

流延法制备高锂离子电导 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 固态电解质及其环氧树脂改性

陈棋 尚学府 张鹏 徐鹏 王淼 今西誠之

$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ high lithium ion conducting solid electrolyte prepared by tape casting and modified with epoxy resin

Chen Qi Shang Xue-Fu Zhang Peng Xu Peng Wang Miao Nobuyuki Imanishi

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), **66**, 188201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.188201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.188201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[氟化时间对环氧树脂绝缘表面电荷积累的影响](#)

[Influence of fluorination time on surface charge accumulation on epoxy resin insulation](#)

物理学报.2012, 61(15): 158201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.158201>

流延法制备高锂离子电导 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 固态电解质及其环氧树脂改性*

陈棋¹⁾ 尚学府²⁾ 张鹏¹⁾ 徐鹏¹⁾ 王淼^{1)†} 今西誠之³⁾

1)(浙江大学物理学系, 杭州 310027)

2)(江苏大学物理系, 镇江 212013)

3)(日本三重大学工学部, 津市 514-8507)

(2017年4月3日收到; 2017年5月23日收到修改稿)

以溶胶凝胶法合成的高纯 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 纳米晶体粉末为原料, 通过流延法成膜, 在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧5 h合成LATP固态电解质片; 对其进行环氧树脂改性后, 能量色散X射线光谱元素图像表明环氧树脂完全浸入LATP内部, 可以有效防止水渗透. 研究发现流延法合成的LATP固态电解质在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时电导率高达 $8.70 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、活化能为 0.36 eV 、相对密度为 89.5% . 经过环氧树脂改性后电导率仍高达 $3.35 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、活化能为 0.34 eV 、相对密度为 93.0% . 高电导隔水的环氧树脂改性LATP固态电解质可作为锂金属保护薄膜用于新型高比容量电池.

关键词: $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 固态电解质, 环氧树脂改性, 流延法

PACS: 82.45.Xy, 82.33.Pt, 82.45.Gj, 66.30.H-

DOI: 10.7498/aps.66.188201

1 引言

近年来, 高能量密度储能设备因其在电动力汽车、便携式电子产品等领域的巨大应用潜力, 得到了广泛的研究^[1]. 锂金属比容量高达 3860 mAh/g , 被用作锂空气电池^[2]、锂硫电池^[3]、全固态锂离子电池^[4]等体系的阳极, 但是锂具有强还原性、低氧化还原电位, 常会引起复杂的副反应, 降低电池的循环寿命. 例如: 在有机锂空气电池中, 锂金属会与溶解电解液中的氧气、氧还原产物和电解液溶剂反应, 产生不可逆的副反应产物^[5,6]; 在锂硫电池中, 锂金属阳极会与溶解在电解液中的放电产物多硫化物反应, 造成穿梭效应^[7]. 因此, 采用高锂离子电导固态电解质薄膜保护锂金属电极, 来提高电池稳定性、循环寿命、安全性, 将成为高比容量锂电池的发展方向^[8-12].

早在1990年, Aono等^[13]就报道了用 M^{3+} ($M^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$,

$\text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}$) 部分替代 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中 Ti^{4+} 后锂离子电导的变化, 当掺杂元素为Al和Sc时具有最高的电导率, 为 $7 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (298 K). Fu^[14]首次采用熔融淬火法合成了 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, 其室温电导率高达 $1.3 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 但是热处理温度高达 $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 势必导致锂挥发. Arbi等^[15]报道了 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ 中不同掺杂浓度 $0 \leq x \leq 0.7$ 时的影响, 发现当 $x \leq 0.2$ 时Al的掺杂增加了锂离子的浓度, 同时增加了晶体电导, 当 $x > 0.2$ 时晶体电导不再变化. Xu等^[16]、Kosova等^[17]和Huang等^[18]分别采用溶胶凝胶法、机械活化法、共沉淀法制备了 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, 对应的室温电导率分别为 $6.13 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $6.2 \times 10^{-5}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $1.83 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 以上所有的方法都无法达到量产, 因为它们都要将制备得到的 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 粉末, 球磨压片制备LATP片, 并且除熔融淬火法所得的LATP片以外, 其余均存在大量空隙而无法阻挡水等小分子渗透. 目前, 已经商业化的只有熔融淬火法制备的

* 国家自然科学基金(批准号: 61471317)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: miaowang@css.zju.edu.cn

LATP 玻璃陶瓷, 但是因设备条件高、烧结能耗高、流程复杂等众多因素导致该方法制备的 LATP 价格昂贵. 因此, 寻找一种低成本、易量产的方法制备高电导、能隔水的固态电解质, 成为目前研究的目标.

