

2021-02-28

## Study on $\text{Li}_3\text{BO}_3$ Interface Modification of Garnet Solid Electrolyte

Gui-Wei Chen

---

Zheng-Liang Gong

College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; zlgong@xmu.edu.cn

Gui-Wei Chen, Zheng-Liang Gong. Study on  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  Interface Modification of Garnet Solid Electrolyte[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(1): 76-82.

DOI: Garnet solid-state electrolytes have become the research hotspot due to their high ionic conductivity, wide electrochemical stability window and good air stability. However, there are still a series of problems to be solved. The poor contact between the lithium (Li) metal and garnet pellet make it difficult to build stable ion diffusion channels, resulting in large interfacial resistance. The continuous growth of lithium dendrites can penetrate the electrolyte pellet and cause a short circuit in the solid-state battery. Herein, a novel strategy is proposed to improve the wettability of LLZTO electrolyte with Li metal, via interfacial modification of LLZTO electrolyte with tri-lithium borate ( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ).  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  is chemically stable with Li metal and effective to improve the wettability between Li and LLZTO pellet. A stable and even  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  interfacial layer was constructed on the LLZTO electrolyte surface by liquid-phase deposition combing with high temperature sintering. The low melting point ( $700^\circ\text{C}$ ) of  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  facilitated the formation of a dense and uniform coating layer. SEM images show that the  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  layer was about  $2.5\ \mu\text{m}$  thick and completely covered the pellet surface. Intimate contact between Li metal and LLZTO electrolyte could be realized after the  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  interfacial modification, which was confirmed by SEM analysis and wettability experiment. Benefiting from the significantly improved interfacial contact, the interfacial impedance was dramatically reduced from  $1780\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  of Li/LLZTO interface to  $58\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  of Li/LBO-LLZTO interface. The Li|LBO-LLZTO|Li symmetric cell could produce a low overpotential and work stably at the current density of  $0.1\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  for more than 700 h. By contrast, the Li|LLZTO|Li symmetric cell displayed high overpotential and was short circuited after 20 min of lithium plating/stripping at the current density of  $0.05\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Our results show that  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  interfacial modification is an effective approach to improve the wettability and interfacial stability between Li metal and garnet electrolyte, which is a key to the successful use of solid-state battery.

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss1/9>

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.

# 石榴石固体电解质 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 界面改性研究

陈规伟, 龚正良\*

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 石榴石固体电解质由于其高的离子电导率, 对锂金属稳定等优点成为了下一代高性能锂电池的重要研究方向之一。但锂金属负极界面浸润性与锂枝晶问题限制了其应用。本文通过简单的液相沉积结合高温烧结的方法, 在石榴石固体电解质片表面构建了一层稳定的硼酸三锂( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ )修饰层。研究表明,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰层可以有效改善石榴石固体电解质与锂金属负极界面接触, 促进锂的均匀沉积/溶出, 从而抑制锂枝晶生长, 提高界面稳定性。 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰后石榴石电解质片与锂金属之间紧密结合, Li/石榴石界面阻抗由修饰前的  $1780 \Omega \cdot \text{cm}^2$  降低至  $58 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。得益于界面接触的改善,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰后的 LLZTO 电解质组装的对称电池可以在  $0.1 \text{ m} \cdot \text{cm}^2$  的电流密度下稳定工作超过 700 h。而未修饰的对称电池在  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$  的电流密度下短时间工作即出现微短路现象。

**关键词:** 石榴石固体电解质; 硼酸三锂修饰层; 界面改性; 锂金属负极; 界面浸润性

## 1 引言

锂离子电池是一类常见的储能设备, 它有着工作电压高、循环寿命长等优点<sup>[1-3]</sup>。但随着便携式电子设备、电动汽车以及可再生能源的飞速发展, 传统的液态锂离子电池已经无法满足日益增长的需求, 面临着能量密度难以提高, 安全性能较差等问题<sup>[4,5]</sup>。使用固体电解质取代易燃的液态电解质不仅可以提高电池的能量密度, 还可以大幅度改善安全性能<sup>[6-8]</sup>。目前研究的固体电解质种类繁多, 其中石榴石电解质(Garnet,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ )具有离子电导率高、电化学稳定窗口宽(0~4 V)、空气稳定性好等优点, 是发展下一代高性能锂电池的重要方向之一<sup>[9-11]</sup>。

锂金属电极电位低、理论容量高, 是一种理想的负极材料<sup>[12]</sup>。相比于其它电解质, 石榴石电解质对锂金属化学稳定性优异, 有利于使用锂金属作为其负极, 从而提高电池能量密度<sup>[13]</sup>。石榴石电

