

EMD研究论文 | 清华大学贺艳兵和柳明课题组：协同铁电性和离子导电性的功能性陶瓷填料LiTaO₃构筑新型复合固态电解质

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/24526.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！



EMD研究论文 | 清华大学贺艳兵和柳明课题组：协同铁电性和离子导电性的功能性陶瓷填料LiTaO₃构筑新型复合固态电解质。1、导读：

Energy Materials and Devices

Research Article

<https://doi.org/10.26599/EMD.2023.9370004>

Functional LiTaO₃ filler with tandem conductivity and ferroelectricity for PVDF-based composite solid-state electrolyte

Yu Yuan^{1,2,†}, Likun Chen^{1,2,†}, Yuhang Li^{1,2}, Xufei An^{1,2}, Jianshuai Lv^{1,2}, Shaoke Guo^{1,2}, Xing Cheng^{1,2}, Yang Zhao^{1,2}, Ming Liu¹ , Yan-Bing He¹ , and Feiyu Kang^{1,2}

¹ Shenzhen All-Solid-State Lithium Battery Electrolyte Engineering Research Center, Institute of Materials Research (IMR), Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Shenzhen 518055, China

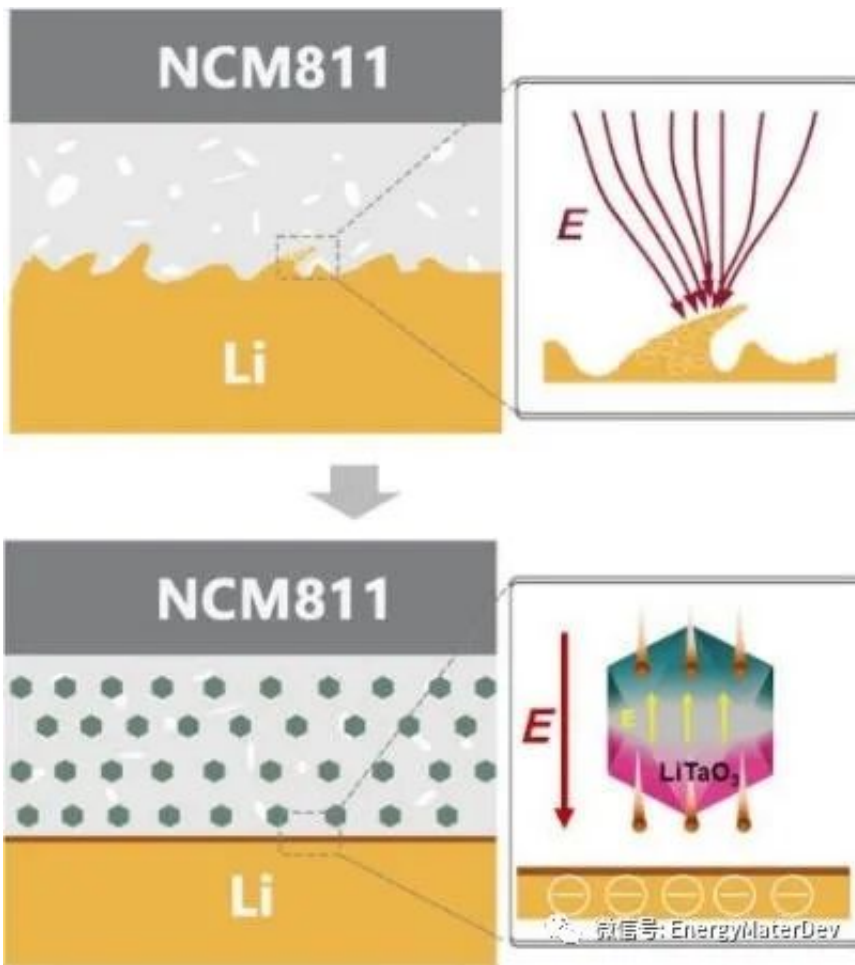
² School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

[†] Yu Yuan and Likun Chen contributed equally to this work.