本文首先通过 X 射线衍射 (XRD) 分析相纯度确定溶胶凝胶法中粉末结晶温度和流延法中重结晶温度; 然后, 对电解质片在不同温度下的阻抗和活化能进行了测量; 环氧树脂填充 LATP 空隙对其改性, 氯离子渗透实验表明 LATP-epoxy 具有隔水能力, 能量色散 X 射线光谱 (EDX) 元素图像表明环氧树脂完全渗入 LATP 内部, 并且改性后电导率未明显下降. 使用透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分别表征了 LATP 粉末、LATP-epoxy 表面和断面形貌, 并分析了 LATP 在室温下具有高电导的原因. 本文提出了合成高纯、高电导、隔水的环氧树脂改性 LATP 固态电解质的新方法, 该制备方法简单、成本低, 且可以大量制备任意形状的电解质片.

2 实验

LATP 纳米晶体粉末通过溶胶凝胶法合成^[19]. 将 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 按化学式量比加入柠檬酸水溶液中 ($\text{citric acid} : \text{Li}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{Ti}^{4+} = 4 : 1$ ^[16]), 在 120°C 下搅拌 12 h, 此时 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 充分水解, 呈均一无色溶液. 依次加入化学式量比的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 在 180°C 下搅拌 2 h, 使金属离子在铵根辅助下与柠檬酸根络合形成乳白色溶胶. 加入适量乙二醇促进聚酯化和缩聚化, 溶胶保持在 180°C 下直至水分蒸发完全, 使溶胶转化为凝胶. 所得凝胶在 600°C 下煅烧 4 h, 除去有机物、铵根、硝酸根. 所得产物经研磨后置于金箔上在 850°C 下初次结晶 4 h, 样品标记为“LATP 粉末”.

通过流延法制备高电导 LATP 固态电解质片^[20]. 将 LATP 粉末加入乙醇和甲苯等质量混合液中, 滴加四滴鲑鱼油作为分散剂, 使用氧化锆的球磨罐和球在 390 r/min 下高速球磨 12 h. 依次加入一定量的聚乙烯醇丁醇、酞酸丁苄酯作为粘结剂和塑化剂, 在 150 r/min 下低速球磨 10 h. 在流延前, 浆料在 80 kPa 真空中去泡处理 5 min. 以表面镀硅的聚乙烯为基底, 双刀高度为 $700\ \mu\text{m}$ 和 $400\ \mu\text{m}$, 以 $1\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度进行流延. 流延完毕后, 迅速将材料转移至塑料盒中并在 5°C 下冷藏数

天, 得到 LATP 复合膜. 按所需尺寸剪裁后, 将数片复合膜在 100 MPa 、室温下单向轴压 5 min, 然后在 200 MPa 、 80°C 水中静压 30 min, 得到 LATP 复合片. LATP 复合片置于表面氧化的单晶硅片上在 950°C 下重结晶退火 5 h, 样品标记为 LATP 片.

环氧树脂改性的 LATP 固态电解质陶瓷片制备过程如下^[21]: 将 1 M 间苯二胺和 2 M 2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷的四氢呋喃 (THF) 溶液滴在 LATP 片表面, 密封搁置 30 min 使混合液充分渗入 LATP 片内部孔隙; 随后在真空中维持 30 min 蒸发溶剂, 重复多次直至混合液无法渗入 LATP 片; 将 LATP 片表面未渗入的溶液拭去, 在 80°C 下鼓风干燥 2 h, 去除少量未蒸发的溶剂, 然后在 170°C 下聚合 72 h, 样品标记为 LATP-epoxy 片.

使用 $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056\ \text{\AA}$) 作为 X 射线源的 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Rint 2500, 管电流 250 mA , 管电压 50 kV , 扫速 $0.02^\circ/\text{s}$) 测量固态电解质 XRD 谱, 并使用 JADE 软件分析固态电解质物相. 采用 TEM (JEM 1200EX) 表征 LATP 粉末形貌, 采用 SEM (Carl Zeiss Jena) 观察固态电解质表面及断面形貌, 采用 EDX (Oxford EDS Inca Energy Coater) 分析固态电解质的元素种类及含量. 采用微波等离子技术在固态电解质片上下表面掩模溅射金电极 (直径 7 mm), 将铜箔一端剪成半圆形, 分别覆盖于电解质片上下两金电极表面, 作为集流体. 使用塑料真空密封袋封装固态电解质, 利用大气压强将铜箔集流体与电解质表面的金电极紧紧贴合, 将任意一个铜箔作为工作电极和辅助电极, 一个铜箔作为对电极和参比电极, 进行交流阻抗测试. 使用电化学工作站 (Solartron 1260), 在 $20\text{--}80^\circ\text{C}$ 范围内, 测量固态电解质在 $0.1\text{ Hz--}1\text{ MHz}$ 内的交流阻抗, 使用 Zview 软件拟合数据得到晶体阻抗和晶界阻抗. 使用 H 型电池测试固态电解质片的隔水性, 一侧加入饱和 LiCl 水溶液, 另一侧加入蒸馏水, 隔膜为中间开有 $\varnothing 8\text{ mm}$ 大小窗口的铝塑复合袋密封的固态电解质. 使用氯离子浓度计 (Kasahara Chemical Instruments) 测量蒸馏水一侧的氯离子浓度随时间的变化, 根据氯离子浓度的变化估计固态电解质的隔水性.

