

引用格式:贺禧,吴昊,尧猛.复合固态电解质-正极界面空间电荷层调控构建长循环固态电池[J].有色设备,2025,39(3):21-29.

HE Xi, WU Hao, YAO Meng. Regulation of space charge layer at composite solid electrolyte-cathode interface for constructing long-cycle solid-state batteries[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(3): 21-29.

复合固态电解质-正极界面空间电荷层调控 构建长循环固态电池

贺禧,吴昊*,尧猛*

(四川大学材料科学与工程学院,四川成都610064)

[摘要]单一的无机和有机固态电解质的性能存在局限,这推动了用于固态锂电池(Solid-State Lithium Batteries SSLBs)的复合固态电解质(Composite Solid Electrolytes, CSEs)的发展。然而,在正极/复合固态电解质界面处(Interface of Cathode and CSE, I_{c-c})存在贫锂空间电荷层(Space Charge Layers, SCLs),使得锂离子的传输受限,这阻碍了离子电导率的提升,并影响了固态锂电池的电化学性能。在此,研究了一种由铁酸铋(BiFeO_3)复合的新型固态电解质,其存在削弱了 I_{c-c} 处的贫锂空间电荷层,激活了锂离子传输通道,使锂离子能够高效地穿过固态电池内部各界面进行扩散。此设计实现了 $1.24 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率和0.81的高锂离子迁移数,与不含 BiFeO_3 的情况相比,提升了约2倍。因此,使用 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 正极的全固态锂电池展现出优异的电化学性能,在0.5C的倍率下循环200次后仍能保持92.3%的容量。通过削弱贫锂空间电荷层来激活界面处的锂离子传输通道这一创新,为实现性能更优异的复合固态电解质和固态锂电池提供了一条新途径。

[关键词] 复合物固态电解质;空间电荷层;离子传输通道;锂金属电池;界面化学势;固态电池

[中图分类号] TM912 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2025)03-0021-09

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.03.002

0 引言

固态锂电池(SSLBs)因其高能量密度和高安全性而受到了广泛关注^[1-4]。作为固态锂电池的核心部件,单一无机和有机固态电解质(SSEs)性能欠佳,推动了高性能复合固态电解质(CSEs)的探索^[5-7]。一般来说,复合固态电解质结合了固态聚合物电解质的柔韧性以及陶瓷超导体的高离子电导率等优点,在理论上具有优异的离子电导率和出色的机械性能^[8,9]。然而,固态电池中正极和电解质之间较大的化学势差异会引发空间电荷层(SCLs)的产生^[10],从而阻碍锂离子穿过正极/复合固态电

解质界面处(Interface of Cathode and CSE, I_{c-c})^[11,12]。这一原因导致实际离子电导率较低,与理论值相差甚远^[13]。因此,迫切需要构建兼具高离子电导率和界面相容性的复合固态电解质,以推动固态锂电池的实际应用。

研究人员已经提出了各种策略来减轻空间电荷层的影响。例如,李等^[14]证明,在 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ (LLZTO)上涂覆共轭聚(1,3-二氧戊环)可减少锂离子的消耗,从而调节空间电荷层,并实现锂离子的快速扩散。虽然这一方法已显示出有前景的成果,但并没有从空间电荷层动力学的基本角度来设计或构建复合固态电解质。空间电荷层与离子电导

[收稿日期] 2025-03-26

[基金项目] 国家自然科学基金(22408239);四川科技项目(2024NSFSC0987)。

[第一作者] 贺禧(2000—),男,四川成都人,硕士,主要研究方向为固态电解质。

[通信作者] 吴昊(1981—),男,四川南充人,研究员,博士,主要研究方向为锂二次电池电极材料。

尧猛(1996—),男,江西抚州人,副研究员,博士,主要研究方向为固态电解质。

率之间的关系由以下公式定义^[15]。

$$G_i \approx (4\lambda RT/AF^2 D_{Li^+} c_{Li^+}^{bulk}) [\theta_{Li^+}/(1 - \theta_{Li^+})] \quad (1)$$

式中： G_i 表示离子电导率（将 $c_{Li^+}^{bulk}$ 的值设为 1 m^{-3} 以使单位无量纲）； θ_{Li^+} 表示锂离子浓度的富集或贫瘠程度（取值在 -1 到 1 之间）， $\theta_{Li^+} > 0$ 表示锂富集效应，载流子浓度增加， $\theta_{Li^+} < 0$ 表示锂贫瘠效应且载流子浓度降低。

根据这个模型，当 $\theta_{Li^+} > 0$ 时 $G_i > 0$ ，表明离子电导率得到了增强。能否通过削弱贫锂空间电荷层以确保 $G_i > 0$ ，从而降低正极与复合固态电解质之间（Interface of Cathode and CSE, I_{C-C} ）的界面电阻，并增强正极与复合固态电解质之间的界面相容性，成为一个重要问题。

在此，从空间电荷层的电场本质提出了一类解决办法，即加入一类介电性材料，可在锂金属电池充放电过程中产生相反的内建电场。这一内建电场方向与原本 I_{C-C} 处阻碍锂离子传输的空间电荷层方向相反，通过电场削弱的效应将原本复合固态电解质中的理论离子电导率“释放”出来。选取铁酸铋