 微信号: EnergyMaterDev

Received: August 4, 2023 / Revised: August 26, 2023 / Accepted: August 31, 2023

近日，清华大学贺艳兵和柳明课题组采用具有铁电性和离子导电性的LiTaO₃陶瓷作为多功能填料，制备了聚偏氟乙烯(PVDF)基复合固态电解质，离子电导率和锂离子迁移数分别达 $4.90 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 和0.45。LiTaO₃不但能够抑制复合电解质内空间电荷层的形成，而且为Li⁺提供更多的传输通道，实现了Li⁺在负极界面上的均匀沉积。基于此，该复合固态电解质固态锂金属电池在1 C下能稳定循环1400圈，并且在高倍率5 C下仍保持102.1 mAh g⁻¹放电容量，展现了良好的应用前景。该文章发表在Energy Materials and Devices上。清华大学袁俞和陈立坤为本文共同第一作者。



全文已在线发表(Online First)，开放获取(Open Access)，免费。欢迎阅读、分享！

Cite this article:

Yuan Y, Chen L, Li Y, et al. Functional LiTaO₃ filler with tandem conductivity and ferroelectricity for PVDF-based composite solid-state electrolyte. *Energy Mater. Devices*, 2023, 1, 9370004.

DOI: 10.26599/EMD.2023.9370004



扫码阅读

2、研究背景：

复合固态电解质结合了无机电解质和聚合物电解质的独特优势，因此备受关注。然而，由于聚合物和陶瓷之间存在空间电荷层，传统陶瓷填料对复合固态电解质离子电导率的提升受到限制。在此，本研究采用了一种离子导电铁电陶瓷(LiTaO₃, LTO)作为功能填料，通过溶液浇铸法制备了聚偏氟乙烯(PVDF)基复合固态电解质(P-LTO15)：(1) LiTaO₃ 具有强的铁电响应，极化时可以产生均匀的电场，抑制空间电荷层的形成，调节锂离子传输，促进锂的均匀电镀/剥离；(2)离子导体 LiTaO₃ 能提供更多的 Li⁺ 传输通道，从而显著提高电解质的离子电导率。得益于 LiTaO₃ 的铁电性和离子传导性，P-LTO15的离子电导率和 Li⁺ 迁移数分别为 $4.90 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 和 0.45。在电流密度为 0.1 mA cm^{-2} 时，对称锂电池能够实现 4000 h 的超稳定循环寿命并伴随较低的极化过电位(50 mV)。固态 NCM811/P-LTO15/Li 全电池在 1 C 倍率下实现了超长循环性能(1400 次循环)，在高倍率 5 C 下仍具有较高的(102.1 mAh g⁻¹)放电容量。这项工作揭示了多功能铁电离子导体 LiTaO₃ 陶瓷在复合固态电解质中的应用机理，并为先进固态锂金属电池提供了一种同时提高离子传输和均匀锂沉积的创新方法。

3、图文解析：

该研究首先分别将三种粒径相似的无机陶瓷(非铁电性陶瓷 SiO₂、铁电陶瓷 BaTiO₃、离子导电铁电陶瓷 LiTaO₃)与聚偏氟乙烯基聚合物电解质复合，通过溶液浇铸法制备了三种复合固态电解质(P-SO15、P-BTO15、P-LTO15)，以进一步验证离子导电/铁电陶瓷填料对复合固态电解质的影响。研究表明，加入非铁电陶瓷 SiO₂ 填料对复合固态电解质离子电导率的改善效果较差，主要是由于 SiO₂

是一种惰性填料，仅仅通过提升聚合物链的非晶相区域来提高离子传输性能(图 1f-1g)。与此同时，得益于 BaTiO₃ 的铁电性能，P-BTO15 电解质的离子电导率和 Li⁺ 迁移数分别提高到 $3.29 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 和 0.30。值得注意的是，在固态电解质中引入离子导电铁电陶瓷 LTO，P-LTO15 电解质的离子传输性能显著提升，其离子电导率和 Li⁺ 迁移数分别为 $4.90 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 和 0.45。上述结果表明 LTO 陶瓷的离子导电性和铁电性在高效离子迁移中发挥了协同作用(图 1d)，提供了均匀的电场和更多的 Li⁺ 传输通道。

