

2020-04-28

Construction and Electrochemical Performance of Garnet-Type Solid Electrolyte/Al-Li Alloy Interface

Jia-lin MA

Hong-chun WANG

Zheng-liang GONG

Yong YANG

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,;
yyang@xmu.edu.cn

Recommended Citation

Jia-lin MA, Hong-chun WANG, Zheng-liang GONG, Yong YANG. Construction and Electrochemical Performance of Garnet-Type Solid Electrolyte/Al-Li Alloy Interface[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(2): 262-269.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181001

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss2/17>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181001

Article ID:1006-3471(2020)02-0262-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(2): 262-269

Http://electrochem.xmu.edu.cn

石榴石型固态电解质/铝锂合金界面构筑及电化学性能

马嘉林, 王红春, 龚正良, 杨勇*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文通过在锂负极中熔入少量铝制备了一种含 Al-Li 合金 (Al_4Li_9) 的新型复合锂负极, 可有效改善 Garnet/金属锂界面润湿性, 从而显著降低了界面阻抗. XRD 研究表明这一复合锂负极由 Al_4Li_9 合金和金属锂两相复合而成. SEM 研究表明, 复合锂负极可以有效改善金属锂与 Garnet 电解质的界面接触, 形成更为紧密的接触界面. 电化学测试表明, 复合锂负极显著降低了金属锂与 Garnet 电解质的界面阻抗, 界面阻抗由锂/Garnet 电解质界面的 $740.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到复合锂负极/Garnet 电解质界面的 $75.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 使用复合锂负极制备的对称电池在 $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ 和 $100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ 电流密度锂沉积-溶出过程中表现出较低的极化和良好的循环稳定性, 在 $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ 电流密度下, 可以稳定循环超过 400 小时.

关键词: 石榴石型固体电解质; 电极/固态电解质界面; 铝锂合金

中图分类号: O646

文献标识码: A

随着锂离子电池越来越广泛地应用, 人们对电池的能量密度以及安全性也提出了更高的要求. 相较于使用传统有机电解液的液态电池体系, 使用固态电解质的固态电池不易燃烧, 因而具有更好的安全特性. 同时由于其安全性高, 使得高理论比容量的锂金属负极 ($3.86 \text{ Ah} \cdot \text{g}^{-1}$) 的应用成为可能^[1-2], 因而近年来固态电池越来越受到人们的关注, 被视为下一代锂电池的重要发展方向. 固态锂电池的核心是固态电解质, 而目前主要的固态电解质包括 LISICON 型固态电解质 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ ^[3]、NASICON 型固态电解质 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ^[4]、钙钛矿型固态电解质 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ^[5]、硫化物固态电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ ^[6-7] 和石榴石型 (Garnet) 固态电解质 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_{12}$ ^[8-11] 等. 其中, Garnet 型固态电解质由于高离子电导率高 ($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、良好的化学稳定性和宽电化学稳定窗口而广受关注^[12].

然而, 实际应用和研究过程中发现 Garnet 电解质仍然存在许多问题, 如 Garnet 电解质与正、负极材料界面的兼容性、循环中的体积变化等^[13]. 其

中的一个重要课题就是 Garnet 型电解质与锂金属负极的界面问题. 由于熔融锂金属与 Garnet 电解质表面不浸润, 因此直接使用锂金属负极存在界面阻抗过高的问题, 这会导致应用锂金属负极的 Garnet 固态电池循环性能很差. 一些 Garnet 电解质在电池循环中存在产生锂枝晶^[14-15]并短路的现象, 部分原因也被认为是其与锂金属负极界面接触差所导致. 已有的改善电解质与锂金属界面的方法主要是在 Garnet 电解质表面引入界面修饰层. 例如, Tsai 等^[16]报道了在石榴石型电解质表面溅射一层 Au 后再粘附上金属锂的方法, 有效降低了 Garnet 电解质与锂金属负极的界面阻抗, 使其界面阻抗降低到 $380 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Luo 等^[17]通过在 Garnet 电解质表面气相沉积一层 Si 作为界面修饰层, 使锂负极/Garnet 电解质界面阻抗减小到 $127 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Matsuyama 等^[18]通过蒸镀的方法在 Garnet 电解质片上沉积一层薄金属锂膜, 再在上面压上锂箔, 其界面接触阻抗仅有 $340 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 然而这些基于薄层沉积技术的界面改善的方法成本较高, 对环境的要求也高, 难以实现大规模商业化应用. 近期有报

收稿日期: 2018-10-01, 修订日期: 2018-11-29 * 通讯作者, Tel: (86-592)2186337, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