(BiFeO_3) 材料，可由 Bi_2O_3 加工得到，用于制备新型复合固态电解质，命名为 PHBFT。试验中，通过压电力显微镜测出 PHBFT 固态电解质的磁滞回线，进一步通过表面电势 (KPFM) 测试可从测试结果直接观测到 PHBFT 电解质 I_{C-C} 处的空间电荷层被削弱。基于 PHBFT 的固态锂金属电池表现出优异的电化学性能，组装的高压 $\text{Li/PHBFT/LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (NCM9055) 电池在 0.5C 的倍率下展示出 $181.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的优异容量，循环 200 圈后每圈衰减率仅为 0.038% 。介电材料的引入还可以使电解质内部锂盐发生充分解离，进一步增加可转移锂离子浓度，这一结果可由拉曼测试分析共同验证。相较于未添加 BiFeO_3 的 PHT 电解质，PHBFT 具有更突出的电化学性能以及稳定性，凸显了通过调控空间电荷层作为实现先进复合固态电解质的变革性策略的潜力。

1 试验部分

本论文所使用主要试剂原料及其信息，如表 1 所示。

表 1 材料制备涉及的主要试剂
Table 1 Main reagents involved in material preparation

药品名称	化学式	规格/纯度	生产厂家
聚偏氟乙烯-六氟丙烯	PVDF-HFP	电池级	上海阿拉丁试剂有限公司
双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂	LiTFSI	电池级	Solavy
1-乙基-3-甲基咪唑啉双(三氟甲基磺酰基)亚胺	EMIMTFSI	电池级	兰州化学物理所
磷酸铁锂	LiFeO_4	电池级	合肥科晶材料技术有限公司
镍钴锰酸锂	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	电池级	合肥科晶材料技术有限公司
五水合硝酸铋	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海阿拉丁试剂有限公司
聚丙烯腈	PAN	分析纯	Maclin
三氧化二镧	La_2O_3	分析纯	成都科隆化学有限公司
二氧化钛	TiO_2	分析纯	金山化学试剂有限公司
一水合氢氧化锂	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	成都科隆化学有限公司
甲酰二甲胺	DMF	分析纯	上海阿拉丁试剂有限公司
N-甲基吡咯烷酮	NMP	分析纯	上海阿拉丁试剂有限公司
纳米氧化铁粉末	Fe_2O_3	分析纯	成都科龙化工试剂厂
氯化钾	KCl	分析纯	成都科龙化工试剂厂
溴化钾	KBr	分析纯	成都科龙化工试剂厂
硝酸	HNO_3	分析纯	成都科龙化工试剂厂
碳酸钠	Na_2CO_3	分析纯	成都科龙化工试剂厂
硝酸银	AgNO_3	分析纯	上海阿拉丁试剂有限公司
盐酸	HCl	分析纯	成都科龙化工试剂厂
导电炭黑	Super-P	电池级	合肥科晶材料技术有限公司
聚偏氟乙烯	PVDF	分析纯	上海阿拉丁试剂有限公司
涂炭铝箔	AL/C	电池级	合肥科晶材料技术有限公司

2 材料制备

2.1 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO) 的合成

将氧化镧 (La_2O_3 , 1.79 g, 0.275 mmol)、一水合氢氧化锂 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 0.16 g, 1.75 mmol) 和二氧化钛 (TiO_2 , 0.80 g, 10 mmol) 放入一个装有氧化锆 (ZrO_2) 研磨球的聚乙烯球磨罐中。加入无水乙醇, 直至其液面达到约 70% 球磨罐内壁高度, 然后将混合物均匀球磨 12 h。球磨完成后, 把浆料倒入研钵中, 在 60 °C 下烘烤 2 h。将干燥后的原料研磨成粉末, 再放入马弗炉中煅烧, 以 3 °C \cdot min⁻¹ 的升温速率将温度升至 1 100 °C, 并保持 12 h, 得到 LLTO 晶体。

2.2 BiFeO_3 的制备

按照化学计量 1:1 的比例取相应的 Bi_2O_3 和 Fe_2O_3 粉末, 混合均匀; 再取 KCl 、 KBr 2 种熔融盐以 1:1 的比例加入其中, 充分混合。混合好的原料置于磁舟中, 在马弗炉中以 3 °C \cdot min⁻¹ 的升温速率将温度升至 750 °C, 保持 2 h, 冷却后取出。将热处理后的粉末研磨均匀, 用去离子水洗涤, 并用 AgNO_3 溶液测试过滤后的上清液, 直至无沉淀物为止。将过滤后的粉末进行干燥, 即为 BiFeO_3 。

2.3 LLTO- BiFeO_3 耦合填料的制备

将 0.9 g 聚丙烯腈 (PAN)、500 mg 制得的 LLTO

晶体和 500 mg 制得的 BiFeO_3 粉末溶解于 9 g DMF 液体中, 持续搅拌 12 h, 得到均匀溶液。将溶液置于针管中进行静电纺丝制备, 制备过程中的工作电压、收集距离和流速分别为 20 kV、15 cm 和 0.5 mL \cdot min⁻¹。完成纺丝后将薄膜从玻璃纸上剥离下来, 转移到 60 °C 的烘箱中放置 12 h。然后将薄膜放入马弗炉中煅烧, 以 3 °C \cdot min⁻¹ 的升温速率将温度升至 600 °C, 并保持 2 h, 得到前驱体填料。

3 表征结果与分析

3.1 材料物化性能

图 1(a) 所示为 PHBFT (直径 19 mm 小圆片) 的光学图像, 其具有良好的机械强度和韧性, 弯折后可恢复原状, 整体呈现 BiFeO_3 所带淡红色, 在外观上与传统商用 PP 隔膜类似。对静电纺丝、烧结工艺后的 LLTO- BiFeO_3 耦合填料进行了 SEM 形貌表征, 如图 1(b) 所示。可明显观察到直径在 1 μm 左右的纤维束结构。烧结过后材料保持纤维状的形貌, 且其上的 LLTO- BiFeO_3 耦合填料呈现均匀的颗粒状分布, 这可归因于静电纺丝过程中的高压和高温烧结的综合作用。同时, 因为此结构形成的支撑网络, PHBFT 固态电解质的整体机械性能有所提升。通过扫描电子显微镜观测 PHBFT 材料表面形貌, 可发现 PHBFT 具有均匀多孔的表面 (图 1(c)), 且没有