3 结果与讨论

图 1 为 NASICON 结构的两次结晶后 LATP 粉末的 XRD 谱, 在 LATP 粉末中添加纳米硅粉用于 20

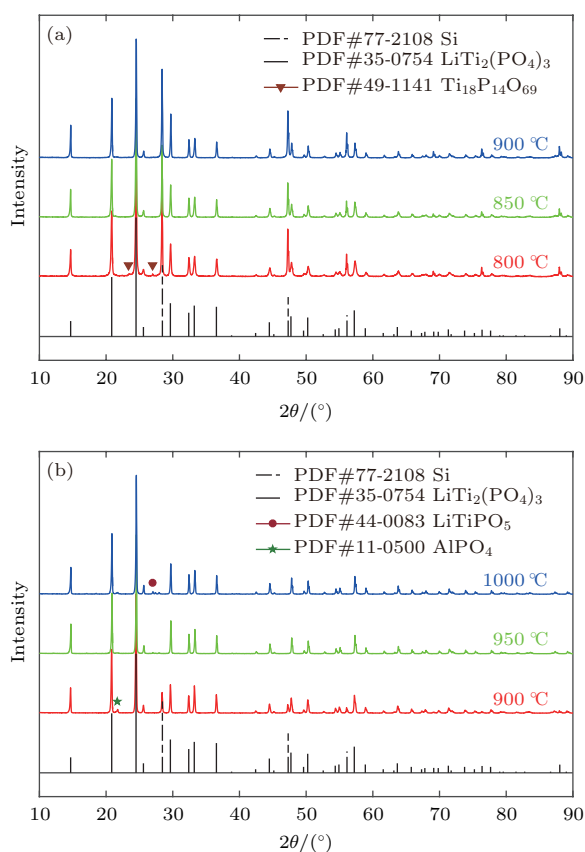


图1 (网刊彩色) (a) 溶胶凝胶法制备的L ATP粉末在800, 850和900 °C下结晶4 h的XRD谱; (b) 流延法制备的L ATP片在900, 950和1000 °C下重结晶5 h的XRD谱

Fig. 1. (color online) (a) XRD patterns of L ATP powders crystallized at 800, 850 and 900 °C for 4 h by sol-gel method; (b) XRD patterns of L ATP film recrystallized at 900, 950 and 1000 °C for 5 h by tape casting.

角的校正. 图1(a)为溶胶凝胶法制备的L ATP粉末在不同结晶温度下的XRD谱, L ATP粉末经过800 °C退火4 h后仍有部分原料未完全结晶, XRD杂质峰为 $Ti_{18}P_{14}O_{69}$, 这些杂质应为结晶过程中的中间产物. 当结晶温度升高至850 °C时XRD谱与母相 $LiTi_2(PO_4)_3$ 的标准PDF卡片(#35-0754)对比无明显的杂质峰, 此时原料已经完全结晶为L ATP. 当温度继续升高至900 °C时XRD谱基本不变, 说明850 °C烧结时已充分结晶, 因此L ATP的结晶温度确定为850 °C. 与固相法、共沉淀法相比, 溶胶凝胶法具有结晶温度低、产物杂质少、易于量产等优点. 图1(b)为流延法制备的L ATP片在不同温度下重结晶后的粉末XRD谱, 经过950 °C重结晶5 h后的L ATP片基本没有杂质, 当重结晶温度升至1000 °C时L ATP片机械强度大大降低, 且XRD谱显示少量 $AlPO_4$

杂质, 说明此时L ATP分解产生 Li_2O 升华并导致 TiO_2 等杂质产生[17]. XRD谱显示L ATP为三方晶系, 空间群为 $R\bar{3}C$, 通过JADE Cell Refinement计算得到的晶格常数为 $a = b = (8.50236 \pm 0.001343) \text{ \AA}$, $c = (20.82379 \pm 0.006671) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 晶包体积为 1303.68 \AA^3 , 理论密度为 2.9624 g/cm^3 . 与母相 $LiTi_2(PO_4)_3$ ($a = 8.5110(1) \text{ \AA}$, $c = 20.843(4) \text{ \AA}$) [22]相比L ATP的晶格常数均有所减小, 其锂离子传输通道的尺寸与锂离子的尺寸更加匹配, 使得其电导大大增加.