质目前面临的主要问题包括与金属锂负极界面的浸润性差导致高的界面阻抗, 以及锂枝晶生长导致的电池短路<sup>[14,16]</sup>。锂金属与石榴石浸润性较差, 界面处呈点接触状态, 阻碍了锂离子扩散, 导致高的界面阻抗<sup>[9]</sup>。此外, 界面接触不良还会导致电流密度分布不均匀, 加速锂枝晶的形成和生长。因此, 解决界面浸润性问题对稳定石榴石电解质与锂金属负极界面有着重要意义。石榴石固体电解质表面修饰是一种常见的解决该问题的思路, 如构建缓冲层、表面化学处理等。界面缓冲层的种类多种多样, 有金属氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[17]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[18]</sup>等)、界面合金( $\text{LiC}$ <sup>[19]</sup>、 $\text{Li-Sn}$ <sup>[20]</sup>、 $\text{Li-Al}$ <sup>[21]</sup>等)、聚合物以及其它材料。Han 等人在石榴石电解质片表面溅射了一层厚度为 20 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰层, 实现了锂金属与石榴石的紧密接触, 将界面阻抗降低至  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , Li-Li 对称电池可以在  $0.2 \text{ m} \cdot \text{cm}^2$  的电流密度下稳定工作 90 h 以上<sup>[17]</sup>。表面化学处理主要是为了除

引用格式: Chen G W, Gong Z L. Study on  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  interface modification of Garnet solid electrolyte. *J. Electrochem.*, 2021, 27(1): 76-82.

收稿日期: 2020-05-15, 修订日期: 2020-06-22. \* 通讯作者, Tel: (86-592)2880703, E-mail: zlgong@xmu.edu.cn

国家重点研发计划项目(No. 2018YFB0905400)、国家自然科学基金项目(No. 21875196、21935009 和 U1732121)、福建省引导性计划项目(No. 2019H0003)和厦门大学大学生创新创业训练计划项目(No. S201910384404)资助

去石榴石电解质片表面覆盖的碳酸锂。LLZTO 电解质暴露在空气中会与  $\text{H}_2\text{O}$  发生  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  质子交换, 进一步与空气中的  $\text{CO}_2$  反应, 生成高电阻的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  杂质, 影响锂离子传输。Huo 等人使用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸处理石榴石电解质片后成功除去了附着在其表面的碳酸锂, 并证明了碳酸锂是影响界面浸润性的主要原因之一<sup>[22]</sup>。酸处理后, 界面阻抗由  $940 \Omega\cdot\text{cm}^2$  降低至  $26 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 对称电池在  $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下稳定工作 700 h 以上。因此, 界面改性对稳定锂金属与石榴石的负极界面有着显著的效果。

本文通过在石榴石电解质片表面构建  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (LBO) 修饰层改善浸润性, 从而稳定石榴石固体电解质与锂金属负极界面。LBO 的优点主要体现在以下几方面: 一、LBO 对锂金属稳定, 且浸润性良好, 可以改善与锂金属负极的界面接触。二、LBO 有一定的离子传导能力, 对锂金属与石榴石界面处的锂离子扩散影响较小。三、LBO 在高温下有一定流动性, 有利于均匀覆盖电解质片。因此, LBO 是一种可以有效稳定负极界面的材料。

## 2 实验

### 2.1 石榴石电解质片制备

$\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  (LLZTO) 电解质片的制备方法为固相合成与冷压烧结。称取  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2.978 g, 98%)、 $\text{La}_2\text{O}_3$  (4.878 g, 99.99%)、 $\text{ZrO}_2$  (1.726 g, 99.99%)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (1.326 g, 99.5%)。将上述粉末混合均匀后放入马弗炉中, 并在  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  下高温反应 12 h, 即可得到所需的 LLZTO 粉末。将上述粉末放入模具中压制素胚并用母粉包埋后放入管式炉中在  $1230 \text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 16 h, 等待其自然降温完成后取出, 并进行打磨, 即可得到 LLZTO 电解质片。

### 2.2 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 的合成与表面修饰

将  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2.517 g, 98%) 和  $\text{B}_2\text{O}_3$  (0.6962 g, 99.99%) 加入 40 mL  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  的水中, 持续搅拌使其溶于水中。而后将温度升高至  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , 搅拌约 4 h 后水蒸干, 有白色晶体析出。将该晶体在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥 12 h 后在  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  下反应 6 h 即可得到  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 。将  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (25 mg) 溶于 20 mL 去离子水中。将电解质片浸入该溶液 10 min 后取出并放入真空干燥箱中在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 1 h。而后将其放入马弗炉中, 在  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 5 h 即可得到  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰的 LLZTO (LBO-LLZTO)。 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  密度为  $2.16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察其厚度, 即可计算得到  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰层的质量百分比。