国家自然科学基金 (No. 21875196 和 No. 21303147)、国家重点研发计划 (No. 2018YFB0905400) 资助项目

道通过界面石墨层改善 Garnet 电解质和锂金属界面的方法^[19],也取得了良好的效果。

本文采用熔融法制备含 Al-Li 合金(Al_4Li_9)的新型复合锂负极,该负极由金属锂和 Al_4Li_9 合金两相复合而成.应用这种新型复合锂负极代替 Li 金属负极以改善与 Garnet 型电解质的界面润湿性能,降低界面阻抗,采用的电解质为 W 取代的 Garnet 结构 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_{12}$ (下文简称 LLZWO)^[20].利用界面接触角和 SEM 表征了新型复合锂负极/LLZWO 电解质界面润湿性能.利用交流阻抗谱、循环伏安及恒流充放电等电化学方法研究了界面阻抗及锂沉积-溶出过程中界面稳定性。

1 实验

1.1 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_{12}$ 电解质片制备

按计量比称取 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (过量 20%)、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 WO_3 ,以异丙醇为分散剂和 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速球磨 12 h.球磨好的浆料 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后 255 MPa 下压制成片,于马弗炉中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 12 h.所得产物研磨成粉得到 LLZWO 前驱体粉末。

将 LLZWO 前驱体粉末,以 1.5wt% 的聚乙烯醇缩丁醛为粘结剂,异丙醇为球磨剂,球磨 12 h,转速为 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$.球磨好的浆料 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,压制直径 12.8 mm 的圆片,置于空气气氛马弗炉中,采用相同的粉末作为母粉覆盖烧结, $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 煅

烧 12 h.将烧结所得到的固态电解质圆片磨平,经砂纸打磨、抛光,乙醇中超声清洗,烘干后惰性气氛储存备用.电解质片的尺寸直径大约为 10 mm ,厚度约为 1 mm 。

1.2 合金负极制备及电池组装

复合锂负极根据 Al-Li 合金相图(图 1)采用简单的加热熔融方法制备,将 Al 和 Li 按 $\text{Al}:\text{Li}=1:49$ 摩尔比混合加热至 $240\text{ }^\circ\text{C}$,并不断搅拌 8 h,使其熔融充分混合形成均一的复合相(参见 Supporting Information, 图 S1).将制备的复合锂负极(为方便,下文表示为 AlLi_{49})于室温下压制成电解质片大小尺寸的薄片,按“三明治”结构将复合锂负极片轻压在 LLZWO 电解质片的两面,组装 Swaglok 电池.电池在 Ar 气氛下 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 0.5 h 以使界面充分接触,得到 $\text{AlLi}_{49}/\text{LLZWO}/\text{AlLi}_{49}$ 对称电池.在 LLZWO 电解质界面溅射 Pt 电极,另一面采用制备的复合锂负极,得到 $\text{Pt}/\text{LLZWO}/\text{AlLi}_{49}$ 半阻塞电池.将同样厚度的 Li 金属箔压在 LLZWO 电解质的两面,装在电池壳中,采用同样的热处理方法则得到 $\text{Li}/\text{LLZWO}/\text{Li}$ 对称电池。

1.3 材料表征

使用日本理学公司 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪分析材料的晶体结构,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$,管电压和电流分为 35 kV 和 15 mA ,扫描范围 $10^\circ\sim$

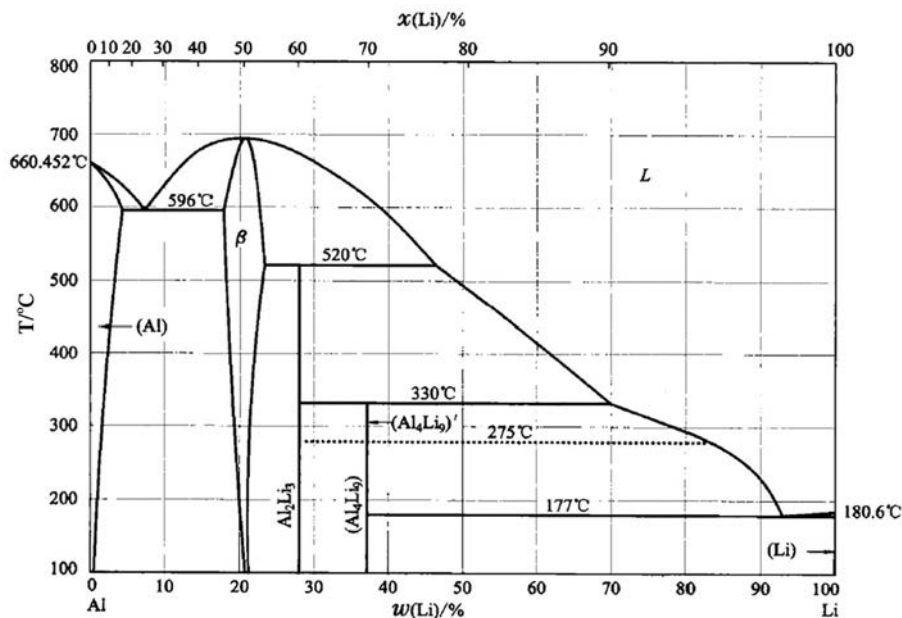


图 1 Al-Li 合金的相图^[21]

