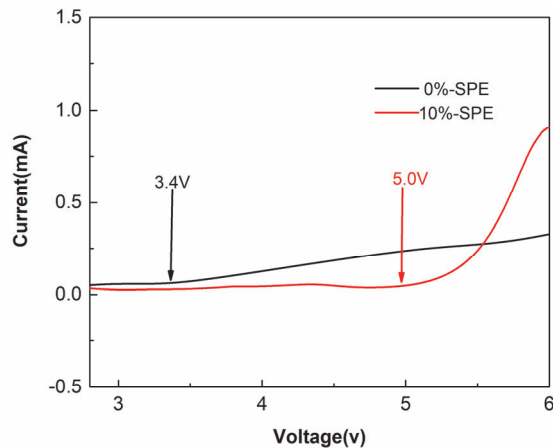


图6 复合固态电解质膜的线性扫描伏安曲线(LSV)

图7对比了 $\text{LiFePO}_4/0\text{-SPE/Li}$ 和 $\text{LiFePO}_4/10\text{-SPE/Li}$ 两全固态扣式电池在60 °C、2.5–4.0 V、1 C下的循环性能曲线。两电池均先在0.1 C下活化两圈后进行循环。随着循环次数的增加,两电池的容量存在不同程度的衰减。但与 $\text{LiFePO}_4/0\text{-SPE/Li}$ 全固态电池相比, $\text{LiFePO}_4/10\text{-SPE/Li}$ 全固态电池表现出更长的循环寿命和更慢的容量衰减速度。具体为, $\text{LiFePO}_4/0\text{-SPE/Li}$ 的初始放电容量 $133.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而 $\text{LiFePO}_4/10\text{-SPE/Li}$ 的初始放电容量更高,为 $158.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着循环的进行,

LiFePO₄/0%-SPE/Li固态电池容量急剧衰减，60圈后的放电容量仅为106 mAh·g⁻¹，容量保持率为79.6%，而相同循环次数下，LiFePO₄/10%-SPE/Li固态电池的放电容量高达130.1 mAh·g⁻¹，容量保持率为82.3%。在循环至65圈时，LiFePO₄/0%-SPE/Li固态电池容量几乎为零，此时其电池内部可能已经出现短路；而此时LiFePO₄/10%-SPE/Li固态电池的放电容量为127.9 mAh·g⁻¹，容量保持率为80.6%，表现出良好的循环稳定性。LiFePO₄/10%-SPE/Li的良好电化学性能源于固态电解质膜中LLZNO与锂盐LiTFSI间的有效相互作用，该作用增强了锂盐LiTFSI在SPE中的溶解能力；同时LLZNO为锂源提供了更多的Li⁺，且其本身的三维通道也有利于Li⁺在固态膜中的迁移。此外，LLZNO本身具有良好的电化学稳定性。上述三重作用共同促进了LiFePO₄/10%-SPE/Li固态电池的良好循环稳定性。通过该测试使得学生进一步理解电池的构成、离子电导率对电化学性能的影响等电化学基础知识。

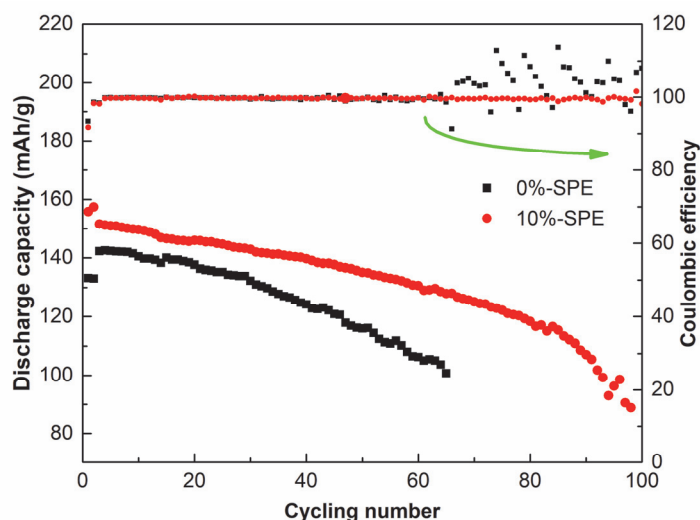


图7 0%-SPE和10%-SPE组装的全固态电池的循环性能和库伦效率

2 思考题

- (1) 制备LLZNO时原材料中LiOH·H₂O为什么要过量5%？
- (2) 什么是电化学窗口，提高电化学窗口的意义是什么？
- (3) PEO基复合固态膜室温下离子电导率低的原因主要有哪些？
- (4) 扣式电池的电化学容量随循环的减低而降低与电池内的极化是否存在关系？
- (5) 固态电解质膜的电导率的影响因素有哪些？

3 结语

本文基于物理化学教材中的电化学理论及聚合物的成膜性，设计了一个既有科学研究价值，又具有前沿性和创新性的综合性化学实验。在该实验的两大构成部分中，材料合成阶段有助于提高学生的动手操作能力，启发学生主动思考实验过程中的化学反应原理；而材料的物性表征分析阶段则有助于深入理解材料的结构与物理性质间的关系，可以扩展学生的学科思维，使其在掌握常见的定性和定量分析手段之外，了解更多的先进分析手段和分析方法，并培养学生严谨的科学态度，求真务实的学习作风^[12,13]。同时，该实验还可拓展其在本科学习阶段的电化学知识、高聚物知识，例如，深入理解教材中的离子迁移数概念，理解其在二次电池中的具体表现形式及与电池性能的影响间的关系。此外，还为将来的研究生阶段课题研究奠定了科研基础。通过本实验的研究学习，不断强化学生的综合性化学实验能力。

参 考 文 献

- [1] 黄兴文, 廖松义, 刘荣涛. 功能材料, **2020**, *51* (9), 9018.
- [2] 赵旭东, 朱文, 李镜人. 材料导报, **2014**, *28* (7), 13.
- [3] Feng, J. N.; Wang, L.; Chen, Y. J.; Wang, P. Y.; Zhang, H. R.; He, X. M. *Nano Converg.* **2021**, *8* (1), 1.
- [4] 许利刚, 李明光, 陈润锋. 大学化学, **2023**, *38* (11), 180.
- [5] 孙宗杰, 丁书江. 科学通报, **2018**, *63* (22), 2280.
- [6] Xiao, Z. L.; Long, T. Y.; Song, L. B.; Zheng, Y. H.; Wang, C. *Ionics* **2022**, *28* (1), 15.
- [7] Yu, X. W.; Manthiram, A. *Energy Storage Mater.* **2021**, *34*, 282.
- [8] 屠芳芳, 谢健, 郭锋, 赵新兵, 王羽平, 陈冬, 相佳媛, 陈建. 无机化学学报, **2020**, *36* (8), 1515.
- [9] Chen, X. L.; Wang, T.; Lu, W. Z.; Cao, T. X.; Xue, M. Z.; Li, B.; Zhang, C. M. *J. Alloy. Compd.* **2018**, *744*, 386.
- [10] Zhou, D.; Mei, X. G.; Ouyang, J. Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16688.
- [11] 周洲. PEO/LLZNO基柔性复合固态电解质制备及电化学性能研究[硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [12] 蒋海英, 穆玥如, 张媛媛, 孙雪, 王云侠, 郭慧林, 岳可芬. 大学化学, **2023**, *38* (11), 206.
- [13] 杨甫林, 李家欣, 冯立纲. 大学化学, **2023**, *38* (9), 242.