### 2.3 Li-Li 对称电池组装

对称电池可以用于研究界面稳定性, 本文中的对称电池组装方式如下: 将两片直径为 10 mm 的薄锂片贴在 LBO-LLZTO 电解质片两侧。而后在锂片上方贴一片不锈钢圆片。组装完成后, 将该对称电池放置于加热台上, 升温至  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ , 并施加 0.05 MPa 的压力, 保持 30 min, 实现锂金属与石榴石的紧密接触, 加热完成后将该对称电池放入纽扣电池中封装即可得到所需的 Li-Li 对称电池。Li|LLZTO|Li 对称电池以同样的方法组装。上述操作均在氩气气氛手套箱中完成。

### 2.4 仪器与表征

本文中使用的 X-射线衍射仪是日本理学 X 射线衍射仪, 型号为 Ultima IV。该设备的衍射射线源为  $\text{Cu K}_\alpha$  射线 ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )。测试时的工作电压为 40 KV, 扫描速度为  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 扫描范围为  $10^\circ \sim 90^\circ$ 。使用德国蔡司公司制造的场发射扫描电子显微镜 (Zeiss SUPRA 55) 对电解质片微观形貌进行表征。为了获得更清晰的图像, 会在测试前溅射一定厚度的 Au 提高导电性, 测试时使用的加速电压为 20 KV。使用荷兰 Eco Chemie 生产的 PGSTA302 型电化学测试系统进行电化学阻抗 (EIS) 测试。测量时, 频率范围为  $0.1 \text{ Hz} \sim 10^6 \text{ Hz}$ , 振幅为 10 mV。使用武汉市蓝电电子股份有限公司生产的蓝电 LAND CT2100A 充放电仪进行充放电测试, Li-Li 对称电池的测试温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 3 结果与讨论

图 1A 为合成的 LLZTO 电解质 XRD 谱图。从图中可以看出, LLZTO 粉末与电解质片的 XRD 谱图与标准立方相石榴石结构的 PDF 卡片衍射峰位置相同。样品峰型尖锐狭窄, 未出现对应于四方相石榴石结构的劈裂衍射峰。样品中观察不到任何杂质峰。该结果说明合成的 LLZTO 电解质片纯度高, 结晶度好, 为具有高离子电导率的立方相石榴石结构。从图 1B 中可以看出, 石榴石电解质片的 EIS 曲线为一条斜线。该斜线对应于 LLZTO 样品表面的 Au 薄膜引起的阻隔效应<sup>[23]</sup>。该斜线与 X 轴的交点即为 LLZTO 电解质片的总阻抗, 其大小为  $165 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。离子电导率可由公式  $\sigma=L/(R\cdot S)$  计算得到, 其中,  $L$  为电解质片厚度 (cm),  $R$  为电解质片总阻抗 ( $\Omega$ ),  $S$  为电解质片面积 ( $\text{cm}^2$ )。因此, 该

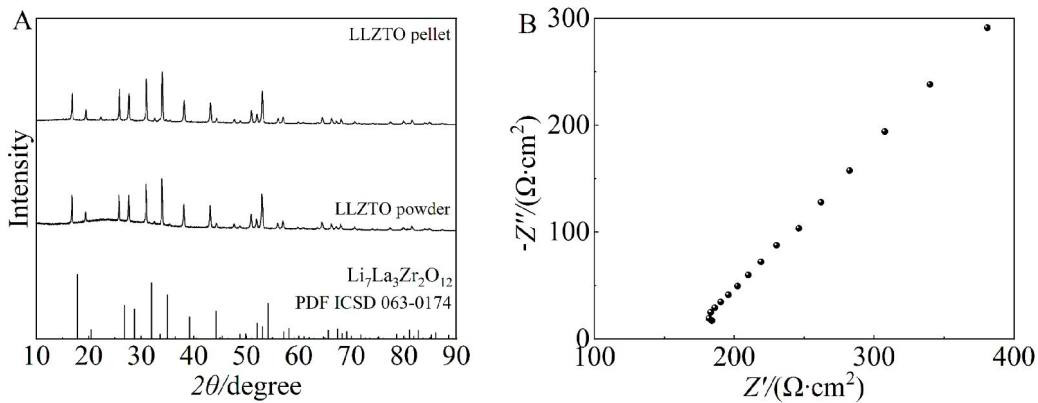


图 1 (A)LLZTO 粉末与电解质片的 XRD 图谱;(B)LLZTO 电解质片电化学阻抗谱。

Figure 1 (A) XRD patterns of LLZTO powder and pellet. (B) EIS profile of LLZTO pellet.