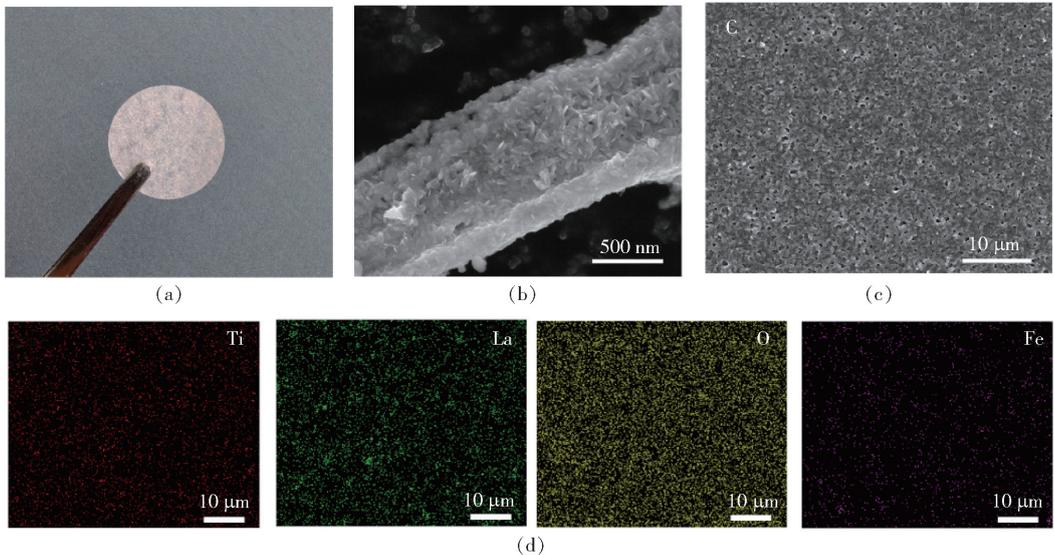


图 1 (a) PHBFT 的光学图像; (b) LLTO- BiFeO_3 耦合填料 SEM 图像; (c) PHBFT 表面 SEM 图像; (d) EDS mapping 结果

Fig. 1 (a) Digital photograph of PHBFT; (b) SEM image of the LLTO- BiFeO_3 coupled fillers; (c) surface of PHBFT; (d) EDS mapping of PHBFT

过多起伏。结合 EDS(图 1(d))可知,Ti、La、O、Fe 等元素组分均匀分布,表明 LLTO-BiFeO₃耦合填料与 PVDF-HFP 聚合物基体复合均匀,形成了稳定的支撑网络。

3.2 电化学性能及介电性质

为验证 LLTO-BiFeO₃填料的耦合情况,分别对 PVDF-HFP、PHBFT 和煅烧后的 LLTO-BiFeO₃耦合填料进行了 XRD 测试,测试结果如图 2(a)所示。在 XRD 测试结果中,观察到 LLTO-BiFeO₃耦合填料在 24.5°和 32.5°左右出现了属于 LLTO 和 BiFeO₃的特征峰,且在 32.5°左右属于 BiFeO₃的特征峰为清晰的双峰,测试结果与之匹配良好,并未出现峰融合的情况,再次证明合成的 LLTO-BiFeO₃晶体结构稳定,纯度较高。此外,基本上没有其他杂质峰出现。以上结果表明,在静电纺丝耦合过程中,BiFeO₃和 LLTO 的晶体结构未发生改变,并实现了良好的

耦合。同时,图中 PHBFT 的 XRD 谱图也可观察到 LLTO-BiFeO₃耦合填料的特征峰,表明在制备固态电解质的过程中,Bi₂O₃-LLTO 耦合填料与 PVDF-HFP 聚合物基体产生了良好复合。

在此基础上,对 BiFeO₃-LLTO 耦合填料进行了 HR-TEM 测试。通过 XRD 测试和 PDF 卡片(#46-0465)可知,LLTO 对应于 Pm-3m 空间群结构。在 HR-TEM 图像中,可以找到 LLTO 晶体对应的(110)和(111)晶面,其晶格间距分别为 2.74 Å 和 2.23 Å;在同一区域中也可以观察到 BiFeO₃的晶体结构,根据 PDF 卡(#14-181),BiFeO₃对应于 R-3m 空间群结构,为扭曲的三斜钙钛矿结构。在 HR-TEM 图像中,可以观察到与 BiFeO₃相对应的晶格间距分别为 2.79 Å 和 2.81 Å 的(110)和(012)晶面。这不仅表明静电纺丝、煅烧后 BiFeO₃和 LLTO 的晶体结构保持不变,而且证明了 LLTO-BiFeO₃填料的