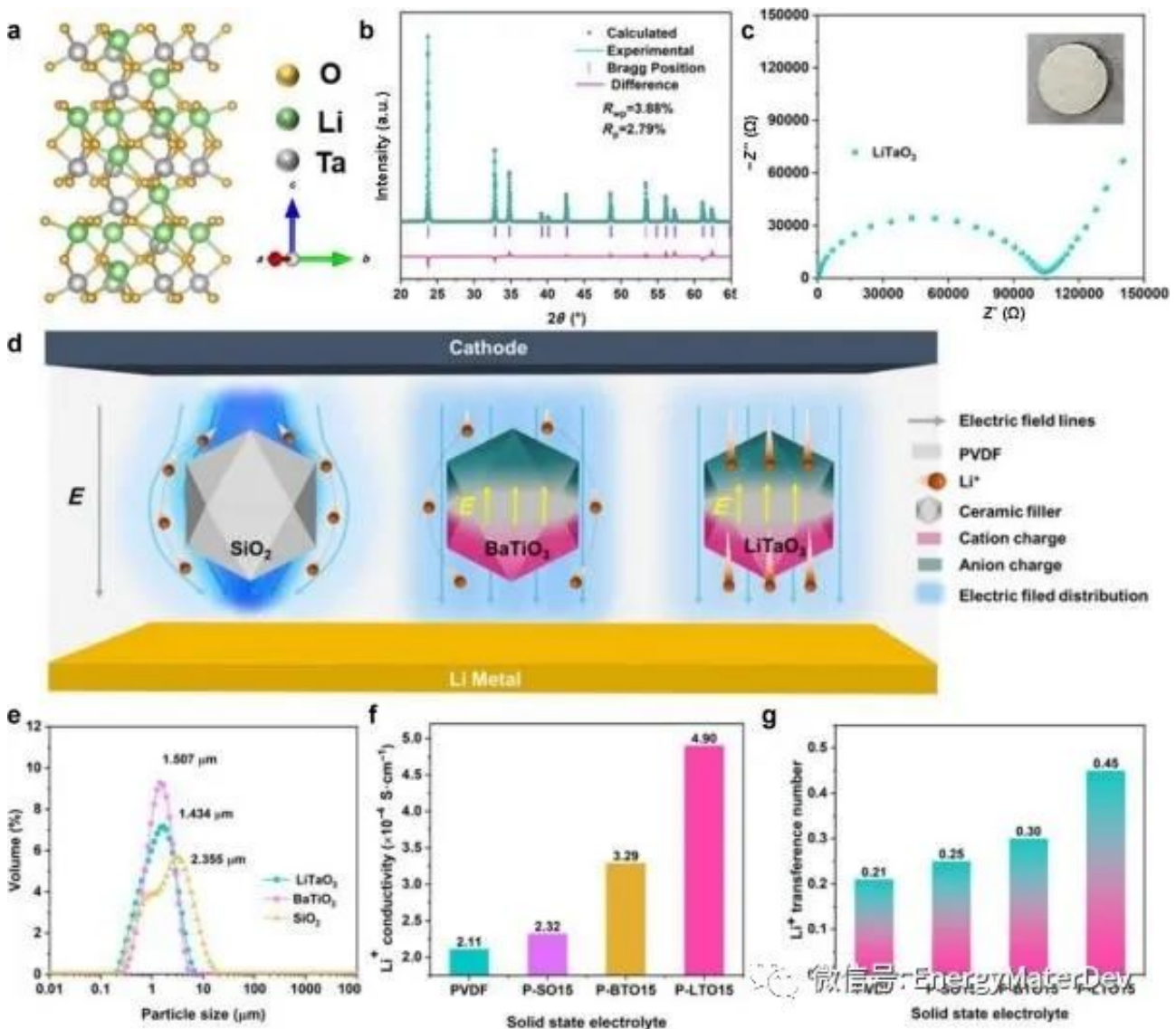


图1 各类无机陶瓷填料的特点。

通过扫描电子显微镜观察复合电解质得形貌(图 2a-2e)，在引入 LiTaO₃ 陶瓷后，复合固态电解质显示更为致密的结构。能量色散光谱也表明陶瓷在聚合物中分布均匀，并没有颗粒聚集。

压电显微镜(PFM)常用来表征样品的铁电响应，其工作原理是利用陶瓷的反压电效应，当在导电探针和基底之间施加交流电压时，样品会周期性地膨胀或收缩。该研究中利用 PFM 检测 P-LTO15 和 PVDF 电解质的振幅和相位信号(图 2g-2i)，以证明 LTO 陶瓷在 PVDF 电解质中的铁电响应。P-LTO15

电解质的振幅呈现明显的蝶形曲线，相位磁滞环呈现树叶状并接近 180° ，证明了较强的铁电响应。而相比之下 PVDF 电解质的振幅和相位曲线都是闭合状态，几乎没有铁电响应。