电解质片的离子电导率为  $3.64 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

图 2A 为合成的 LBO 的 XRD 谱图。与标准 PDF 卡片相比,样品衍射峰位置吻合度高,无明显杂峰,所得产物纯度高。图 2B 为 LBO 修饰前后的电化学阻抗变化。可以看到,LBO 修饰后,电解质片的阻抗有所上升,由  $165 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增大至  $216 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。LBO 修饰后离子电导率略微降低至  $2.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,这是由于 LBO 的离子电导率相对较低,仅为  $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,远低于 LLZTO 电解质片。当电解质片两面均覆盖上一层 LBO 之后,其较低的离子电导率会对锂离子扩散造成一定的阻碍,因此其离子电导率小幅度降低。

图 3 为 LLZTO 电解质片修饰前后的表面与截面 SEM 图像。修饰前电解质片表面较为平整,有利于 LBO 的均匀覆盖(图 3A),从截面图可以看出,电解质片堆积较为致密,局部可观察到细微气孔。从图 3B 可以看出,烧结前 LBO 层不致密,局

部有孔隙。从截面图(图 3E)可以看出,LBO 层结构松散,由大量 LBO 结晶组成,并吸附在 LLZTO 表面,因此高温烧结前 LBO 层覆盖效果较差。图 3C 为烧结后的 LBO-LLZTO 表面形貌。烧结后,电解质片表面覆盖了一层致密的 LBO 薄膜,观察不到明显孔隙。由于 LBO 在熔化后有一定的流动性,它会自发流动并覆盖电解质片表面,在 LLZTO 电解质片表面形成均匀的 LBO 包覆层。由截面图(图 3F)可以更清楚地观察到 LBO 修饰层的覆盖效果。在 LLZTO 电解质片的表面,有一层薄膜状的物质。该薄膜连续且致密,完整地覆盖了电解质片。该薄膜的厚度约为  $2.5 \mu\text{m}$ ,质量约为  $0.934 \text{ mg}$ ,仅占 LBO-LLZTO 的  $0.34\text{wt}\%$ 。在靠近表面的孔洞中同样可以观察到薄膜状的物质,这是由于 LBO-LLZTO 制备过程中将电解质片完全浸泡在 LBO 溶液中,溶液沿表面孔洞渗透入电解质片内部。因此,高温烧结过程有利于构建致密的 LBO

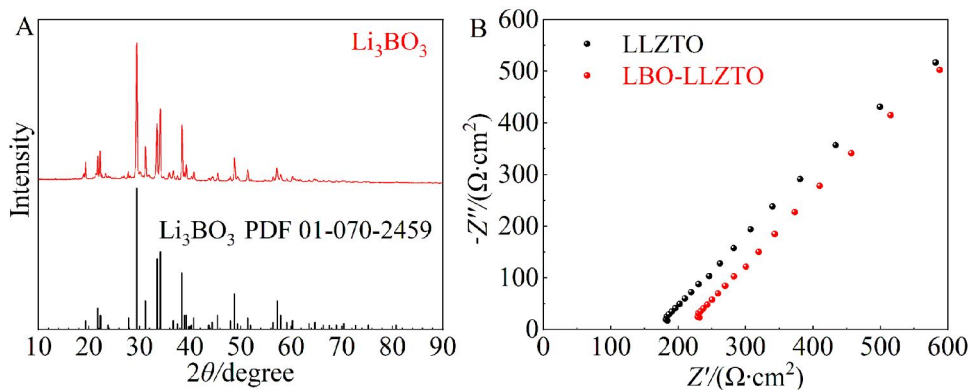


图 2 (A) $\text{Li}_3\text{BO}_3$  样品的 XRD 谱图;(B)LBO 修饰 LLZTO 前后的电化学阻抗谱。(网络版彩图)

Figure 2 (A) XRD pattern of  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  sample. (B) EIS profiles of LLZTO pellet before/after LBO modification. (color on line)