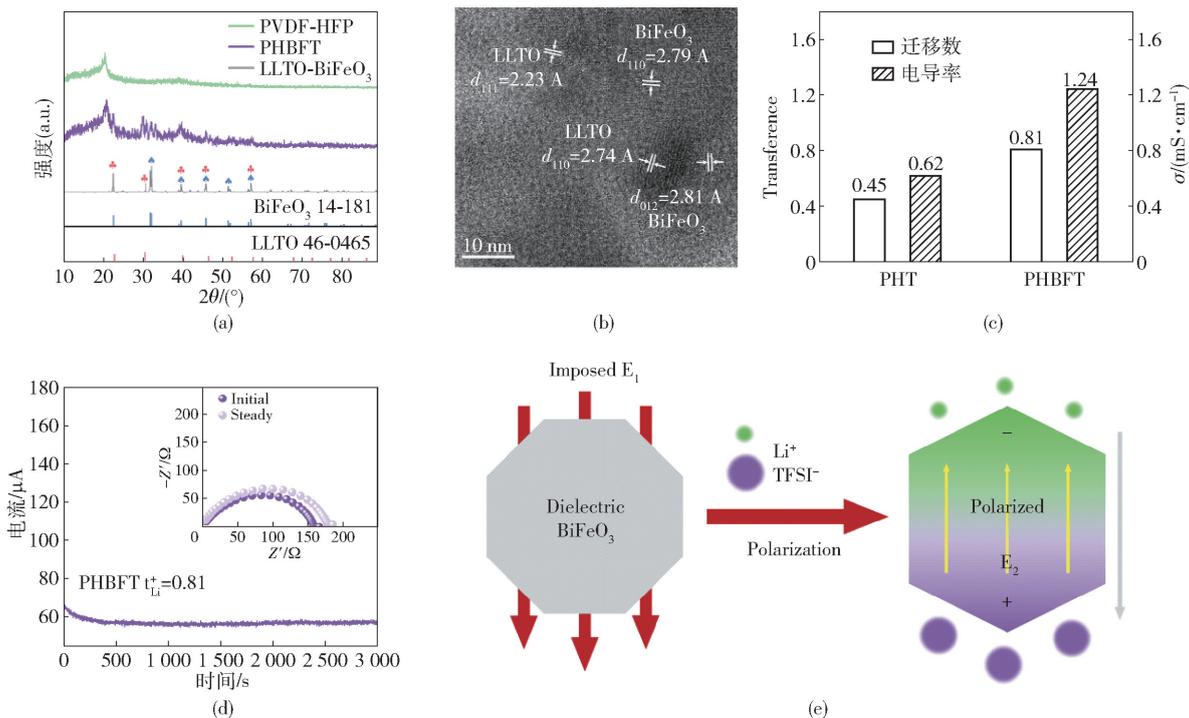


图 2 (a) PHBFT、PVDF-HFP 和 LLTO-BiFeO₃耦合填料的 XRD 谱图;(b) LLTO-BiFeO₃耦合填料的 HR-TEM 图;(c) 复合电解质的离子电导率和迁移数;(d) PHBFT 在室温下 Li/CSEs/Li 电池的 V-T 图(附图代表电池稳定前后的阻抗谱图,ΔV = 10 mV);(e) 介电材料 BiFeO₃极化的原理图

Fig. 2 (a) XRD pattern of PHBFT, PVDF-HFP and coupled LLTO-BiFeO₃ fillers. (b) High-resolution transmission electron microscopy image of the coupled LLTO-BiFeO₃ fillers and heterojunction. (c) Ionic conductivity and of CSEs. (d) V-T diagram of Li/PHBFT/Licellatroom temperature (The attached figures represent the impeded ancespectra of the battery before and after stabilization, ΔV = 10 mV). (e) Schematic diagram of polarized dielectric material BiFeO₃

良好耦合形成的异质结。

在 20 °C 室温下对 PHBFT 复合电解质的离子电导率进行了测试,如图 2(c)所示,PHBFT 的离子电导率达到了 $1.24 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,远大于未添加 BiFeO_3 的 PHT($0.62 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)。出现这一现象的原因是介电材料 BiFeO_3 在电池中形成的内建电场削弱了 $\text{I}_{\text{c-c}}$ 处的贫锂空间电荷层,加速了锂离子的传输通道,提高了锂离子的传输效率。对于复合固态电解质,锂离子迁移数(t_{Li^+})也是决定其组装的固态电池能否实现高性能的关键参数^[9]。试验中,采用 Bruce 和 Vincent 提出的经典稳态电流法测试复合固态电解质的锂迁移数。通过测试 Li/PHBFT/Li 电池的计时电流(图 2(d))^[16],计算得出 PHBFT 的锂离子迁移数达到了 0.81,高于 PHT 的 0.45。出现这一情况的原因也是由于 BiFeO_3 激发的内建电场削弱了的贫锂空间电荷层。分析 PHBFT 和 PHT 极化前后的 EIS 图可知(图 2(d)),PHBFT 平稳电流前后的阻抗为 161Ω (稳态前)和 184Ω (稳态后),前后的变化非常微弱。值得注意的是,PHBFT 拥有较高的锂离子迁移数,这是因为 BiFeO_3 激发的内建电场还可起到解离锂盐的作用,使得在固态电解质周围有更多游离锂离子。由锂离子迁移数的本质可认为这一效应增加了锂离子在传输电荷中的占比,这一推

测可由后续的拉曼光谱分析验证。

上述测试并讨论了 PHBFT 固态电解质的一系列基础表征。与 PHT 对比中,提高的离子电导率、锂离子迁移数等性质是由于介电材料 BiFeO_3 在 $\text{I}_{\text{c-c}}$ 处极化生成的内建电场削弱了界面处的贫锂空间电荷层所致。介电材料 BiFeO_3 极化的原理图,如图 2(e)所示,在外加电场 E_1 的作用下,介电材料 BiFeO_3 在 $\text{I}_{\text{c-c}}$ 界面处在产生一反向电场 E_2 。此反向电场可对 $\text{I}_{\text{c-c}}$ 界面处的贫锂空间电荷层进行削弱(可通过后续 KPFM 测试观测),降低其对锂离子在界面传输的阻力。同时,针对锂离子迁移数的提升,则是因为产生的内建电场对固态电解质中的锂盐(LiTFSI)进行了充分解离,提升了可传导锂离子数量(通过拉曼测试验证)。