为了进一步确定重结晶温度, 测试了L ATP片在不同温度下重结晶的阻抗谱. 图2为流延法制备的L ATP片在900, 950和1000 °C烧结后, 在25 °C时的阻抗谱, 左上角为高频部分放大图. 随着烧结温度的上升, L ATP的电导呈现先下降后上升趋势, 与XRD谱中杂质的量减少后增加的趋势一致. 与半圆直径变化相比不同烧结温度下晶体电导(半圆弧与X轴的左交点)基本不变, 总电导的变化只要由晶界电导(半圆弧右交点与左交点之差)变化引起. 因此可以解释为当L ATP晶粒空隙中的杂质增加时, 锂离子无法在两个晶粒之间转移, 而导致锂离子电导下降.

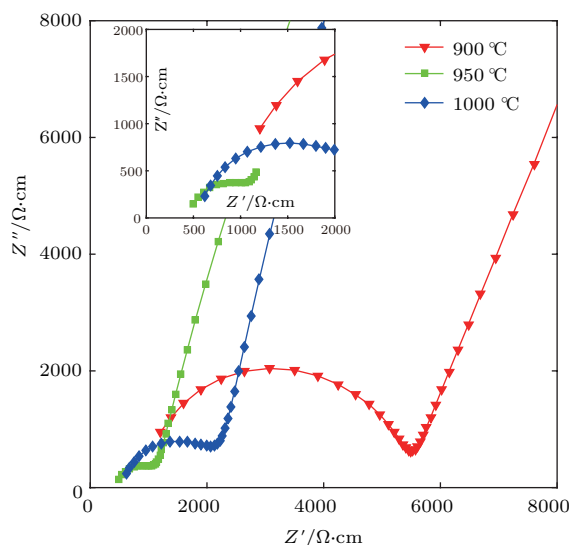


图2 (网刊彩色) L ATP片在不同温度烧结后的阻抗谱, 左上角为高频部分的放大图

Fig. 2. (color online) Impedance spectra measured at 25 °C for L ATP film sintered at various temperature, with enlarge figure of high frequency part in top left.

流延法制备的L ATP片在煅烧过程中粘结剂和塑化剂被烧去, 在L ATP片内部留下大量微孔. 通过测量其几何尺寸和质量可以粗略地估算出其平均相对密度(与理论密度假设为前面的计算值

2.9624 g/cm³) 大约为 89.5%。水分、阴极反应产物等小分子可以经这些微孔形成的通道穿过固态电解质, 导致固态电解质无法长时间保护锂阳极, 因此可应用于锂阳极保护的固态电解质必须具有一定的致密性。前驱液使用相对高沸点、低黏滞系数的四氢呋喃作为溶剂, 便于前驱液浸入 L ATP 内部, 使用 1,3 间苯二胺作为固化剂和 2,2-双(4-环氧丙氧基苯基)丙烷作为环氧树脂单体。利用环氧树脂前驱液在低温下不发生聚合反应高温下发生聚合反应的特点, 在低温时通过毛细作用渗透进 L ATP 片内部, 待浸泡完全后 L ATP 片内部的固化剂与环氧树脂单体在高温下聚合。因单个苯二胺分子具有两个氨基, 故其可以与两个环氧树脂单体发生交联反应, 聚合后形成三维网络结构。固化后的环氧树脂化学稳定性高、增加了 L ATP 片的机械强度、填补了 L ATP 内部的孔隙。经过环氧树脂改性后, L ATP-epoxy 片平均相对密度增加至 93.0%, 这是由于环氧树脂密度与 L ATP 理论密度存在差异, 并且 L ATP 中存在不连通的孔洞, 导致环氧树脂前驱体无法浸入, 此二者共同导致 L ATP-epoxy 片密度仍小于理论值。

通过氯离子渗透实验来估计环氧树脂改性前后电解质片的隔水性, 图 3 为使用 L ATP 片和 L ATP-epoxy 片(厚度约为 0.3 mm)作为 H 型电池隔膜时, 蒸馏水中氯离子浓度随时间的变化。L ATP 作为隔膜时, 蒸馏水中氯离子浓度上升明显, 而且渗透的速度不断加快, 实验结束后 L ATP 强度大大降低。L ATP-epoxy 片作为隔膜时, 在 15 d 内蒸馏水中氯离子浓度基本不变, 具有良好的隔水性。

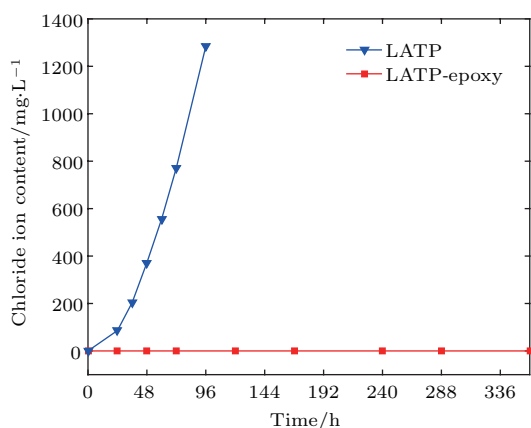


图 3 (网刊彩色) L ATP 片和 L ATP-epoxy 片的隔水性测试

Fig. 3. (color online) Water Permeation test of L ATP film and L ATP-epoxy film.