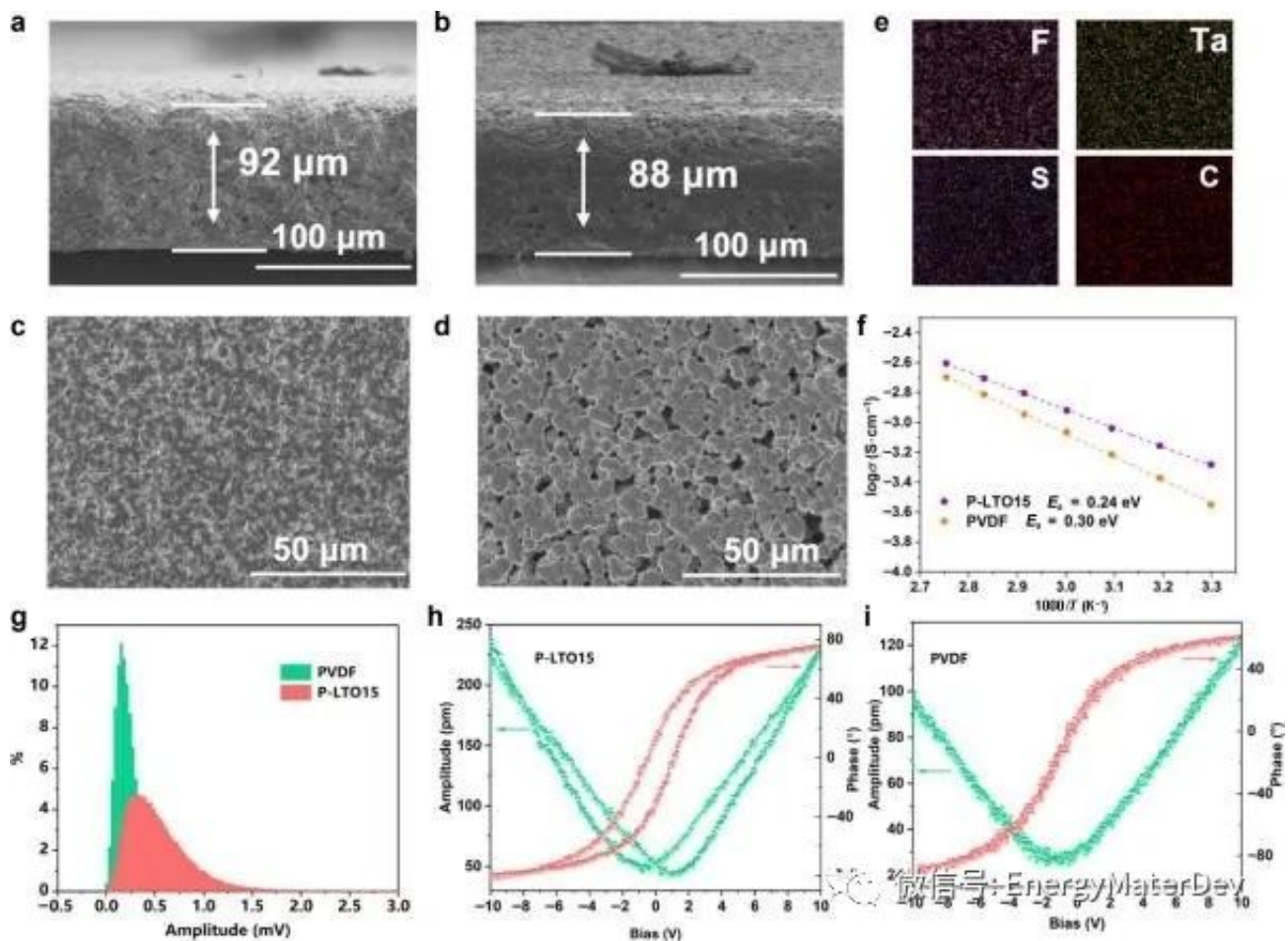


图2 固态电解质的物理化学表征和铁电响应。

使用 P-LTO15 电解质组装锂锂对称电池研究电解质对锂金属负极的稳定性，引入 LTO 陶瓷后，极限电流密度从 1.0 mA cm^{-2} 增加到 2.1 mA cm^{-2} (图 3a)，实现了电池在高电流密度下循环的可行性和稳定性。同样地，Li/P-LTO15/Li 对称电池的交换电流密度增加到了 0.16 mA cm^{-2} (图 3b)，加速了负极界面上的电荷转移。基于此，在室温下，Li/P-LTO15/Li 对称电池在低电流密度 0.1 mA cm^{-2} 下能够稳定循环 4000 h，并伴随较低的极化过电位(50 mV)；在高电流密度 0.5 mA cm^{-2} 下，能够稳定循环 1000 h，展现了优异电化学性能(图 3c-3d)。