首先测试 PHBFT 在加入 BiFeO_3 材料后的介电性质,利用了压电力显微镜(Piezoelectric Force Microscope, PFM)研究铁电材料的电畴结构、和微区电滞回线。

如图 3(a)所示,对添加了 BiFeO_3 填料的 PHBFT 固态电解质施加 $\pm 10 \text{ V}$ 的电压信号,其产生了明显的矩形磁滞回线,具有介电材料独特的性质。而对 PHT 施加同样范畴的电压偏转,未收到磁滞回线或介电型号(图 3(b))。此外,PHBFT 在同样的

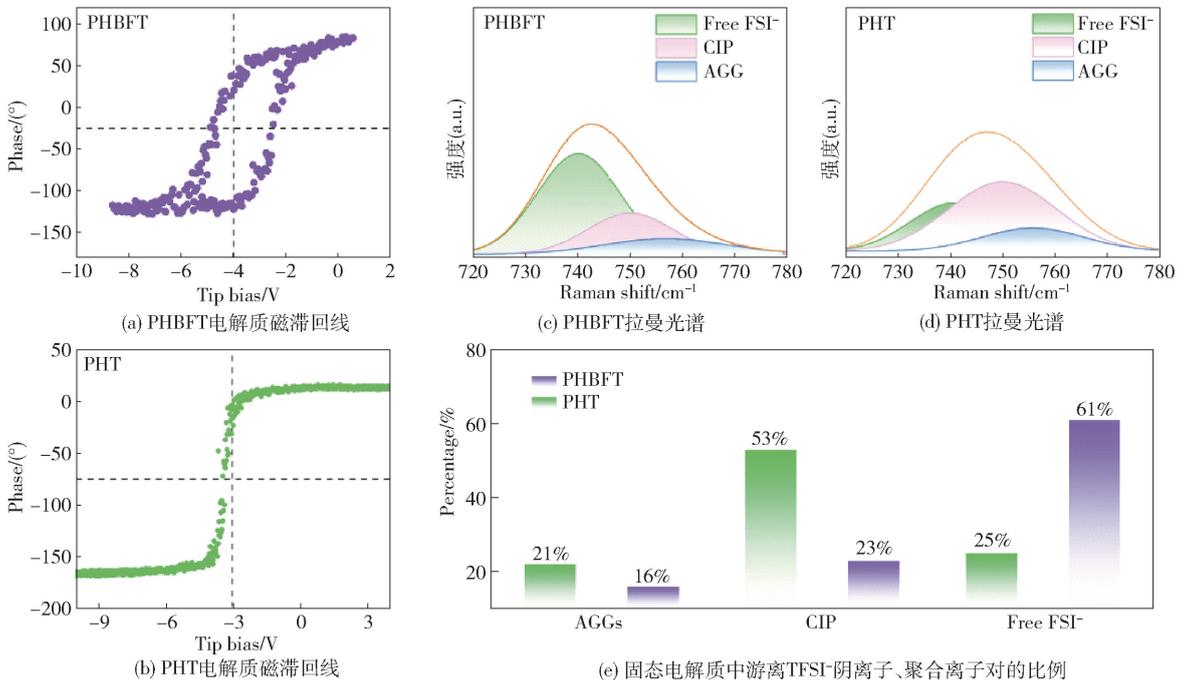


图 3 压电力显微镜分析

Fig. 3 Hysteresis loop obtained from piezoelectric force microscopy analysis

电压偏转范围下的相位移动范围为 -125° 至 $+85^\circ$ ，总相位差为 210° ；而 PHT 在 $\pm 10\text{ V}$ 的偏转下相位移动范围为 -160° 至 $+10^\circ$ ，相差仅 170° 。PHBFT 在测试中显示的更宽的极化窗口和更明显的磁滞回线证明了其添加 BiFeO_3 填料后的强介电性质。

其次,通过拉曼光谱分析了 PHBFT 以及 PHT 电解质中的配位环境。由图 3(c)和(d)所示,利用高斯-洛伦兹模型(Gauss-Lorentzmodel)对光谱进行反旋,分峰后的结果显示在 740 cm^{-1} 、 750 cm^{-1} 以及 756 cm^{-1} 处存在 3 种不同的振动成分,分别对应游离 TFSI^- 、单个 Li^+ 和 TFSI^- 配位(CIP)以及 2 个或多个 Li^+ 和 TFSI^- 配位化合物(AGGs)^[17]。

图 3(e)为锂离子各形态的占比情况,可以发现 PHBFT 中无论是单个还是多个 Li^+ 和 TFSI^- 配位的形态对比 PHT 的情况均有所下降,尤其是单个 Li^+ 和 TFSI^- 配位形态,由原本 PHT 中占比 53% 下降至 23%,在上升的游离 TFSI^- 中,超过 80% 为原本单个 Li^+ 和 TFSI^- 配位的形态所贡献。这一数据

分析表明 PHBFT 激发的内建电场对单个 Li^+ 和 TF-SI^- 配位形态的解离效果更强,并且使固态电解质中产生了更多可传导电荷 Li^+ ,证明锂盐的解离得到了极大增强,使 PHBFT 拥有高锂离子迁移数^[18]。