Fig. 1 Phase diagram of Al-Li alloy^[21]

70°, 扫描速率为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 使用日本 HITACHI 公司 S-4800 型扫描电子显微镜观察样品界面形貌。

1.4 电化学性能测试

使用 CHI-660E 电化学工作站测试循环伏安曲线以研究电解质材料电化学稳定窗口, 电压范围为 $-0.5 \text{ V} \sim 9 \text{ V}$, 扫描速率 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 电化学交流阻抗谱通过 SI 1260 阻抗分析仪 (Solartron Mobrey, 英国) 采集. 测试条件为: 频率范围 $1 \text{ MHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$, 振幅为 30 mV . 对称电池充放电循环测试采用武汉蓝电电子有限公司 Land CT2001A 充放电测试系统。

2 结果与讨论

2.1 LLZWO 电解质与 Al-Li 合金的稳定性

如合金相图所示, 加入少量的金属 Al (2% mol) 到熔融金属 Li 中形成的是 Al_4Li_9 合金和金属锂的复合相, 即采用较低的 Al 含量可以在较低的温度下实现复合负极的制备 (参见图 S1). 当 Al 箔与熔融金属锂接触时, 最先接触的部分与金属锂发生合金反应, 经过 25 min 反应并不断搅拌下, 最终与金属锂“融合”为一体. 图 2 是所制备得到的复合锂负极的 XRD 衍射图. 如图所示, 所制备复合锂负极由 Al_4Li_9 合金和金属锂两相组成, 这与 Al-Li 二元相图的分析结果是一致的。

为了确定复合锂负极与电解质的稳定性, 作者组装了 Pt/LLZWO/ AlLi_{49} 半阻塞电池. 图 3 是测试的交流阻抗谱和循环伏安图. 在阻抗谱中, 其交流阻抗谱高频与横轴的截距归属于 LLZWO 电解质片的阻抗, 中频处的半圆为电解质片与 AlLi_{49} 复合锂负极和 Pt 电极的界面阻抗, 考虑到 Pt 电极是采用溅射的方式沉积到电解质上, 因此其与电解质的界面阻抗很小, 所以中频区的半圆主要贡献

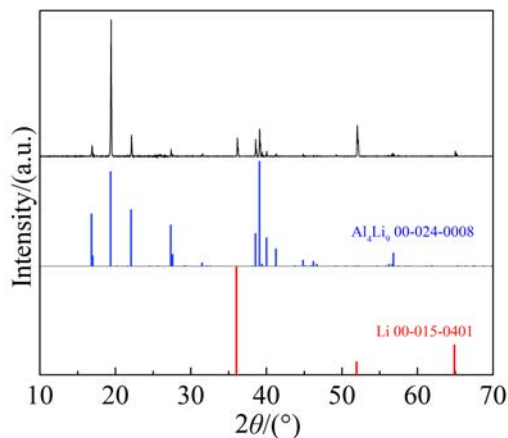


图 2 制备的复合锂负极 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of as-prepared AlLi_{49} composite anode

来自于电解质/负极界面. 如图所示, AlLi_{49} /LLZWO 界面表现出较低的界面阻抗 (约 $99.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Pt/LLZWO/ AlLi_{49} 电池的循环伏安图中, 0 V 附近的两个峰分别对应着 Li 在界面上的溶出和沉积过程, 除此之外没有其它明显可见的氧化还原峰, 因此, LLZWO 电解质材料对 AlLi_{49} 复合锂负极在最高到 9 V 的电压内都是稳定的, 之前有报道过 Garnet 型电解质与 Li 金属是稳定的^[22-23], 与这个结果一致. 因此, Garnet 型固态电解质有着高的电化学稳定窗口, 同时 AlLi_{49} 复合锂负极与 LLZWO 固态电解质有很好的界面相容性。

2.2 AlLi_{49} 复合锂负极对电解质界面的改善

为直观地展示两种材料 (Li 金属和 AlLi_{49} 复合锂负极) 对 Garnet 电解质的界面“润湿”特性, 作者对比了两种界面的接触状态. 图 4(A)、(B) 展示了熔融的 Li 金属和 AlLi_{49} 复合锂负极与 LLZWO 电