与玻璃态的硫化物电解质不同, 改性后的 L ATP 在空气中稳定性明显增强 [21], 有利于电解质的制备和测试。金属锂具有强还原性, L ATP 与金属锂直接接触时, Ti⁴⁺ 易被还原为 Ti³⁺。因此在使用 L ATP-epoxy 片保护锂金属时, 两者之间需要加入聚合物电解质 [8,23] 或锂离子电池电解液 [12,21] 防止 L ATP 分解, 在 L ATP-epoxy 片与正极之间加入不同体系金属锂电池的电解液。

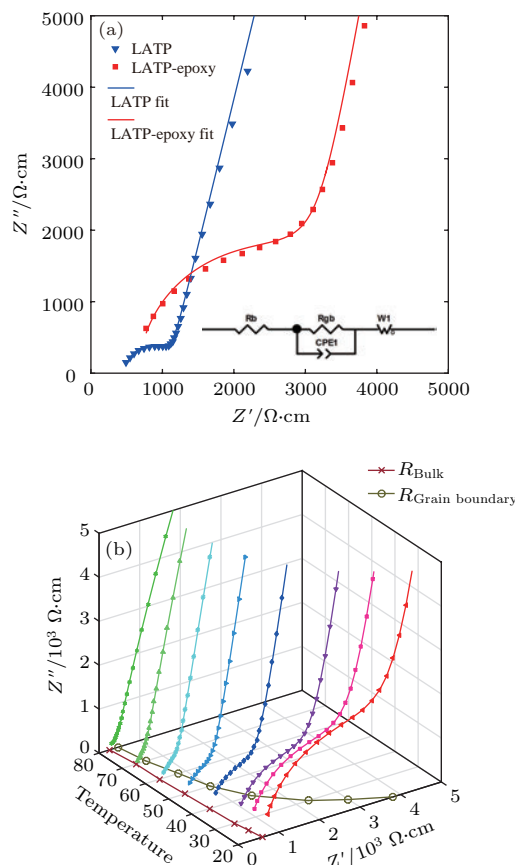


图 4 (网刊彩色) (a) L ATP 片与 L ATP-epoxy 片在 25 °C 时的 Nyquist 图与等效电路(右下角); (b) L ATP-epoxy 片在 20—80 °C 时的阻抗谱及其对应的晶体阻抗和晶界阻抗

Fig. 4. (color online) (a) Nyquist plots of L ATP film and L ATP-epoxy film at 25 °C, with the equivalent circuit in bottom right; (b) temperature depended Impedance spectra for L ATP-epoxy, vary from 20 °C to 80 °C and corresponding bulk impedance, grain boundary impedance.

图 4 (a) 为 25 °C 时 L ATP 片与 L ATP-epoxy 片的交流阻抗, 右下角为用于估计其晶界阻抗和晶体阻抗的等效电路。根据拟合结果知, 25 °C 时 L ATP 片的晶体阻抗为 28.9 Ω、晶界阻抗为 87.3 Ω, 对应电导分别为 $2.63 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1.30 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 总电导高达 $8.70 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。L ATP-epoxy 片的晶体阻抗为 33.2 Ω、晶界阻抗为 149.3 Ω, 对应电导

分别为 $1.84 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $4.09 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 总电导为 $3.35 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 环氧树脂改性前后晶体电导基本不变, 总电导的降低主要因其晶界中填充了锂离子绝缘的环氧树脂和在改性过程中空气对 L ATP 晶界阻抗的影响^[21]. 图 4 (b) 为不同温度下 L ATP-epoxy 的阻抗谱、晶体阻抗(\times)、晶界阻抗(\circ). 随着温度的上升其晶体阻抗略微有所下降, 晶界阻抗大幅下降, 高频部分半圆直径越来越小. 至 80°C 时, 高频部分半圆已不明显, 使用等效电路拟合的误差较大, 故在高温时, 选取高频部分前几个点拟合为圆, 其与实轴左交点估计为晶体阻抗; 选取低频部分点拟合为直线, 其与之前拟合所得半圆的交点估计为晶界阻抗, 其晶体阻抗为 15.8Ω 、晶界阻抗为 12.6Ω .

根据 Arrhenius 定律^[24], 锂离子电导 $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{b}} + \sigma_{\text{bg}}$ 与锂离子扩散的活化能 E_{a} 的关系如下:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{A_T}{T} \exp\left(-\frac{E_{\text{a}}}{kT}\right),$$

其中 A_T 为指前因子, T 为测量时的温度, k 为玻尔兹曼常数. 因此通过做 $\log(\sigma_{\text{tot}}T)$ 与 $1000/T$ 的图, 根据其二项拟合求得斜率, 即可计算出

活化能 $E_{\text{a}} = -\text{slope} \cdot 1000k \cdot \log_{10}(\exp(1)) = -\text{slope} \cdot 0.1985 \text{ eV}$ ($1 \text{ eV} \approx 96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 图 5 为环氧树脂改性前后 L ATP 片与 L ATP-epoxy 片的 Arrhenius 图, L ATP 片的活化能 $E_{\text{a}} = 0.36 \text{ eV}$ ($34.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), L ATP-epoxy 片的活化能 $E_{\text{a}} = 0.34 \text{ eV}$ ($32.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 改性前后活化能基本不变.