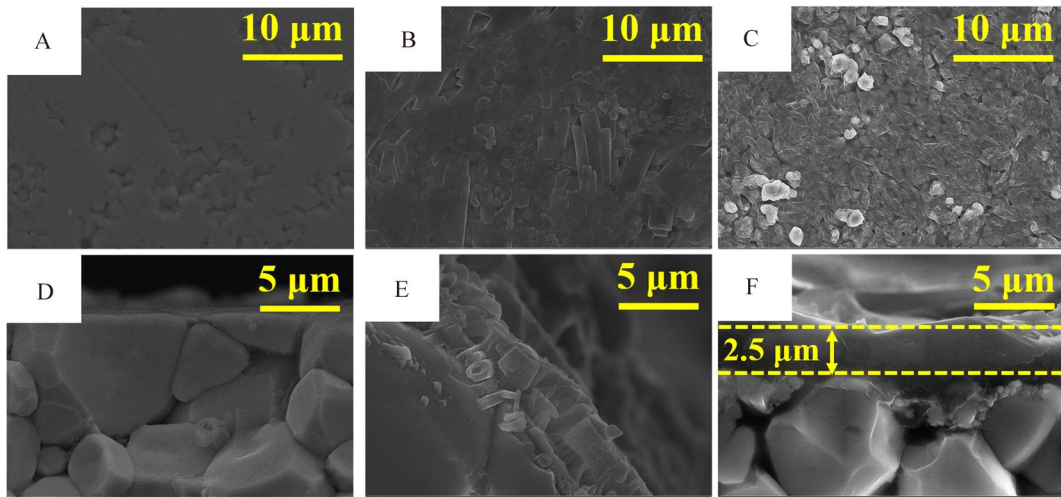


图 3 LLZTO 电解质片(A)表面与(D)截面 SEM 图像。LBO-LLZTO 电解质片烧结前后(B,C)表面与(E,F)截面 SEM 图像。  
**Figure 3** (A) Surface and (D) cross-section SEM images of LLZTO pellet. (B, C) Surface and (E, F) cross-section SEM images of LBO-LLZTO pellet before/after sintering.

修饰层。

图 4A 为 Li/LLZTO 界面 SEM 图像。由于锂金属与石榴石电解质浸润性极差,两者之间有明显空隙,仅有少量区域呈现点接触的状态。该现象不利于界面处离子扩散通道的构建与锂离子的快速扩散,会导致高界面阻抗。LBO 修饰后,Li/LBO-LLZTO 的界面接触大幅度改善。锂金属与 LLZTO 接触紧密,无明细空隙,由点接触转变为面接触。高温烧结时,LBO 会与 LLZTO 表面的少量  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  杂质反应生成  $\text{Li}_{3-x}\text{B}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_3$  (LBCO)。该物质的离子电导率( $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )远高于  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),且对锂金属浸润性良好<sup>[24]</sup>,LBO 可以完全覆盖电解质片表面。组装对称电池时,锂金属加热过程中会发生融化,由于 LBO 与锂金属之间浸润性好,锂金属更容易润湿并附着在 LBO 表面。当锂金属重新凝固时,其与 LLZTO 电解质片之间就建立了紧密的接触,构建了良好的离子扩散通道。从图 C 可以更加直观地看到 LBO 修饰层对浸润性的改善效果。LLZTO 与熔融锂之间的接触角较大,锂在电解质片表面呈球状。添加 LBO 修饰层厚,锂金属均匀地在 LBO-LLZTO 表面铺展开来。由此可知,添加 LBO 修饰层可以有效解决锂金属与石榴石之间的浸润性问题。

为了进一步探究 LBO 对界面浸润性的改善效果,本文组装了 Li-Li 对称电池用于分析锂金属负极界面稳定性。图 5A 为 LBO 修饰前后 Li||Li 对

称电池的 EIS 谱图。对称电池的 EIS 曲线可以分为两部分,分别是高频区与低频区的两个半圆。其中高频区的半圆归属于锂金属负极与 LLZTO 固体电解质的总界面阻抗。低频区的半圆对应于锂离子的扩散过程。如图所示,LBO 修饰后界面阻抗显著降低。由于对称电池中含有两个 Li/石榴石界面,单个界面阻抗计算方法为总界面阻抗/2。因此,LBO 修饰前后的界面阻抗分别为  $1780 \Omega\cdot\text{cm}^2$  和  $58 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这可以归因于 LBO 对界面浸润性的良

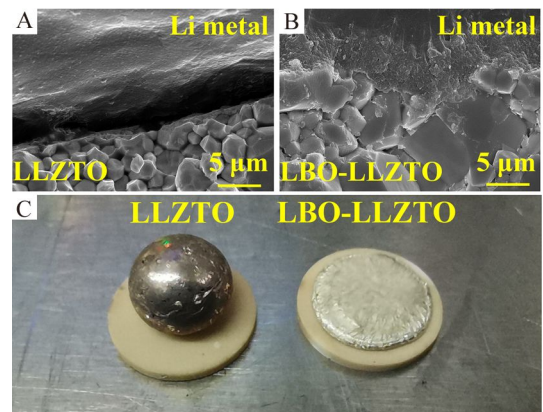


图 4 Li/石榴石界面 SEM 图像:(A)Li/LLZTO 与(B)Li/LBO-LLZTO。(C)熔融锂金属在 LLZTO 和 LBO-LLZTO 表面的浸润性。(网络版彩图)

**Figure 4** SEM images of Li/garnet interface: (A) Li/LLZTO and (B) Li/LBO/LLZTO. (C) Wetting of molten Li on LLZTO and LBO-LLZTO surfaces. (color on line)