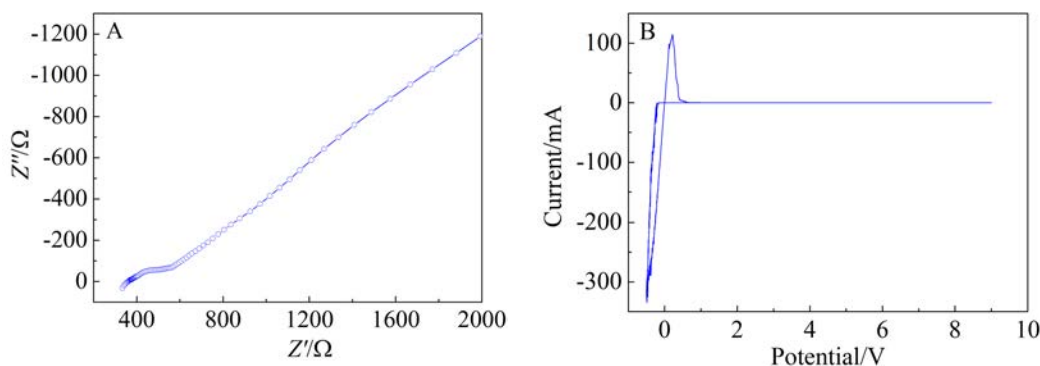


图 3 Pt/LLZWO/ AlLi_{49} 电池的(A)交流阻抗谱 ($1 \text{ MHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$) 和(B)循环伏安测试 ($-0.5 \sim 9 \text{ V}$)

Fig. 3 (A) EIS ($1 \text{ MHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$) and (B) CV ($-0.5 \sim 9 \text{ V}$) curves of Pt/LLZWO/ AlLi_{49} cell

质片的接触状态.可以看出纯 Li 金属与 LLZWO 的固-液接触角大于 90° ,是不润湿的,因为 Garnet 型电解质是一种疏锂材料^[24],这是导致 Li 金属负极与电解质片接触差和界面阻抗高的主要原因.相比之下 AlLi_{49} 复合锂负极与 LLZWO 电解质片的接触角远小于 90° ,表现出了良好的“亲和”特性,表明 AlLi_{49} 复合锂负极对 Garnet 型电解质具有良好的润湿性.图 4 的 (C)、(D) 对比了 LLZWO/Li、LLZWO/ AlLi_{49} 界面的 SEM 图像.从图中可以清晰地看到,Li 金属与 LLZWO 的界面接触状态是不连续的,存在很多空隙,难以形成紧密良好的界面接触,这些是造成 Li/LLZWO 界面阻抗较高的主要原因.相比较而言, AlLi_{49} 复合锂负极与 LLZWO 形成了连续均匀的紧密界面接触,界面没有明显的间隙存在.以上结果表明,相比于金属锂, AlLi_{49} 复合锂负极与 LLZWO 能够形成良好的

界面接触,显著改善了界面润湿状态.

2.3 AlLi_{49} 复合锂负极/LLZWO 界面的电化学性能

为进一步证明 AlLi_{49} 复合锂负极对于 Garnet 型固体电解质界面改善的优势,作者组装了 Li/LLZWO/Li 和 AlLi_{49} /LLZWO/ AlLi_{49} 两种对称电池,并对其进行充放电循环测试和交流阻抗测试.在 $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,Li/LLZWO/Li 电池的极化电压明显(图 5(A)),即使短时间循环,极化电压也迅速升至 1.0 V 以上,无法进行长时间的沉积-溶出循环,同时电压表现为明显的波动状态,这些现象与锂负极/电解质界面较差的接触密切相关. AlLi_{49} 复合锂负极作为电极的 AlLi_{49} /LLZWO/ AlLi_{49} 电池,长时间循环中电压表现稳定,并且极化电压很小(图 5(C)).交流阻抗谱测试表明,Li 金属作为负极时 Li/LLZWO 表现出高的界面阻