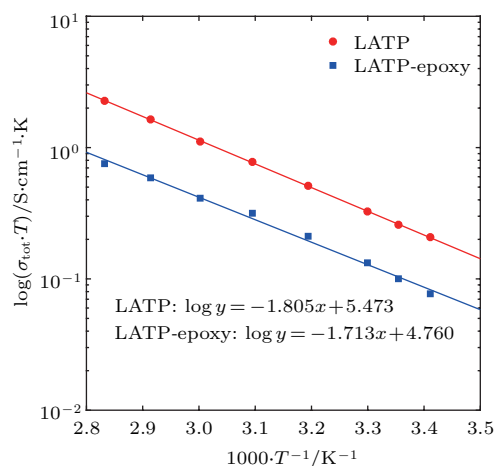


图 5 L ATP 片和 L ATP-epoxy 片总电导的 Arrhenius 图
Fig. 5. Arrhenius plot of total conductivity for L ATP film and L ATP-epoxy film.

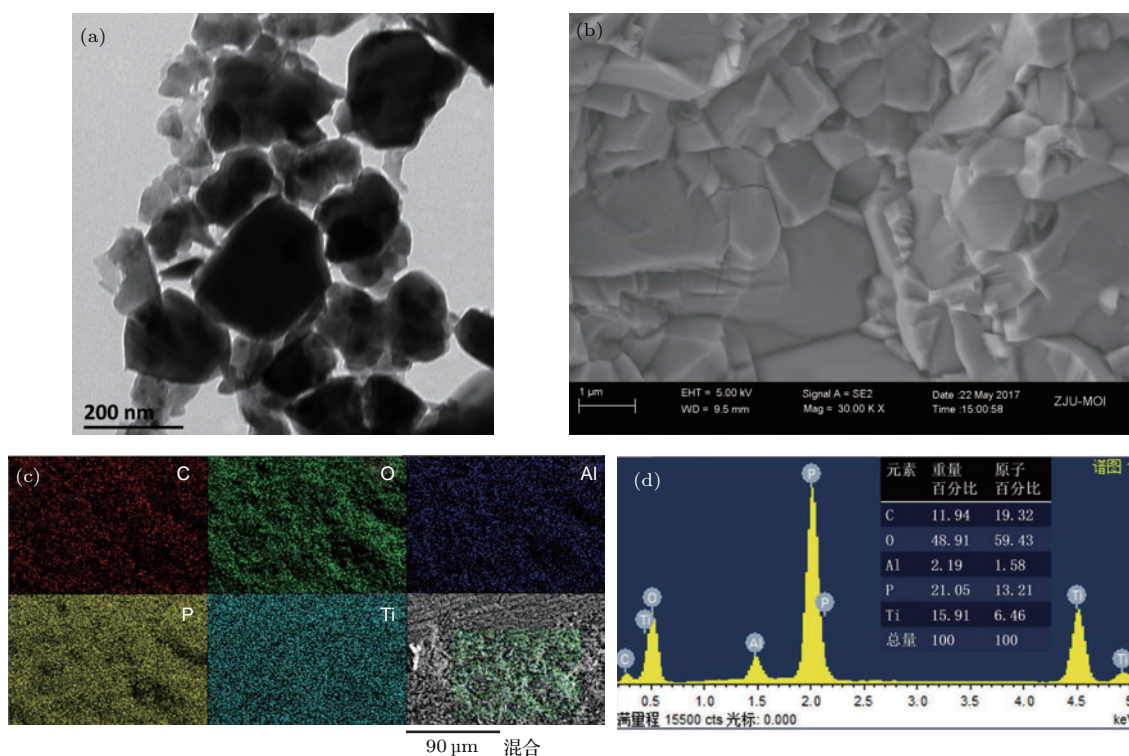


图 6 (网刊彩色) (a) 溶胶凝胶法制备的 L ATP 粉末的 TEM 照片; (b) L ATP-epoxy 片断面形貌图; (c) L ATP-epoxy 片断面的 EDX 元素图像和形貌; (d) L ATP-epoxy 片断面的 EDX 谱图

Fig. 6. (color online) (a) TEM image of L ATP film polycrystal powder prepared by sol-gel method; (b) fracture surface topography of L ATP-epoxy film; (c) cross-sectional view, EDX mapping and (d) EDX patterns of fracture surface of L ATP-epoxy film.