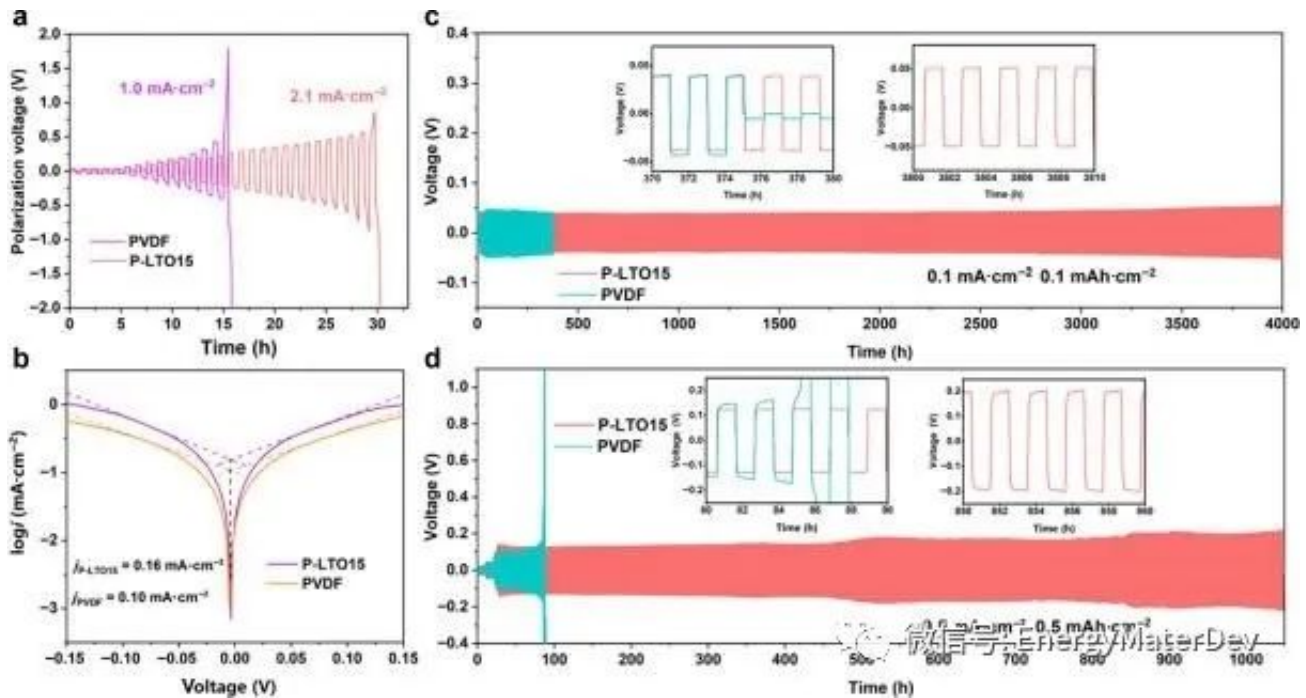


图3 固态电解质的电化学性能以及锂对称电池循环。

界面特性对电化学性能起着重要作用，因此用开尔文探针力显微镜、扫描电子显微镜以及 X 射线光电子能谱分析固态电解质的表面粗糙度及电势分布均匀程度、锂沉积形貌和表面组分等重要信息，如图 4 所示。P-LTO15 电解质表面电势分布均匀程度为 11.3 mV，远低于 PVDF 电解质表面电势分布均匀程度(图 4a-4d)。相比于 PVDF 电解质，P-LTO15 电解质/锂金属界面处的锂沉积更为平整并生成了一层均匀的界面层(SEI，图 4f-4h)，表明 P-LTO15 电解质能有效地抑制锂枝晶的生长以及锂金属/电解质界面上的副反应。极化铁电陶瓷 LTO 在循环过程中会产生反向电场，以减轻锂负极界面处的局部电势梯度，从而消除锂沉积的“尖端效应”。SEI 成分研究表明，在 Li/P-LTO15 界面处生成了更多的无机组分(LiF、Li₂S、Li₂SO₃)，极大地促进了负极界面的稳定性和离子传输效率。