好改善效果,显著增大了锂金属负极与 LLZTO 电解质的界接触,从而有效降低了界面阻抗。恒电流循环实验可以分析电池工作过程中界面稳定性的变化。图 5B 为界面修饰前后的对称电池在  $0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下的循环曲线。修饰前,  $\text{Li}|\text{LLZTO}|\text{Li}$  对称电池表现出高的极化电压( $\sim 0.25 \text{ V}$ ),且极化电压随着锂的沉积-溶出快速上升。该对称电池工作 20 min 后,极化电压快速下降,该现象一般被认为是电解质内部锂枝晶生长导致电池微短路引起的<sup>[25]</sup>。由于 Li 金属与未修饰 LLZTO 电解质片之间是点接触,电流分布极度不均匀,导致锂沉积-溶出过程中锂枝晶快速生长,最终引起了电池短路。LBO 修饰后,  $\text{Li}|\text{LLZTO}|\text{Li}$  对称电池表现出非常低的极化电压( $\sim 0.009 \text{ V}$ )和良好的循环稳定性。图 5C 为  $\text{Li}|\text{LBO-LLZTO}|\text{Li}$  对称电池的长

循环测试。该电池在  $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下仍表现出了良好的稳定性,可稳定循环 700 小时以上,且极化电压维持稳定。0 ~ 10 h,对称电池的极化电压为  $0.016 \text{ V}$ ,工作 700 小时后,极化电压依然位于  $0.016 \text{ V}$  附近。这是由于,LBO 修饰后,锂金属与石榴石电解质片实现了良好的界接触,由点接触转变为了面接触。此时,电流密度分布更加均匀,有利于锂金属的均匀沉积-溶出,有效抑制了锂枝晶生长,对称电池可以长时间稳定循环。

## 4 结 论

本文通过固相反应制备了具有高相纯度的  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  材料,并利用简单的液相沉积结合高温烧结的方法,在 LLZTO 电解质表面构筑了  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  界面修饰层。研究了  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰层对 Li/石榴石电解质界面的浸润性改善效果。研究表明,使用液相沉

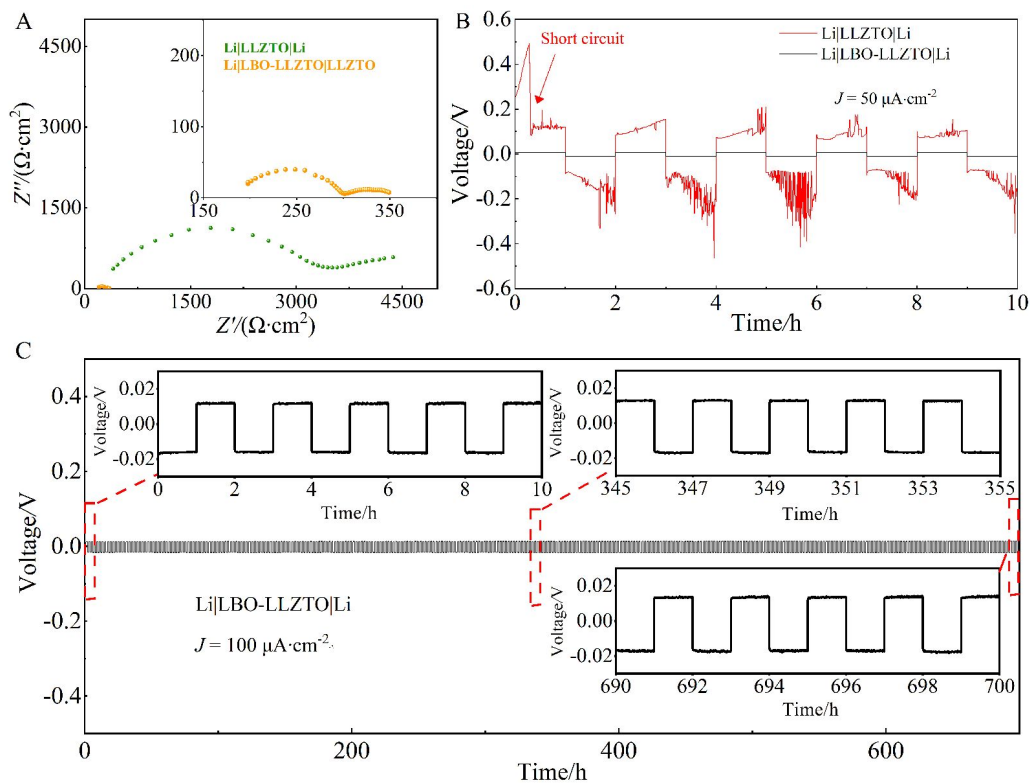


图 5 LBO 界面层电化学性能表征:(A) LBO 修饰前后对称电池的电化学阻抗谱对比图。插图为 LBO 修饰后的曲线放大图。(B) LBO 修饰前后的对称电池在  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下循环的时间-电压曲线。(C) LBO 修饰后的对称电池长循环性能,电流密度为  $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。插图为 0 ~ 10 h, 345 ~ 355 h, 690 ~ 700 h 的曲线放大图。(网络版彩图)