图6为LATP粉末与LATP-epoxy片的形貌与组分的表征. 其中, 图6(a)为经过850 °C结晶4 h的LATP多晶粉末, 从TEM照片中可以看出LATP晶粒尺寸为数百至数十纳米, 因此在流延之前需要将溶胶凝胶法制备的LATP粉末高速球磨12 h, 才可以在流延时得到完整平滑的LATP复合膜. 图6(b)为LATP-epoxy片自然断面的SEM照片, 可以发现经过5 h重结晶后, 其内部基本不存在百纳米以上的孔隙, 表明环氧树脂浸入了LATP片内部, 且充分填充了LATP内部渗水的孔道, 同时可以发现, 使用流延法制备的LATP片内部晶粒尺寸从数微米至数百纳米不等形成了非常致密的结构, 正是由于此致密的结构使得LATP片具有高晶界电导. 图6(c)为LATP-epoxy片断面中C, O, Al, P, Ti元素图像, 以及五种元素在断面SEM照片上的位置, C元素仅存在于环氧树脂中, C元素图像说明环氧树脂已经浸入LATP片内部; Al, P, Ti元素为LATP特有, 其元素图像表明LATP均匀分布于LATP-epoxy内部, 无杂质产生; 仔细观察各元素的叠加图像发现, C元素主要分布于SEM图像中黑色部分, 而Al, P, Ti元素分布于SEM图像中白色部分, 表明在LATP微米晶粒之间的空隙中除了纳米晶粒还有环氧树脂, 防止水从LATP-epoxy片中晶界中渗透. 图6(d)为LATP-epoxy片断面的EDX谱图, 内部表格为各元素的重量百分比与原子百分比, 表明LATP-epoxy无其他元素的杂质, 且Al原子数与Ti原子数之比为4.09, 与化学式量符合较好.

4 结 论

本文通过溶胶凝胶法配以流延法合成了高纯度、高离子电导、低活化能的LATP片, 并对其进行了环氧树脂改性, 所得LATP-epoxy片有效地防止了水的渗透. LATP片具有高达 $8.70 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导(25 °C)和0.36 eV的活化能, 是因为: 1) 相比于其他方法, 使用溶胶凝胶法原料混合均匀, XRD谱表明在850 °C结晶后LATP粉末相纯度非常之高; 2) 经过950 °C重结晶后, LATP内部晶粒尺寸从数微米至数百微米不等且排列紧密, 减小了其晶界阻抗. 同时, 采用流延法制备LATP片, 使得其烧去粘结剂与塑化剂后内部孔隙连通, 保证填充物环氧树脂能均匀、充分渗入LATP片内部, 从而具备隔水能力. 总电导为 $3.35 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、活化

能为0.34 eV、相对密度达93.0%、具有一定隔水能力的LATP-epoxy固态电解质片, 可以作为金属锂阳极的保护薄膜, 用于各种新型高比容量锂电池.

十分感谢浙江大学物理学系朱萍老师在文章修改、润色及英文摘要撰写时提供的帮助; 感谢日本三重大学工科学部分子素材工学科山本治教授、王晖博士和唐梦漩博士在实验过程中的讨论和给予的帮助; 感谢浙江大学现代光学仪器国家重点实验室周凤丽老师在扫描电子显微镜观察中给予的帮助; 感谢浙江大学农业生命环境学部的王华教授和徐颖教授在透射电子显微镜观察中给予的帮助.

参考文献

- [1] Armand M, Tarascon J M 2008 *Nature* **451** 652
- [2] Abraham K M, Jiang Z 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 1
- [3] Peled E, Sternberg Y, Gorenshtein A, Lavi Y 1989 *J. Electrochem. Soc.* **136** 1621
- [4] Bates J B, Dudney N J, Lubben D C, Gruzalski G R, Kwak B S, Yu X H, Zuhr R A 1995 *J. Power Sources* **54** 58
- [5] Assary R S, Lu J, Du P, Luo X Y, Zhang X Y, Ren Y, Curtiss L A, Amine K 2013 *ChemSusChem* **6** 51
- [6] Shui J L, Okasinski J S, Kenesei P, Dobbs H A, Zhao D, Almer J D, Liu D J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2255
- [7] Mikhaylik Y V, Akridge J R 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A1969
- [8] Zhang T, Imanishi N, Shimonishi Y, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O, Sammes N 2010 *Chem. Commun.* **46** 1661
- [9] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, Tarascon J M 2012 *Nat. Mater.* **11** 19
- [10] Aleshin G Y, Semenenko D A, Belova A I, Zakharchenko T K, Itkis D M, Goodilin E A, Tretyakov Y D 2011 *Solid State Ionics* **184** 62
- [11] McCloskey B D 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4581
- [12] Lim H D, Song H, Kim J, Gwon H, Bae Y, Park K Y, Hong J, Kim H, Kim T, Kim Y H, Lepró X, Ovalle-Robles R, Baughman R H, Kang K 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 3926
- [13] Aono H, Sugimoto E, Sadaoka Y, Imanaka N, Adachi G 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 1023
- [14] Fu J 1997 *Solid State Ionics* **96** 195
- [15] Arbi K, Mandal S, Rojo J M, Sanz J 2002 *Chem. Mater.* **14** 1091
- [16] Xu X X, Wen Z Y, Wu J G, Yang X L 2007 *Solid State Ionics* **178** 29
- [17] Kosova N V, Devyatkina E T, Stepanov A P, Buzlukov A L 2008 *Ionics* **14** 303
- [18] Huang L Z, Wen Z Y, Wu M F, Wu X W, Liu Y, Wang X Y 2011 *J. Power Sources* **196** 6943