为了更直观观测到内建电场对 $\text{I}_{\text{C-C}}$ 界面处空间电荷层的削弱情况,分别将 PHBFT/NCM9055 以及 PHT/NCM9055 进行混合模拟 $\text{I}_{\text{C-C}}$ 界面处情况,使用开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscopy, KPFM)对此二者表面接触电势差(Contact Potential Difference, CPD)进行了测试分析^[19]。如图 4(a)、(d)所示,首先选取了原子力显微镜测试图中的随机界面,测量的相对电势方向均为“探针尖端”指向“样品”。由于使用的探针处于相同条件下的电势,测量得到的绝对电位值与被测样品的表面电位可以建立一一对应关系。PHBFT/NCM9055 和 PHT/NCM9055 界面间相应的电势线扫描情况如图 4(b)、(e)所示,提取其中数据绘制对应的电势直方图(图 4(c)、(f))。由图 4(c)、(f)可知,PHBFT/

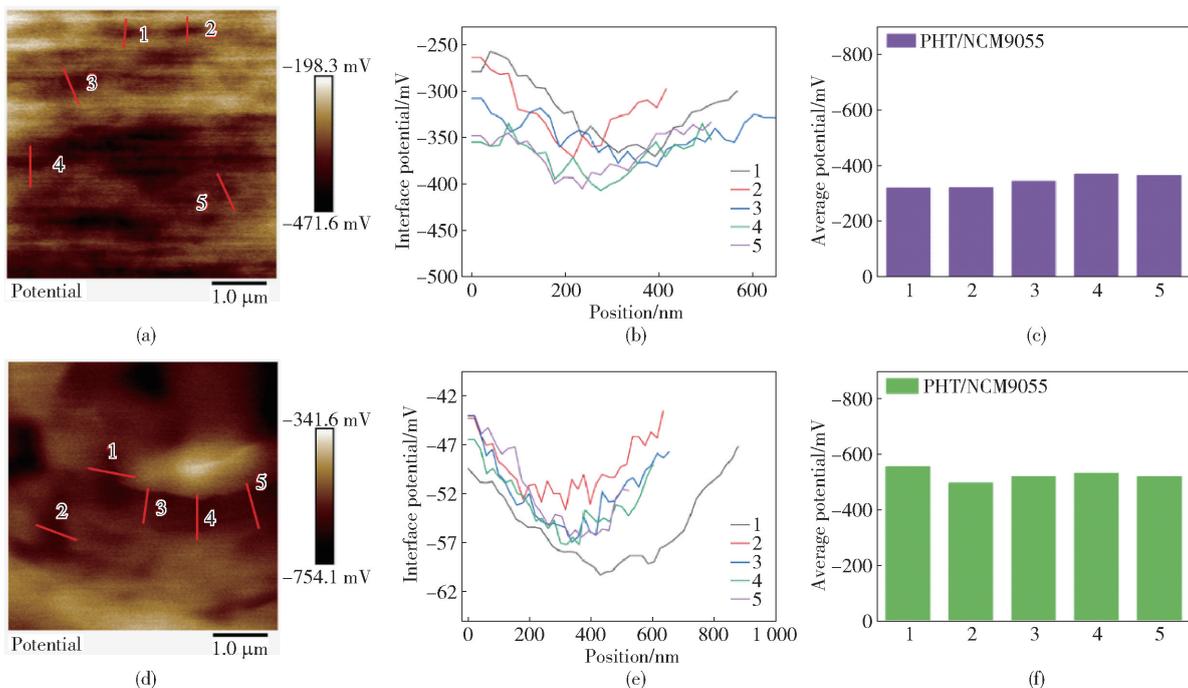


图 4 (a) PHBFT/NCM9055 和 (d) PHT/NCM9055 的开尔文探针力显微镜界面接触电位差图像; (b) PHBFT/NCM9055 和 (e) PHT/NCM9055 接触电位差图像提取的电势线轮廓图; (c) PHBFT/NCM9055 和 (f) PHT/NCM9055 接触电位差变化直方图

Fig. 4 Kelvin probe force microscopy interfacial contact potential difference images of the (a) PHBFT/NCM9055, and (d) PHT/NCM9055. (be) Line profile extracted from the contact potential difference images. Contact potential difference variation histograms of (c) PHBFT/NCM9055 and (f) PHT/NCM9055

NCM9055 间的相对电势差约为 -340 mV , 仅为 PHT/NCM9055 界面间电势 (-600 mV) 的 56%, 这一结果表明 BiFeO_3 填料有效降低了 I_{c-c} 处的界面电势, 减弱了原本阻碍锂离子传输的贫锂空间电荷层^[20]。这一测试可以从数据上直观地观测出空间电荷层的变化情况, 也对前文关于 PHBFT 固态电解质的性质提升做出了解释。

4 固态电池及性能测试

基于上述进行的系列测试将 PHBFT 固态电解质与磷酸铁锂(LFP)正极进行配对, 组装了 Li/PHBFT/LFP 锂金属固态电池。

4.1 Li/PHBET/LFP 锂金属固态电池

如图 5 所示, 为 Li/PHBFT/LFP 和 Li/PHT/LFP 电池在 0.5C 倍率下的长循环性能。在首次充放电中, PHBFT 基固态电池可到到 159.1 mAhg^{-1} , 在 0.5C 下进行 50 次循环后容量仍然保持在 158.3 mAhg^{-1} , 容量保持率为 99.5%。在此过程中 BiFeO_3 激发内建电场对 I_{c-c} 界面处贫锂空间电荷层进行削弱, 使原本 PHT 固态电解质中理论高锂离子电导率得到“释放”, 改善了锂离子界面传输效率, 同时构建了稳定的 CEI 界面。即使在稳定运行超过 300 圈后, Li/PHBFT/LFP 锂金属固态电池仍能保持 149.2 mAhg^{-1} 的比容量, 相较最初容量保持率为 93.8%, 每圈衰减仅为 0.02%。相比之下, Li/PHT/LFP 在超过 100 圈后容量便开始急剧下降, 不仅初始容量 (130.1 mAhg^{-1}) 相对于 PHBFT 更低, 并且从一开始就存在容量下降的趋势, 220 个循环后仅能保持 88.6 mAhg^{-1} 的容量, 容量保持率为 67.8%, 平均每圈衰减 0.15%。此循环稳定性较差可归咎于 Li/PHT/LFP 在 I_{c-c} 界面处贫锂空间电荷层对锂离子传输带来的阻碍以及不稳定的 CEI 界面产生的副反应导致的库伦效率下降^[21]。