**Figure 5** Characterizations of electrochemical performance for LBO interfacial layer in lithium symmetric cells. (A) Comparison in EIS profiles of Li symmetric cell with and without LBO layer modification. The inset shows the enlarged impedance curve with LBO layer modification. (B) Voltage-time curves of Li symmetric cell before/after LBO layer modification at a current density of  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (C) Galvanostatic cycling performance of  $\text{Li}|\text{LBO-LLZTO}|\text{Li}$  symmetric cell at a current density of  $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Insets show the magnified curves from 0 ~ 10 h, 345 ~ 355 h, 690 ~ 700 h. (color on line)

积结合高温烧结的方法可以成功在 LLZTO 电解质片表面覆盖一层均匀且致密的  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰层。由于  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  的离子电导率较低,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰层对离子传导有一定影响, 当 LLZTO 电解质片双面均覆盖  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰层时, 其离子电导率会有轻微下降。 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰后, LLZTO 电解质与锂金属负极界面浸润性得到了明显改善, 界面由点接触转变为面接触, 从而显著降低了界面阻抗。Li/LLZTO 界面阻抗值由修饰前的  $1780 \Omega \cdot \text{cm}^2$  降低至  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  修饰后的  $58 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Li-Li 对称电池的锂金属沉积-溶出实验证明,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  界面修饰层有利于提高 LLZTO 电解质与锂金属负极界面的稳定性, 其可以在  $100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下稳定循环超过 700 h。因此,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  界面修饰层是一种有效的用于改善锂金属与石榴石界面浸润性的方法。

### 参考文献(Reference):

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chem. Mat.*, 2010, 22(3): 587-603.
- [3] Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(10): 4271-4301.
- [4] Kang K S, Meng Y S, Breger J, Grey C P, Ceder G. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries[J]. *Science*, 2006, 311(5763): 977-980.
- [5] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, Zhang Q. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review[J]. *Chem. Rev.*, 2017, 117(15): 10403-10473.
- [6] Yao X Y(姚霞银), Huang B X(黄冰心), Yin J Y(尹景云), Peng G(彭刚), Huang Z(黄祯), Gao C(高超), Liu D(刘登), Xu X X(许晓雄). All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science[J]. *Chin. Phys. B(中国物理 B)*, 2016, 25(1): 018802.
- [7] Kim J G, Son B, Mukherjee S, Schuppert N, Bates A, Kwon O, Choi M J, Chung H Y, Park S. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries[J]. *J. Power Sources*, 2015, 282: 299-322.
- [8] Lü F, Wang Z Y, Shi L Y, Zhu J F, Edstrom K, Minde-mark J, Yuan S. Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2019, 441: 227175.
- [9] Zhao N, Khokhar W, Bi Z J, Shi C, Guo X X, Fan L Z, Nan C W. Solid garnet batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1190-1199.
- [10] Samson A J, Hofstetter K, Bag S, Thangadurai V. A bird's-eye view of Li-stuffed garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ceramic electrolytes for advanced all-solid-state Li batteries[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12(10): 2957-2975.
- [11] Peng F F(彭峰峰), Li S Y(李世友), Geng T T(耿彤彤), Li C L(李春雷), Zeng S W(曾双威). Syntheses and properties of  $\text{Ta}^{5+}$  doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *J. Electrochem. (电化学)*, 2020, 26(2): 308-314.
- [12] Guo Y, Li H, Zhai T. Reviving lithium-metal anodes for next-generation high-energy batteries [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(29): 1700007.
- [13] Dai J Q, Yang C P, Wang C W, Pastel G, Hu L B. Interface engineering for garnet-based solid-state lithium-metal batteries: materials, structures, and characterization[J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(48): 1802068.
- [14] Krauskopf T, Dippel R, Hartmann H, Pepler K, Mogwitz B, Richter F H, Zeier W G, Janek J. Lithium-metal growth kinetics on LLZO Garnet-type solid electrolytes [J]. *Joule*, 2019, 3(8): 2030-2049.
- [15] Krauskopf T, Hartmann H, Zeier W G, Janek J. Toward a fundamental understanding of the lithium metal anode in solid-state batteries-an electrochemo-mechanical study on the Garnet-type solid electrolyte  $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(15): 14463-14477.
- [16] Kasemchainan J, Zekoll S, Spencer Jolly D, Ning Z Y, Hartley G O, Marrow J, Bruce P G. Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells[J]. *Nat. Mater.*, 2019, 18(10): 1105-1111.
- [17] Han X G, Gong Y H, Fu K, He X F, Hitz G T, Dai J Q, Pearce A, Liu B Y, Wang H, Rublo G, Mo Y F, Thangadurai V, Wachsman E D, Hu L B. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries[J]. *Nat. Mater.*, 2017, 16(5): 572-579.
- [18] Wang C W, Gong Y H, Liu B Y, Fu K, Yao Y G, Hitz E, Li Y J, Dai J Q, Xu S M, Luo W, Wachsman E D, Hu L B. Conformal, nanoscale ZnO surface modification of Garnet-based solid-state electrolyte for lithium metal anodes[J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(1): 565-571.
- [19] Shao Y J, Wang H C, Gong Z L, Wang D W, Zheng B Z, Zhu J P, Lu Y X, Hu Y S, Guo X X, Li H, Huang X J, Yang Y, Nan C W, Chen L Q. Drawing a soft interface: An effective interfacial modification strategy for Garnet-type solid-state Li batteries[J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(6): 1212-1218.
- [20] He M H, Cui Z H, Chen C, Li Y Q, Guo X X. Formation of self-limited, stable and conductive interfaces between Garnet electrolytes and lithium anodes for reversible lithium cycling in solid-state batteries[J]. *J. Mater. Chem.*