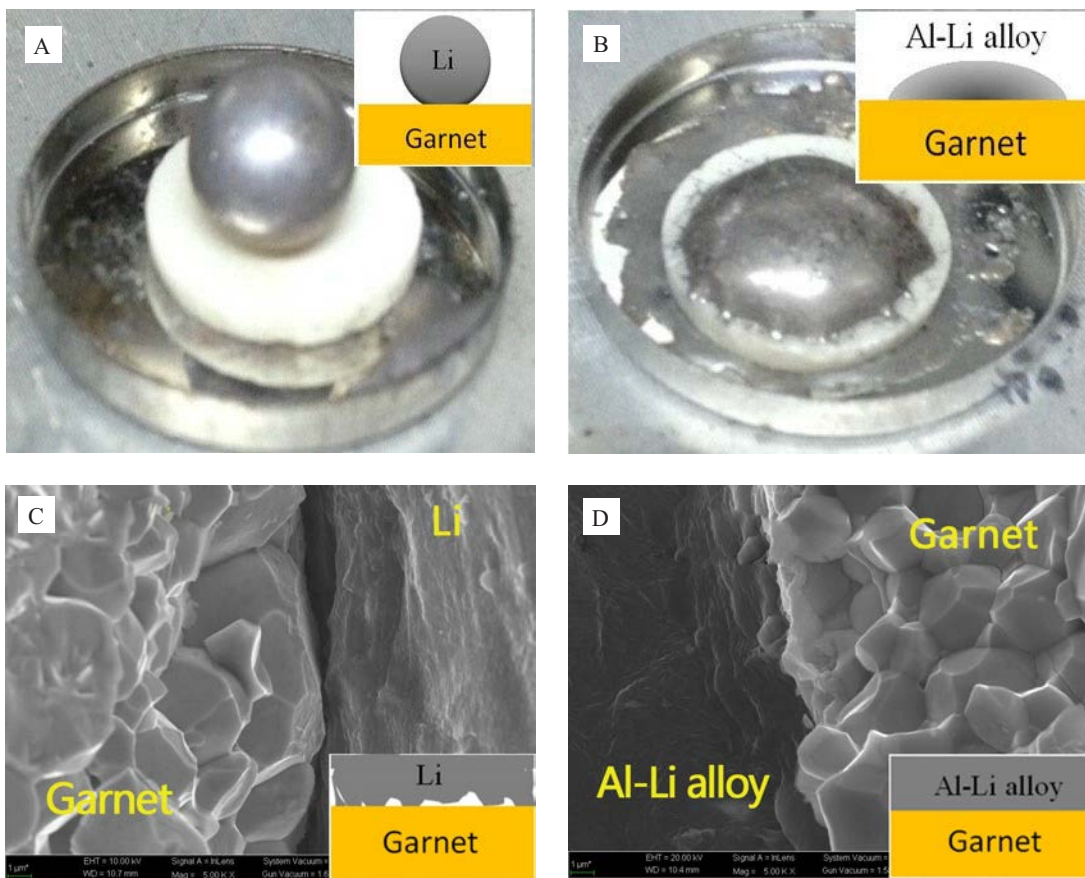


图 4 熔融(A)Li、(B) AlLi_{49} 与 LLZWO 电解质片的界面接触状态,(C) Li/LLZWO/Li 和(D) AlLi_{49} /LLZWO/ AlLi_{49} 的界面 SEM 图像,其中小图为对应图片的简略示意图

Fig. 4 Contact states of molten (A) Li and (B) AlLi_{49} on LLZWO pellets, and SEM images of (C) Li/LLZWO/Li and (D) AlLi_{49} /LLZWO/ AlLi_{49} interfaces (the insets show the schematic diagrams).

抗,其界面阻抗高达 $740.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (图 5(B)). 近年来的大多数研究都使用了直接加热到金属锂的熔融温度($180.5 \text{ }^\circ\text{C}$)以上的方法来界面接触,该方法在改善界面方面有一定效果,但未能从根本上解决 Garnet 型电解质和金属锂不润湿的特点,Garnet 电解质与 Li 金属的界面阻抗依然很高^[15,25-27],难以达到理想的效果. 例如,Otha 等^[28]测得 $\text{Li}/\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{-Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 的界面阻抗约 $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 高的界面阻抗严重制约了锂离子在界面处的传输行为,造成界面处的电流密度分布不均匀. 本文采用加热处理的方法得到的界面阻抗也很高,再结合前文的扫描电镜图结果,说明了这种加热的方法并不能有效改善 Garnet 电解质与 Li 金属的界面接触. 采用 AlLi_{49} 复合锂负极,同样的处理条件下所得到的对称电池的界面阻抗为 $75.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (图 5(D)),仅为直接使用金属锂负极界面阻抗的十分之一左右,这样明显的界面阻抗改善效果主要归因于 AlLi_{49} 复合锂负极对

Garnet 固体电解质界面润湿特性的改变,并且对称电池的循环性能得到了明显的改善.

图 6 是 $\text{AlLi}_{49}/\text{LLZWO}/\text{AlLi}_{49}$ 电池在不同电流密度下的循环测试以及循环前后的 EIS 对比. 使用 AlLi_{49} 复合锂负极时,对称电池在 $50, 100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下均表现出低的极化电势和良好的循环稳定性. 而在 $150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下出现了轻微的电压波动(图 6(A)),这主要是由于锂沉积-溶出量增大导致 $\text{AlLi}_{49}/\text{LLZWO}$ 界面不稳定. 相比于直接使用金属 Li 负极, AlLi_{49} 复合锂负极可有效改善 $\text{AlLi}_{49}/\text{LLZWO}$ 界面润湿性能,显著降低界面阻抗,从而锂沉积-溶出过程界面稳定性. 对比电池循环前后的交流阻抗谱可以看出,循环过后的电池界面阻抗明显下降(图 6(B)),这是由于循环过程中 Li 在电解质界面处不断地沉积和溶出所造成的^[29](SEM 参见 Supporting Information 图 S2). 图 7 为 $\text{AlLi}_{49}/\text{LLZWO}/\text{AlLi}_{49}$ 电池在 $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下长循环测试结果. 在该电流密度下,电池经过

