

ARTICLE

LiF-Sn 复合修饰层改性石榴石/锂金属界面

杨武, 郑雪凡, 武玉琪, 汤士军, 龚正良*
厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005

摘要

锂金属和固态电解质在能量密度和安全性能上有巨大的提升潜力, 被视为全固态电池的重要组成部分。具有高锂离子电导率 (约 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和高剪切模量 (55 GPa) 的无机石榴石型固态电解质被认为是理想的固态电解质之一, 然而锂枝晶生长的问题依旧难以解决。在本文中, 通过在石榴石表面蒸镀一层 LiF-Sn 复合修饰层, 增加石榴石与锂金属的界面浸润性的同时构建了离子快速传输通道, 阻挡了电子向石榴石体相的注入, 有效地抑制了锂枝晶的生长。界面修饰层的存在使得界面阻抗由 $969 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低至 $3.5 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 对称电池的临界电流密度提升至 $1.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 对称电池在 $0.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定循环 200 h。

关键词: LiF; Sn; 真空热蒸镀; 临界电流密度; 长循环性能

1. 引言

随着电动汽车和便携式电子设备的快速发展, 传统锂离子电池无法满足长循环寿命、高能量密度和高安全性的要求 [1, 2]。锂金属负极由于其理论比容量高 ($3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 和还原电位低 (-3.04 V vs. 标准氢电极), 是发展高比能锂电池的理想负极材料 [3]。然而, 锂枝晶的生长会导致锂金属电池的短路和热失控, 这使得易燃的有机电解液存在安全隐患 [4]。具有不可燃固态电解质 (SSE) 的固态电池 (SSB) 被广泛认为是下一代储能系统的重要发展方向 [5, 6]。

在设计固态电解质时, 高离子电导率、良好的机械稳定性和较高的空气稳定性均是固态电解质材料重要的特性。目前, 正在研究的固态电解质主要包括钙钛矿型 (NASICON) [7]、锂磷氧氮化物 (LiPON) [8]、硫化物型 [9–11]、聚合物型 [12]、和石榴石 (Garnet) [13] 型材料。其中, 石榴石型材料具有宽电化学窗口、高离子电导率 ($10^{-3} - 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和出色的机械稳定性成为固态电解质研究的热点 [14, 15]。

尽管有众多优点, 石榴石固态电解质在固态锂金属电池中的应用依旧面临着巨大的挑战。由于

锂金属与电解质的界面浸润性差导致电解质与锂金属的点接触 [16–18]。在充放电循环中, 有限的接触面积使得局部电流过大, 形成不均匀的电场导致了锂的不均匀沉积。即使在较小的电流密度下 ($0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 也会有锂枝晶贯穿电解质, 导致电池失效。

近年来, 已经提出了很多方法来改善石榴石与锂金属的接触, 包括界面修饰 (例如石墨 [19]、 Li_3PO_4 [20]、 MOS_2 [21])、热处理 [22]、酸处理 [23]。通过这些方法, 石榴石与锂金属的界面阻抗从几千欧姆降低到几欧姆, 但是在高电流密度下循环过程中仍然存在锂枝晶的形成和生长, 进而导致的电池短路。有研究表明石榴石的电子电导较高是导致石榴石固体电解质中锂枝晶形成的一个重要因素。锂枝晶可以直接沉积在 LLZO 内部, 这是由于其高电子电导率所致 [24]。通过与锂金属形成合金的方法, 能有效的降低界面阻抗。新形成的界面层通常为锂基合金或锂化合物, 这种界面可以提升石榴石与锂金属的界面浸润性但无法阻挡电子向石榴石体相的注入, 这可能导致锂枝晶的形成。

本文采用真空热蒸镀的方法在石榴石表面沉积一层 LiF-Sn 复合层改善锂金属/石榴石界面浸润性, 提升锂离子迁移能力。这种方法能有效地结合

收稿日期: 2022-04-07; 修订日期: 2022-05-19; 录用日期: 2022-05-25; 网络出版日期: 2022-06-06

* 通讯作者, 龚正良, Tel: (86-592)2880703, E-mail: zlgong@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21875196 和 21935009)、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. 202110384606) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2204071>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license.

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

LiF 和 Sn 的优势, Sn 能与锂金属形成合金, 在锂沉积和剥离的过程中成为锂金属的成核位点, 提升石榴石与锂金属的界面浸润性 [25]; LiF 具有较低电子电导和较高的锂离子电导, 能有效的抑制电子向石榴石体相的注入 [26], 构建锂离子传输通道, 从而抑制锂枝晶在石榴石体相的生长。