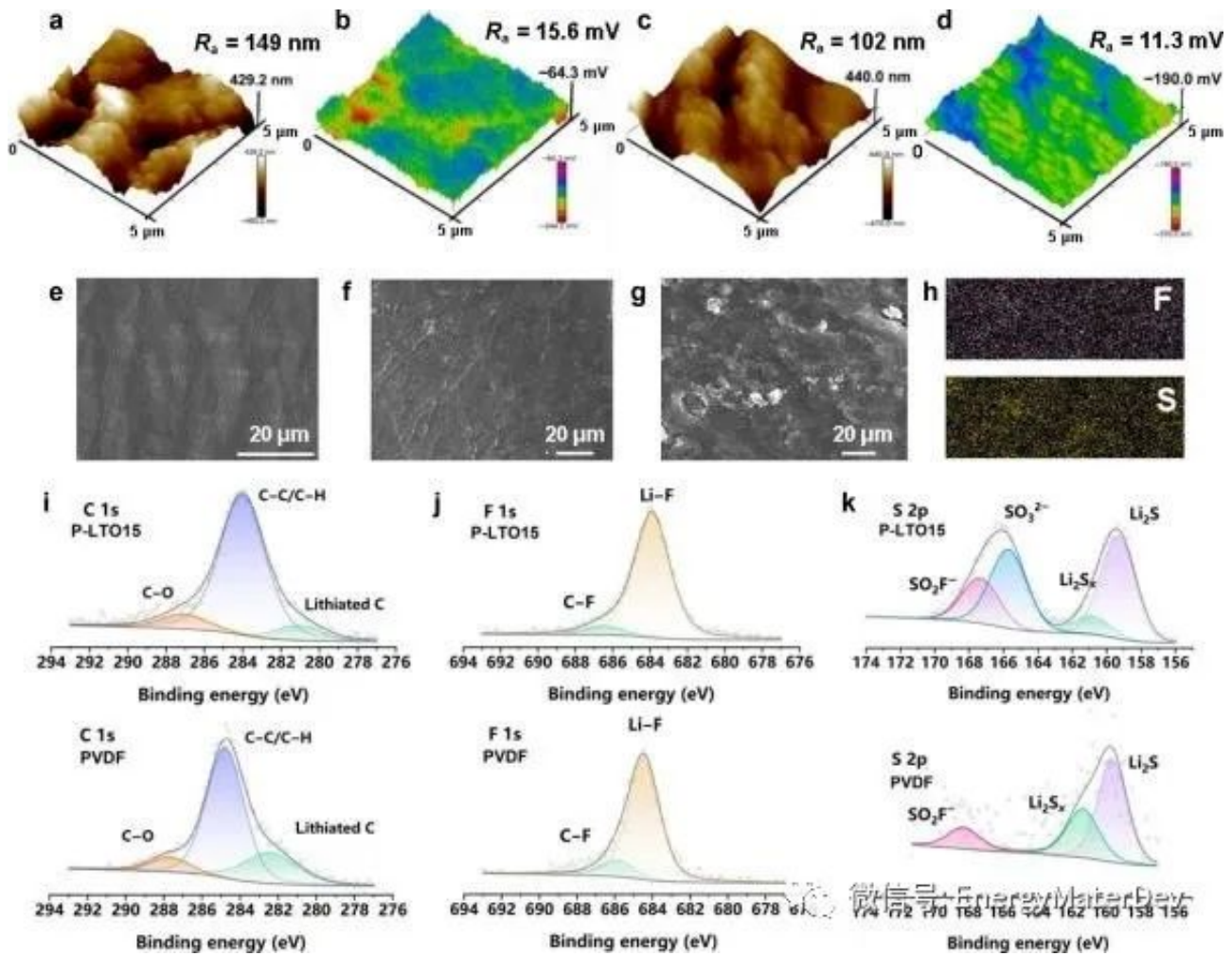


图4 锂金属与固态电解质负极界面机理表征。

此外，P-LTO15 电解质的电化学窗口提升到了 4.87 V (图 5a)，能够有效匹配高电压正极，有望提升全电池的能量密度。全电池可用于评估 P-LTO15 电解质实际应用，我们首先组装了 NCM811/P-LTO15/Li 全固态电池进行室温下测试，在 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 和 5 C 下分别发挥 191.6, 182.9, 168.5, 153.6, 136.4 和 102.1 mAh g⁻¹ 放电比容量 (图 5c)；在 1 C 和 2 C 下分别稳定循环 1400 圈和 740 圈，容量保持率分别为 70%和 68.3% (图 5e-5f)。透射电子显微镜表明 NCM811/P-LTO15 正极界面生成一层均匀且薄的正极电解质界面层(CEI)，厚度约为 3 nm (图5g)。CEI 组分研究表明 DMF 在电解质/正极界面处的分解明显减少，正极界面处的副反应得到了明显抑制，这也是全电池循环稳定性提高的重要原因。