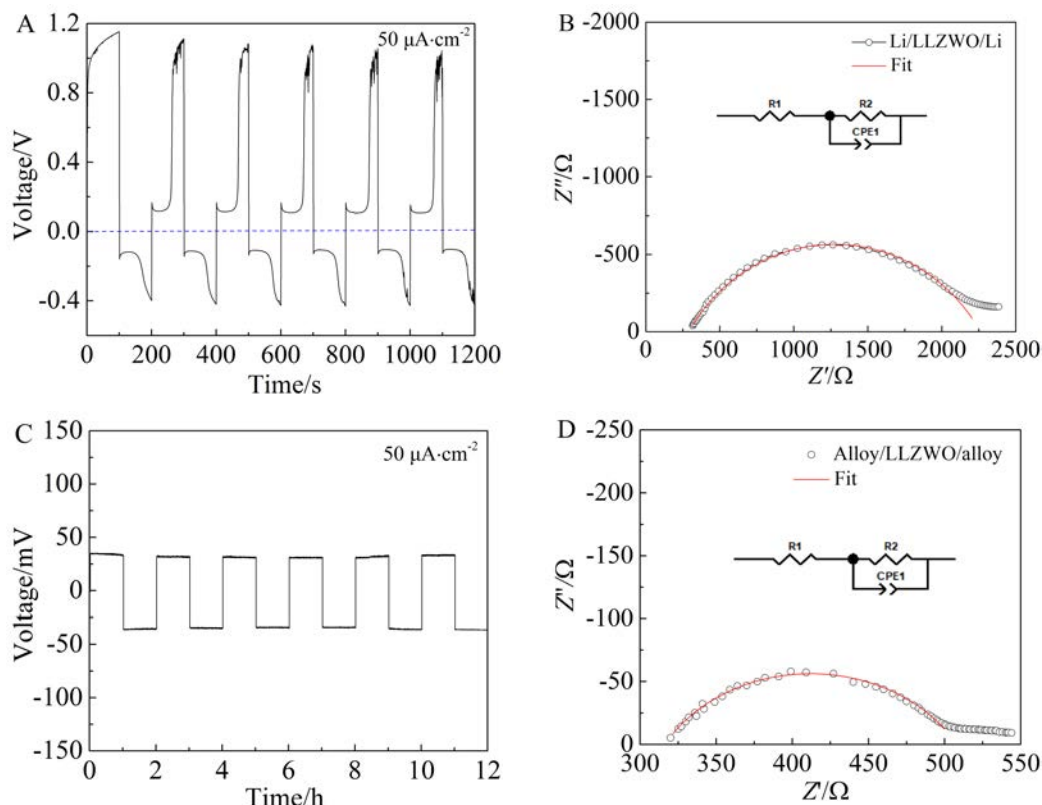


图 5 Li/LLZWO/Li 对称电池(A) $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 充放电循环测试和(B)交流阻抗谱以及 $\text{AlLi}_{49}/\text{LLZWO}/\text{AlLi}_{49}$ 对称电池(C)充放电循环测试和(D)交流阻抗谱.

Fig. 5 (A) Cycle performance at current density of $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and (B) EIS pattern of Li/LLZWO/Li cell, (C) cycle performance at current density of $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and (D) EIS pattern of $\text{AlLi}_{49}/\text{LLZWO}/\text{AlLi}_{49}$ cell.

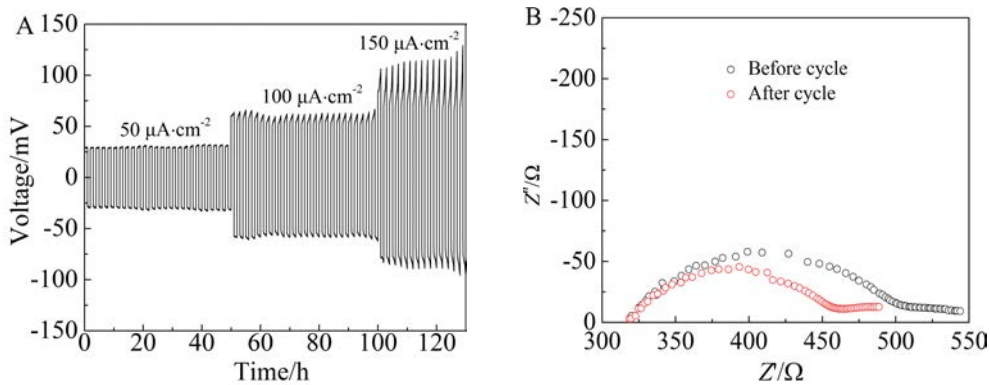


图 6 AILi₄₉/LLZWO/AILi₄₉ 电池的(A)不同电流密度循环测试曲线以及(B)循环前后 EIS 阻抗对比图

Fig. 6 (A) Cycle performance of AILi₄₉/LLZWO/AILi₄₉ cell at different current densities, and (B) EIS patterns of AILi₄₉/LLZWO/AILi₄₉ cell before and after cycling