4.2 Li/PHBFT/NCM9055 电池

为持续提升 PHBFT 基固态电池的能量密度, 将 PHBFT 固态电解质与镍钴锰酸锂正极 NCM9055 进行配对, 组装了 Li/PHBFT/NCM9055 电池。图 6 为 Li/PHBFT/NCM9055 和 Li/PHT/NCM9055 电池在 0.5C 倍率下的长循环性能。从图中可知, 首次循环后 Li/PHBFT/NCM9055 电池表现出 181.9 mAhg^{-1} 的容量, 在 50 次循环后稳定在 175.0 mAhg^{-1} 左右, 容量保持率为 96.2%。即使在 0.5C 倍率下稳定运

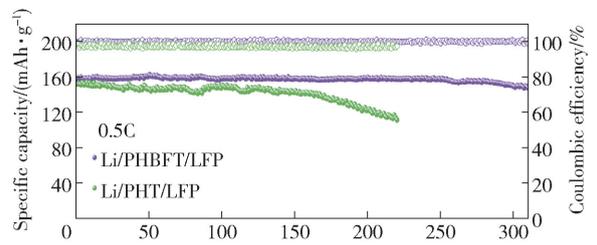


图 5 在 0.5C 倍率下 Li/PHBFT/LFP 和 Li/PHT/LFP 电池的长循环性能测试

Fig. 5 Cyclingper for mances of Li/PHBT/LFP cell and Li/PHT/LFP cell at 0.5C

行 200 圈后, Li/PHBFT/NCM9055 电池仍然能保持 167.9 mAhg^{-1} 的高容量, 保持率为 92.3%, 每圈仅衰减 0.038%。与之形成对比, Li/PHT/NCM9055 电池不仅初始容量较低 (171.3 mAhg^{-1}), 在运行不到 150 圈后即短路 (容量衰减: $171.3 \sim 125.3\text{ mAhg}^{-1}$, 每圈衰减为 0.2%), 这表明 PHBFT 相对于 PHT 与 NCM9055 正极更加适配, 这可能是因为 NCM9055 带来的高压环境会进一步加剧 Li/PHT/NCM9055 电池在 I_{c-c} 界面处的贫锂空间电荷层, 使得界面间锂离子传导更加困难^[22]。

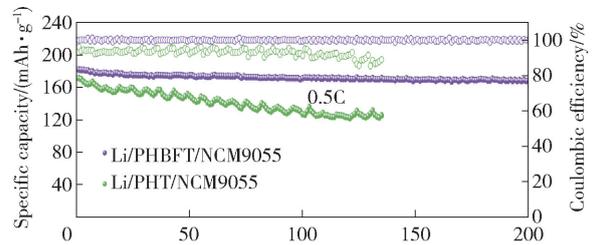


图 6 在 0.5C 倍率下 Li/PHBFT/NCM9055 和 Li/PHT/NCM9055 电池的长循环性能测试

Fig. 6 Cyclingper for mance of Li/PHBFT/NCM9055 battery and Li/PHT/NCM9055 battery at 0.5C

5 结论

基于调控贫锂空间电荷层的思路, 本文选用了介电材料 BiFeO_3 对复合固态电解质进行改性。

1) 采用静电纺丝合成了具有均匀纤维束结构的耦合 LLTO- BiFeO_3 填料。利用 BiFeO_3 激发的内建电场削弱了 I_{c-c} 界面处阻碍锂离子传输的贫锂空间电荷层, 达到“释放”复合固态电解质中的理论高锂离子电导率的目的。

2) 所制备的 PHBFT 室温下展示出优异离子电

导率 $1.24 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相较于 PHT 提高了 2 倍; 尤其是锂迁移数, 提升至 0.81, 这归因于内建电场对于锂盐的充分解离, 这一结果可由拉曼测试证明。同时通过压电力显微镜 (PFM) 测出 PHBFT 固态电解质的磁滞回线, 进一步通过表面电势 (KPFM) 测试可从测试结果直接观测到 PHBFT 电解质 $\text{I}_{\text{C-C}}$ 处的贫锂空间电荷层被削弱。

3) 基于 PHBFT 的固态锂金属电池表现出优异的电化学性能, 组装的高压 Li/PHBFT/NCM9055 电池在 0.5C 的倍率下展示出 181.9 mAhg^{-1} 的优异容量, 循环 200 圈后每圈衰减率仅为 0.038%。同时, 进一步探究了 $\text{I}_{\text{C-C}}$ 界面处形成的 CEI 层, 由 XPS 刻蚀测试测试结果可知, 在经历长循环后, NCM9055 极片表面生成了均匀、稳定的 CEI 层, 这一结果也为 PHBFT 的长循环稳定性提供了支撑。相较于未添加 BiFeO_3 的 PHT 电解质, PHBFT 的电化学性能以及稳定性得到了极大的提升。

综上所述, 制备出一类新型复合固态电解质, 为“释放”复合固态电解质中理论高离子电导率提供了一类新的方法。为全固态电池的设计和应用提供了全新思路, 再次凸显了通过调控空间电荷层作为实现先进复合固态电解质的变革性策略的潜力。

[参考文献]

[1] LI M, LU J, CHEN Z, et al. 30 Years of lithium-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2018, 30(33): 1800561.