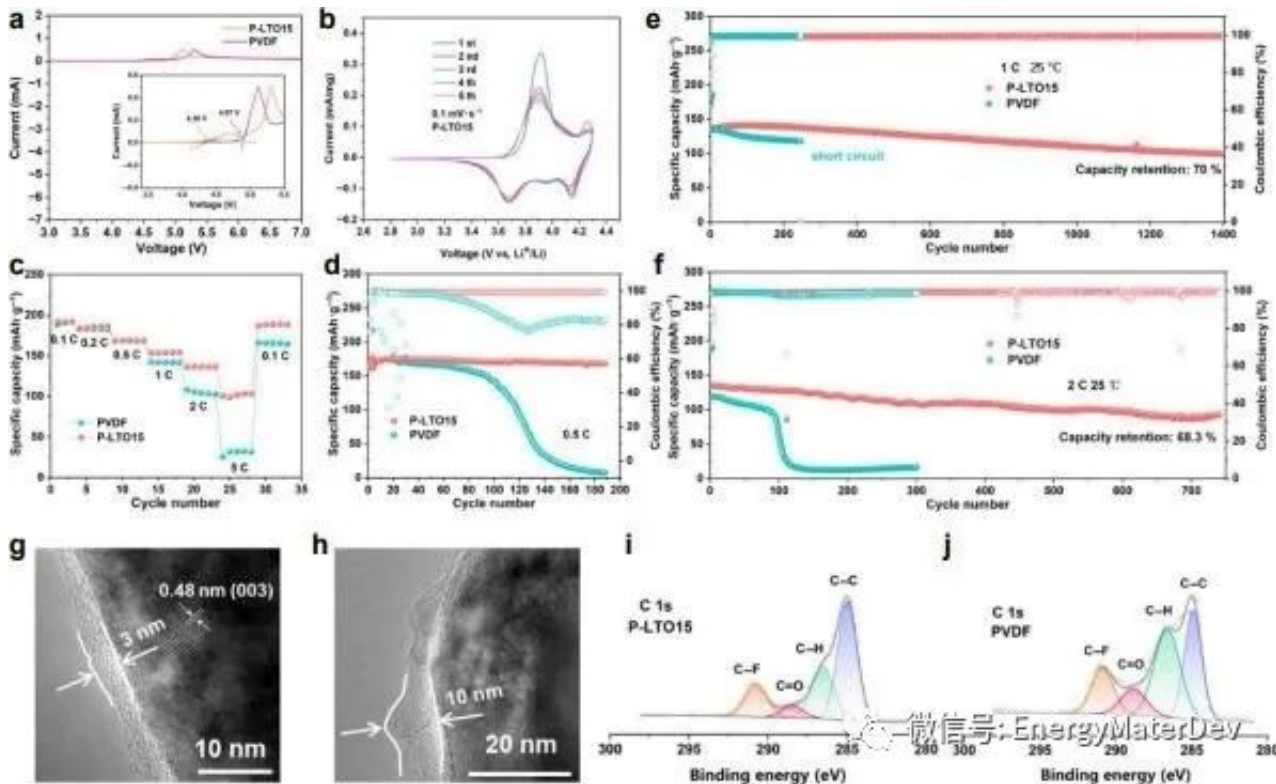


图5 NCM811/Li全电池电化学性能及正极与固态电解质界面机理分析

4、总结与展望：

该研究创新性地具有铁电性和离子传导性的 LiTaO₃ 陶瓷作为多功能填料，制备了聚偏氟乙烯(PVDF)基复合固态电解质，通过削弱聚合物/陶瓷之间的空间电荷层促进锂离子的跨物相传输，突破了锂离子在聚合物/陶瓷界面上的传输瓶颈。构建的 P-LTO15 复合固态电解质在室温下的离子电导率和锂离子迁移数分别达到 $4.90 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 和 0.45。此外，LiTaO₃ 陶瓷由于其铁电特性而在电池循环过程中能够发生自发极化，产生反向电场，有效地抵消负极界面处的锂尖端电势，促进锂的均匀沉积。同时在负极界面处生成的SEI含有更多的无机组分(Li₂SO₃)，加速了界面电荷转移，并抑制了锂负极和复合电解质之间的副反应。基于 P-LTO15 复合固态电解质的对称电池和固态全电池在室温下表现出了超长循环寿命。该工作提出了一种新的集离子导电性和铁电性于一体的陶瓷填料，有效提高了复合固态电解质的离子传输并调控界面处的锂沉积，实现了室温下固态锂金属电池的高性能运行。

5、通讯作者：

贺艳兵

清华大学深圳国际研究生院聘副教授，博士生导师，从事固态电池及关键材料的研究。迄今在 Nat. Nanotechnol.、Nat. Commun.、Adv. Mater.、Angew. Chem. Int. Ed.、Energy Environ. Sci. 等期刊发表论文 220 余篇；获中国授权发明专利 60 余项，PCT 专利 2 项，转移转化 6 项，主持制定固态电池团体标准 4 项。研究成果获国家技术发明二等奖（排名第五，2017）、广东省自然科学一等奖（排名第二，2019）、第十届侯德榜化工科学技术青年奖（2018）、广东省科学技术二等奖（排名第一，2015）。入选教育部国家级青年人才（2018）、2021 和 2022 年度科睿唯安全球高被引学者、英国皇家化学会会士（2022）和广东省特支计划科技创新青年拔尖人才（2015）。主持国家杰出青年科学基金项目（2023）、深圳市杰出青年基金项目（2020）、国家自然科学基金联合重点项目、面上项目和国家重点研发计划课题等。担任深圳全固态动力锂电池电解质工程研究中心主任、Energy Materials and Devices 执行主编、Chinese Chemical Letters 等杂志编委。

柳明