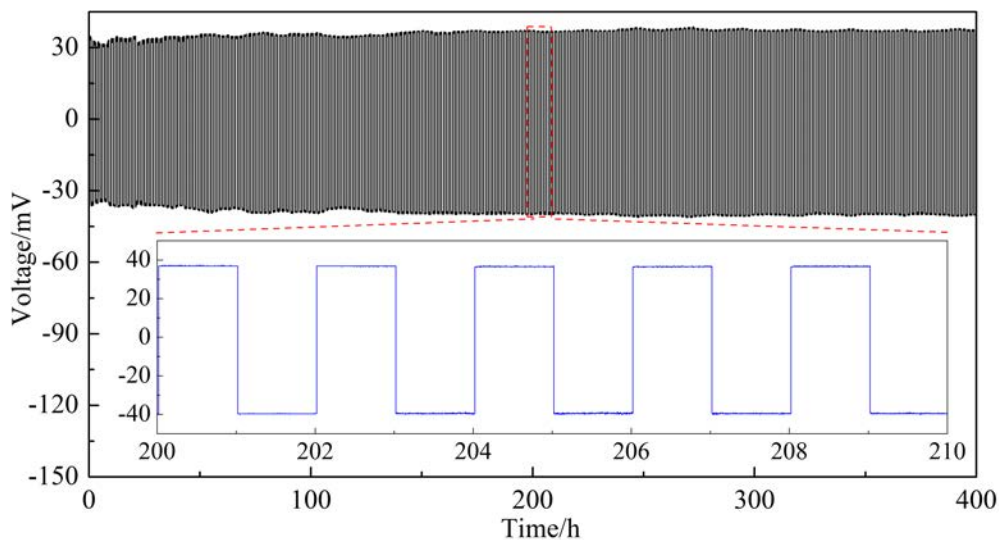


图 7 AILi₄₉/LLZWO/AILi₄₉ 电池在电流密度为 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下的长循环测试

Fig. 7 Cycle performance of AILi₄₉/LLZWO/AILi₄₉ cell at a current density of 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

400 h 循环后,电压曲线仍十分平稳,未出现明显极化增大现象,可见 AILi₄₉ 复合锂负极在 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下可以稳定地长时间循环。

3 结论

为了解决 Garnet 型固体电解质与 Li 金属负极的界面不兼容问题,本文通过简单熔融合金法制备了一种新型 AILi₄₉ 复合锂负极,并使用其作为 Garnet 型电解质 LLZWO 的界面润湿性改性材料.通过 SEM、CV、EIS 以及充放电测试等手段探究了 AILi₄₉ 复合锂负极对 Garnet 型固体电解质界面和电化学性能的影响. AILi₄₉ 复合锂负极可有效改善纯锂负极与 LLZWO 的界面润湿性和界面接触状态,显著

降低界面阻抗.电解质界面阻抗由 Li/LLZWO/Li 对称电池的 740.6 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低到 AILi₄₉/LLZWO/AILi₄₉ 的 75.0 $\Omega\cdot\text{cm}^2$,降低约 1 个数量级.得益于其良好的界面润湿性能和低的界面阻抗,AILi₄₉ 复合锂负极和 Garnet 电解质组装的对称电池在 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下展现出了优异、稳定的循环性能,在 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下,经过 400 h 锂沉积-溶出循环后未出现明显极化增大现象。

Supporting Information Available

Supporting information is available free of charge via the internet at <http://electrochem.xmu.edu.cn>.

参考文献(References):