[2] XU W, WANG J, DING F, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(2): 513–537.

[3] CHENG X B, ZHANG R, ZHAO C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review [J]. *Chem Rev*, 2017, 117(15): 10403–10473.

[4] REN X, ZOU L, CAO X, et al. Enabling high-voltage lithium-metal batteries under practical conditions [J]. *Joule*, 2019, 3(7): 1662–1676.

[5] LIU C, YANG T, CAI W, et al. Flexible indoor perovskite solar cells by *in situ* bottom-up crystallization modulation and interfacial passivation [J]. *Adv Mater*, 2024, 36(24): 2311562.

[6] CHEN C, HU L. Nanocellulose toward advanced energy storage devices: structure and electrochemistry [J]. *Acc Chem Res*, 2018, 51(12): 3154–3165.

[7] JANEK J, ZEIER W G. Challenges in speeding up solid-state battery development [J]. *Nature Energy*, 2023, 8(3): 230–240.

[8] XIA W, ZHAO Y, ZHAO F, et al. Antiperovskite electrolytes for solid-state batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(3): 3763–3819.

[9] WANG Z-Y, ZHAO C-Z, SUN S, et al. Achieving high-energy and high-safety lithium metal batteries with high-voltage-stable solid electrolytes [J]. *Matter*, 2023, 6(4): 1096–1124.

[10] WU J F, GUO X. Origin of the low grain boundary conductivity in lithium ion conducting perovskites: $\text{Li}_{3x}\text{La}_{0.67-x}\text{TiO}_3$ [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(8): 5880–5887.

[11] WANG S, SUN Q, ZHANG Q, et al. Li-ion transfer mechanism of ambient-temperature solid polymer electrolyte toward lithium metal battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(16).

[12] TAKADA K, OHNO T, OHTA N, et al. Positive and negative aspects of interfaces in solid-state batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(1): 98–103.

[13] NOMURA Y, YAMAMOTO K, HIRAYAMA T, et al. Direct observation of a li-ionic space-charge layer formed at an electrode/solid-electrolyte interface [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(16): 5292–5296.

[14] LI J, CHEN J, XU X, et al. Enhanced interphase ion transport *via* charge-rich space charge layers for ultra-stable solid-state lithium metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024.

[15] MAIER J. Space charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution: I. conductance enhancement in the system ionic conductor-‘inert’ phase and application on $\text{AgCl}:\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{AgCl}:\text{SiO}_2$ [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1985, 46(3): 309–320.

[16] MAO H, YU W, CAI Z, et al. Current-density regulating lithium metal directional deposition for long cycle-life li metal batteries [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(35): 19306–19313.

[17] ZHAN X, LI M, ZHAO X, et al. Self-assembled hydrated copper coordination compounds as ionic conductors for room temperature solid-state batteries [J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 1056.

[18] YU L, YU L, LIU Q, et al. Monolithic task-specific ionogel electrolyte membrane enables high-performance solid-state lithium-metal batteries in wide temperature range [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 32(14).

[19] SHI P, MA J, LIU M, et al. A dielectric electrolyte com-

posite with high lithium-ion conductivity for high-voltage solid-state lithium metal batteries [J]. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18(6): 602–610.

[20] PANIGRAHI S, CALMEIRO T, MARTINS R, et al. Light-induced current mapping in oxide based solar cells with nanoscale resolution [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176: 310–317.

[21] ZHANG W, SHEN Z, LI S, et al. Engineering wavy-

nanostructured anode interphases with fast ion transfer kinetics: toward practical Li-metal full batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(39).

[22] CHU H, NOH H, KIM Y-J, et al. Achieving three-dimensional lithium sulfide growth in lithium-sulfur batteries using high-donor-number anions [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 188.

Regulation of space charge layer at composite solid electrolyte-cathode interface for constructing long-cycle solid-state batteries

HE Xi, WU Hao*, YAO Meng*

(Department of Advanced Energy Materials, College of Materials Science and Engineering, Chengdu 610064, China)

Abstract: The unsatisfactory performance of single inorganic and organic solid electrolytes has driven the development of composite solid electrolytes (CSEs) for solid-state lithium batteries (SSLBs). However, the existence of lithium-depleted space charge layers (SCLs) at the interface of cathode and CSEs (I_{C-C}) restricts lithium ion transport, which hinders the improvement of ionic conductivity and affects the electrochemical performance of SSLBs. Herein, we report a new type of solid electrolyte composite with bismuth ferrite (BiFeO₃). Its presence weakens the lithium-depleted SCLs at the I_{C-C} , activates lithium ion transport channels, and enables efficient diffusion of lithium ions across various internal interfaces of solid-state batteries. This design achieves a high ionic conductivity of 1.24 mS cm⁻¹ and a high lithium ion transference number of 0.81, which are approximately twice as high as those without BiFeO₃. Consequently, the all-solid-state lithium battery using LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O₂ cathode exhibits excellent electrochemical performance, retaining 92.3% of its capacity after 200 cycles at 0.5C. This innovation of activating lithium ion transport channels at the interface by weakening lithium-poor SCLs provides a new approach for achieving high-performance composite solid electrolytes and solid-state lithium batteries.

Keywords: composite solid electrolyte; space charge layer; ion transport channel; lithium metal battery; interfacial chemical potential; solid-state battery