清华大学深圳国际研究生院助理教授、博士生导师。2017 年博士毕业于清华大学材料学院及香港科技大学机械与航天学院。其后加入代尔夫特理工大学从事博士后研究。研究方向主要为利用以固体核磁共振和中子深度剖析为代表的先进表征技术理解固固界面离子传输行为并回溯电极电解质结构设计。目前以第一/通讯作者在 Nature Nanotechnology、Nature Communications、Accounts of Chemical Research、Joule、ACS Energy Letters、Chemistry of Materials 等期刊发表论文 20 余篇，总被引 5300 余次（谷歌学术）。研究成果获广东省自然科学一等奖（排名第十，2019）和深圳市自然科学二等奖（排名第五，2015）。

期刊简介

Energy Materials and Devices (ISSN 3005-3315) 作为一本瞄准能源材料前沿领域、国际化的多学科交叉期刊，聚焦能源材料与器件领域的基础研究、技术创新、成果转化和产业化全链条创新研究成果，发表原创性、引领性、前瞻性研究进展，推动能源科学和产业发展，助力碳达峰、碳中和。

关注领域

具有引领性、创新性和实用性的先进能源材料与器件，包括但不限于：

二次电池

太阳能电池

燃料电池

液流电池

电容器

安全评估

电池回收

材料表征和结构解析

碳足迹和碳税负等主题

EMD 诚邀投稿

本刊已开放投稿，我们期待您的来稿。欢迎讲出您的科研故事，分享您的科研成果。

欢迎扫码订阅



欢迎扫码订阅期刊，您可留下邮箱地址，我们将在第一时间与您分享EMD的期刊精彩内容。

如果您对这本期刊感兴趣，希望与编辑团队探讨您的科研成果，交流您的期刊经验，了解期刊最新动态，欢迎您与我们联系，期刊路上，期待与您一路同行！

邮箱：

energymaterdev@tup.tsinghua.edu.cn

期刊主页：

<https://www.sciopen.com/journal/3005-3315>

投稿系统：

<https://mc03.manuscriptcentral.com/emd>



扫码关注

小编微信二维码 欢迎您添加 谢谢



引领能源创新
促进材料研究
加强器件应用
推动低碳发展

Lead energy innovation
Promote materials research
Strengthen devices application
Drive low-carbon development

微信号: EnergyMaterDev

来源 : Energy Materials and Devices

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发