- [1] Ni J E, Case E D, Sakamoto J S, et al. Room temperature elastic moduli and Vickers hardness of hot-pressed LLZO cubic garnet[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(23): 7978-7985.
- [2] Li H(李泓), Lü Y C(吕迎春). A review on electrochemical energy storage[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(5): 412-424.
- [3] Hong H P. Crystal structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and other new Li^+ superionic conductors[J]. *Materials Research Bulletin*, 1978, 13(2): 117-124.
- [4] Thokchom J S, Kumar B. Composite effect in superionically conducting lithium aluminium germanium phosphate based glass-ceramic[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1): 480-485.
- [5] Bohnke O. The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_2$ from fundamentals to application[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(1): 9-15.
- [6] Kato Y, Hori S, Saito T, et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(4): 16030.
- [7] Zheng B Z, Zhu J P, Wang H C, et al. Stabilizing $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}$ interface via an *in situ* formed solid electrolyte interphase layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(30): 25473-25482.
- [8] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(41): 7778-7781.
- [9] Liu T, Ren Y Y, Shen Y, et al. Achieving high capacity in bulk-type solid-state lithium ion battery based on $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ electrolyte: Interfacial resistance[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 349-357.
- [10] Dhivya L, Janani N, Palanivel B, et al. Li^+ transport properties of W substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnets[J]. *AIP Advances*, 2013, 3(8): 082115.
- [11] Deviannapoorani C, Dhivya L, Ramakumar S, et al. Lithium ion transport properties of high conductive tellurium substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnets[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 18-25.
- [12] Liu K, Wang C A. Garnet-type $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ thin sheet: Fabrication and application in lithium-hydrogen peroxide semi-fuel cell[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 48: 147-150.
- [13] Thangadurai V, Narayanan S, Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(13): 4714-4727.
- [14] Ren Y Y, Shen Y, Lin Y H, et al. Direct observation of lithium dendrites inside garnet-type lithium-ion solid electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 57: 27-30.
- [15] Sudo R, Nakata Y, Ishiguro K, et al. Interface behavior between garnet-type lithium-conducting solid electrolyte and lithium metal[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 151-154.
- [16] Tsai C L, Roddatis V, Chandran C V, et al. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ interface modification for Li dendrite prevention[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(16): 10617-10626.
- [17] Luo W, Gong Y H, Zhu Y Z, et al. Transition from superlithiophobicity to superlithiophilicity of garnet solid-state electrolyte[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(37): 12258-12262.
- [18] Matsuyama T, Takano R, Tadanaga K, et al. Fabrication of all-solid-state lithium secondary batteries with amorphous TiS_4 positive electrodes and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 285(1): 332-335.
- [19] Shao Y J, Wang H C, Gong Z L, et al. Drawing a soft interface: An effective interfacial modification strategy for garnet-type solid-state Li batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(6): 1212-1218.
- [20] Wang D, Zhong G, Pang W K, et al. Toward understanding the lithium transport mechanism in garnet-type solid electrolytes: Li^+ ion exchanges and their mobility at octahedral/tetrahedral sites[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(19): 6650-6659.
- [21] Tang R Z(唐仁政), Tian R Z(田荣璋). Binary alloy phase diagram and crystal structure of mesophase[M]. Changsha: Central South University Press(中南大学出版社), 2009.
- [22] Li Y, Wang Z, Cao Y, et al. W-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes for solid state Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 37-42.
- [23] Thangadurai V, Weppner W. $\text{Li}_6\text{AlaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (A = Sr, Ba): Novel garnet-like oxides for fast lithium ion conduction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(1): 107-112.
- [24] Han X G, Gong Y H, Fu K, et al. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries[J]. *Nature Materials*, 2016, 16(5): 572-579.
- [25] Ishiguro K, Nakata Y, Matsui M, et al. Stability of Nb-doped cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with lithium metal[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(10): A1690-A1693.
- [26] Jin Y, Mcginn P J. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte stability in air and fabrication of a $\text{Li}/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{Cu}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ solid-state battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 239: 326-331.
- [27] Sharafi A, Meyer H M, Nanda J, et al. Characterizing the $\text{Li}-\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ interface stability and kinetics as a func-

- tion of temperature and current density[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 302: 135-139.
- [28] Ohta S, Kobayashi T, Seki J, et al. Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202: 332-335.
- [29] Wang C W, Gong Y H, Liu B Y, et al. Conformal, nano-scale ZnO surface modification of Garnet-based solid-state electrolyte for lithium metal anodes[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1): 565-571.

Construction and Electrochemical Performance of Garnet-Type Solid Electrolyte/Al-Li Alloy Interface

MA Jia-lin, WANG Hong-chun, GONG Zheng-liang, YANG Yong*

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: Garnet-type solid electrolyte is a newly developed Li ion conductor and promising in the application of all-solid-state batteries. However, Garnet is incompatible with Li anode, which restricts the application of Garnet-type solid batteries. In order to improve the contact between Garnet-type solid electrolyte and Li electrode, a composite anode which contains Al-Li alloy (Al_4Li_9) was prepared as an electrode. Al-Li alloy has many advantages such as easy preparation, low cost, simple post-treatment and high capacity. Garnet-type $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZWO) was synthesized via solid-state reaction. Garnet solid electrolyte has poor interfacial wettability with lithium, but has good interfacial wettability with Al-Li alloy. By using Al-Li alloy as an electrode, the contact between LLZWO and Li electrodes could be well improved. SEM images also confirmed that Al-Li alloy and Garnet had a sufficient interface contact. On the other side, the interface resistance could be dramatically reduced. Impedance spectra show that the interface resistance between Al-Li alloy and Garnet reduced from $740.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $75.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which is only one-tenth of interface resistance between Li alloy and Garnet. Symmetric cell with Al-Li alloy and Garnet showed excellent and stable cycle performance with almost 0 polarization voltage when cycling at a current density between $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. At a current density of $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, the cell cycled 400 hours stably without formation of lithium dendrite.

Key words: Garnet-type solid electrolyte; electrode/solid electrolyte interface; Al-Li alloy