- [19] Takahashi K, Ohmura J, Im D, Lee D J, Zhang T, Imanishi N, Hirano A, Phillipps M B, Takeda Y, Yamamoto O 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A342
- [20] Zhang M, Huang Z, Cheng J F, Yamamoto O, Imanishi N, Chi B, Pu J, Li J 2014 *J. Alloys Comp.* **590** 147
- [21] Zhang P, Wang H, Lee Y G, Matsui M, Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N 2015 *J. Electrochem. Soc.* **162** A1265
- [22] Aatiq A, Ménétrier M, Croguennec L, Suardc E, Delmas C 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 2971
- [23] Takahashi K, Johnson P, Imanishi N, Sammes N, Takeda Y, Yamamoto O 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A1065
- [24] Bruce P G 1997 *Solid State Electrochemistry* (Cambridge: Cambridge University Press) p54

Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ high lithium ion conducting solid electrolyte prepared by tape casting and modified with epoxy resin*

Chen Qi¹⁾ Shang Xue-Fu²⁾ Zhang Peng¹⁾ Xu Peng¹⁾ Wang Miao^{1)†}
Nobuyuki Imanishi³⁾

1) (Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

2) (Department of Physics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

3) (Graduate School of Engineering, Mie University, Tsu 514-8507, Japan)

(Received 3 April 2017; revised manuscript received 23 May 2017)

Abstract

The Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ (LATP) nanocrystal powder is synthesized by citric acid assisted sol-gel method. The LATP powder is crystallized at 850 °C for 4 h, and the X-ray diffraction patterns show that the NASICON structure is obtained without any impurity phase. The LATP films are prepared by tape casting method through using as-synthesized LATP powder and subsequently recrystallized at various temperatures for 5 h. The impedance spectra of LATP film recrystallized at various temperatures indicate that the film sintered at 950 °C has the highest lithium ionic conductivity. Meanwhile, it is demonstrated that no impurity exists in LATP film recrystallized at 950 °C, and its lattice parameters are $a = b = 8.50236 \text{ \AA}$ and $c = 20.82379 \text{ \AA}$. The high-purity LATP-epoxy films are prepared by modification with epoxy resin. The water permeation test proves that the LATP-epoxy film can prevent water from penetrating for 15 d, which indicates that epoxy resin fills the holes in LATP film. The fracture surface topography of LATP-epoxy film shows its dense structure with grain sizes from nano-scale to micro-scale. The energy dispersive X-ray spectrometer mapping of the fracture of LATP-epoxy film indicates that the carbon elements are uniformly distributed in grain boundary, which means that epoxy resin is soaked into LATP film. The relative density of 89.5% is obtained for LATP film, which is increased to 93.0% for LATP-epoxy (the nominal density is around 2.9624 g/cm³). The difference in relative density between LATP film and LATP-epoxy film indicates that the epoxy resin is immersed in LATP film already. The total, bulk, and grain boundary lithium ionic conductivities for the LATP film at 25 °C are $8.70 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $2.63 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $1.30 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively. The total, bulk, and grain boundary lithium ionic conductivities for the LATP-epoxy film at 25 °C are $3.35 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $1.84 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $4.09 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively. The decrease in the total conductivity of the LATP-epoxy film may be caused by the increase in its grain boundary resistance and its exposure to the atmosphere during modification with epoxy resin. The high lithium ionic conductivity for both LATP film and

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61471317).

† Corresponding author. E-mail: miaowang@css.zju.edu.cn

LATP-epoxy contributes to homogeneous mixture at sol-gel process and the decreasing of grain boundary impedance for this special structure. The activation energies for LATP film and LATP-epoxy film are 0.36 eV and 0.34 eV, respectively, based on Arrhenius equation. The water-impermeable high lithium ion conducting solid electrolyte of LATP modified with epoxy resin is likely to be used as protective film for lithium metal electrode of novel high energy density batteries.

Keywords: $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte, epoxy resin modified, tape casting

PACS: 82.45.Xy, 82.33.Pt, 82.45.Gj, 66.30.H-

DOI: [10.7498/aps.66.188201](https://doi.org/10.7498/aps.66.188201)