- A, 2018, 6(24): 11463-11470.
- [21] Ma J L (马嘉林), Wang H C (王红春), Gong Z L (龚正良), Yang Y (杨勇). Construction and electrochemical performance of Garnet-type solid electrolyte/Al-Li alloy interface.[J]. J. Electrochem.(电化学), 2020, 26(2): 262-269.
- [22] Huo H Y, Chen Y, Zhao N, Lin X T, Luo J, Yang X F, Liu Y L, Guo X X, Sun X L. *In-situ* formed  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -free garnet/Li interface by rapid acid treatment for dendrite-free solid-state batteries[J]. Nano Energy, 2019, 61: 119-125.
- [23] Kokal I, Somer M, Notten P H L, Hitzen H T. Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with garnet-related type structure[J]. Solid State Ion., 2011, 185(1): 42-46.
- [24] Zhang X Q, Chen X, Hou L P, Li B Q, Cheng X B, Huang J Q, Zhang Q. Regulating anions in the solvation sheath of lithium ions for stable lithium metal batteries [J]. ACS Energy Lett., 2019, 4(2): 411-416.
- [25] Cai M L, Lu Y, Su J M, Ruan Y D, Chen C H, Chowdari B V R, Wen Z Y. *In situ* lithiophilic layer from  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  exchange on garnet surface for the stable lithium-solid electrolyte interface[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(38): 35030-35038.

## Study on $\text{Li}_3\text{BO}_3$ Interface Modification of Garnet Solid Electrolyte

Gui-Wei Chen, Zheng-Liang Gong\*

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** Garnet solid-state electrolytes have become the research hotspot due to their high ionic conductivity, wide electrochemical stability window and good air stability. However, there are still a series of problems to be solved. The poor contact between the lithium (Li) metal and garnet pellet make it difficult to build stable ion diffusion channels, resulting in large interfacial resistance. The continuous growth of lithium dendrites can penetrate the electrolyte pellet and cause a short circuit in the solid-state battery. Herein, a novel strategy is proposed to improve the wettability of LLZTO electrolyte with Li metal, via interfacial modification of LLZTO electrolyte with tri-lithium borate ( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ).  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  is chemically stable with Li metal and effective to improve the wettability between Li and LLZTO pellet. A stable and even  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  interfacial layer was constructed on the LLZTO electrolyte surface by liquid-phase deposition combing with high temperature sintering. The low melting point (700 °C) of  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  facilitated the formation of a dense and uniform coating layer. SEM images show that the  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  layer was about 2.5  $\mu\text{m}$  thick and completely covered the pellet surface. Intimate contact between Li metal and LLZTO electrolyte could be realized after the  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  interfacial modification, which was confirmed by SEM analysis and wettability experiment. Benefiting from the significantly improved interfacial contact, the interfacial impedance was dramatically reduced from 1780  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  of Li/LLZTO interface to 58  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  of Li/LBO-LLZTO interface. The Li|LBO-LLZTO|Li symmetric cell could produce a low overpotential and work stably at the current density of 0.1  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  for more than 700 h. By contrast, the Li|LLZTO|Li symmetric cell displayed high overpotential and was short circuited after 20 min of lithium plating/stripping at the current density of 0.05  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Our results show that  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  interfacial modification is an effective approach to improve the wettability and interfacial stability between Li metal and garnet electrolyte, which is a key to the successful use of solid-state battery.

**Key words:** Garnet electrolyte;  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  layer; interfacial modification; Li anode; interfacial wettability