2. 实验

2.1. 石榴石电解质片制备

$\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 石榴石电解质是通过传统的固态反应技术合成的 [27]。这种方法简单高效, 烧结出来的电解质片致密且电导率高。其具体操作步骤如下: 按化学计量比称量纳米 ZrO_2 、 La_2O_3 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 Ta_2O_5 粉末, 然后将粉末球磨干燥后, 放入马弗炉中, 快速升温至 900°C 并保温 12 h, 烧结完成后自然降温得到 LLZTO 粉末。将所得的粉末再次球磨干燥后, 向其中加入 5wt% 的 PVB, 在粉末压机上以 30 MPa 的压力压制成电解质片。将所得的电解质片上下包埋适当的母粉后, 转移至通入高纯氧的管式炉中, 在 1230°C 下烧结 960 min 制得 LLZTO 电解质片。将所制备 LLZTO 电解质片用 400、1500、3000 和 5000 目砂纸依次打磨至厚度为 1 mm, 用乙醇浸润超声除去表面的杂质, 然后放入 100°C 真空烘箱干燥 30 min, 随后取出电解质片放入手套箱备用。

2.2. 石榴石表面蒸镀 LiF-Sn 复合层

通过真空热蒸镀在 LLZTO 电解质片的两个表面上沉积厚度为 2 nm 的 LiF。接着将 2 nm 的 Sn 蒸镀在有 LiF 涂层的石榴石电解质片表面, 就此得到 LiF-Sn 复合修饰层。使用薄膜沉积监测仪 (SQM-160, Inficon) 测量膜厚, 在 0.9 V 的电压下, LiF 在钽舟中以 $0.1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ 的平均速率蒸发, 在 1.2 V 的电压下, Sn 在钽舟中以 $0.1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ 的平均速率蒸发。

2.3. Li-Li 对称电池的组装

使用对称电池来研究界面阻抗、临界电流密度 (CCD) 以及锂沉积-溶出过程的循环稳定性。对称电池组装方法如下: 首先将金属锂加热至 240°C 熔融, 随后将处理好的 LLZTO 电解质片放在熔融的锂上, 并用镊子按压一段时间, 保证锂金属与 LLZTO 表面良好贴合。冷却后在两侧各贴上一片泡沫镍, 然后放入纽扣电池中封装。上述操作均在手套箱中完成。

2.4. 仪器与表征

本文使用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪 (Rigaku Corporation, Japan) 测试所制备的 LLZTO 粉末和电解质片的晶体结构。该仪器在 40 kV 和 30 mA 下, 扫描速度和扫描范围分别为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $10\text{--}90^\circ(2\theta)$ 。LLZTO 电解质片的相对密度由片的质量和体积决定, 并由 $5.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的理论密度归一化。通过使用装有能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 的 Zeiss SUPRA 55 扫描电子显微镜 (SEM) 来表征其形貌和元素分布。电化学阻抗谱 (EIS) 测试在电化学站 (Autolab, PGSTAT 302N, Metrohm, Utrecht, Netherlands) 上进行, 频率范围为 $10^6\text{--}0.1 \text{ Hz}$, 振幅为 10 mV。使用 Land CT-2001A (Wuhan, China) 电池测试系统对对称电池进行电化学测试, 利用电化学剥离/沉积实验以评估室温下锂/石榴石电解质界面的稳定性。

3. 结果与讨论

图 1 (a) 为合成的 LLZTO 电解质粉末及电解质片的 XRD 谱图。电解质粉末是通过传统的固态反应合成的, 然后通过冷压烧结技术将粉末制备成致密的 LLZTO 电解质片。从图 1 (a) 可以清楚地看到, 这两个样品的所有衍射峰都与标准的立方相石榴石 PDF 卡片衍射峰位置相同; 这表明合成的电解质片相纯度高。LLZTO 电解质片的截面 SEM 如图 1 (b) 所示, 从图中可以看到颗粒紧密的烧结在一起, 且孔隙率很低。图 1 (c) 为在室温下带有 Au 阻塞电极的 LLZTO 电解质片阻抗谱。石榴石电解质片的阻抗谱为一条斜线, 该斜线对应于 LLZTO 样品表面的 Au 薄膜引起的阻隔效应。电解质片的室温阻抗为 198Ω , 经计算, 电解质片的室温电导率为 $6.7 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。图 1 (d) 是电解质片离子电导率的 Arrhenius 曲线, 计算得到电解质片离子电导的活化能为 0.35 eV, 其较低的离子电导活化能归因于立方相中较低的锂离子迁移能垒。

通过真空热蒸镀在抛光的 LLZTO 片表面蒸镀了厚度为 2 nm 的 LiF 和 2 nm 的 Sn 薄膜, 改性的 LLZTO 电解质片的表面形态如图 2 所示。图 2 表明 Sn 薄膜由均匀分布的纳米颗粒组成。EDS 图像证明了 LLZTO 表面上 LiF 和 Sn 薄膜的均匀性。此外, 检测出较强的 F、La、Ta 和 Sn 信号证实了 LiF 和 Sn 均匀的分布在 LLZTO 电解质表面。

为了验证修饰层对石榴石界面浸润性的影响, 对比了熔融锂与石榴石的界面接触状态。如图 3 (a) 所示, 熔融锂在未修饰的 LLZTO 表面呈球状存在,

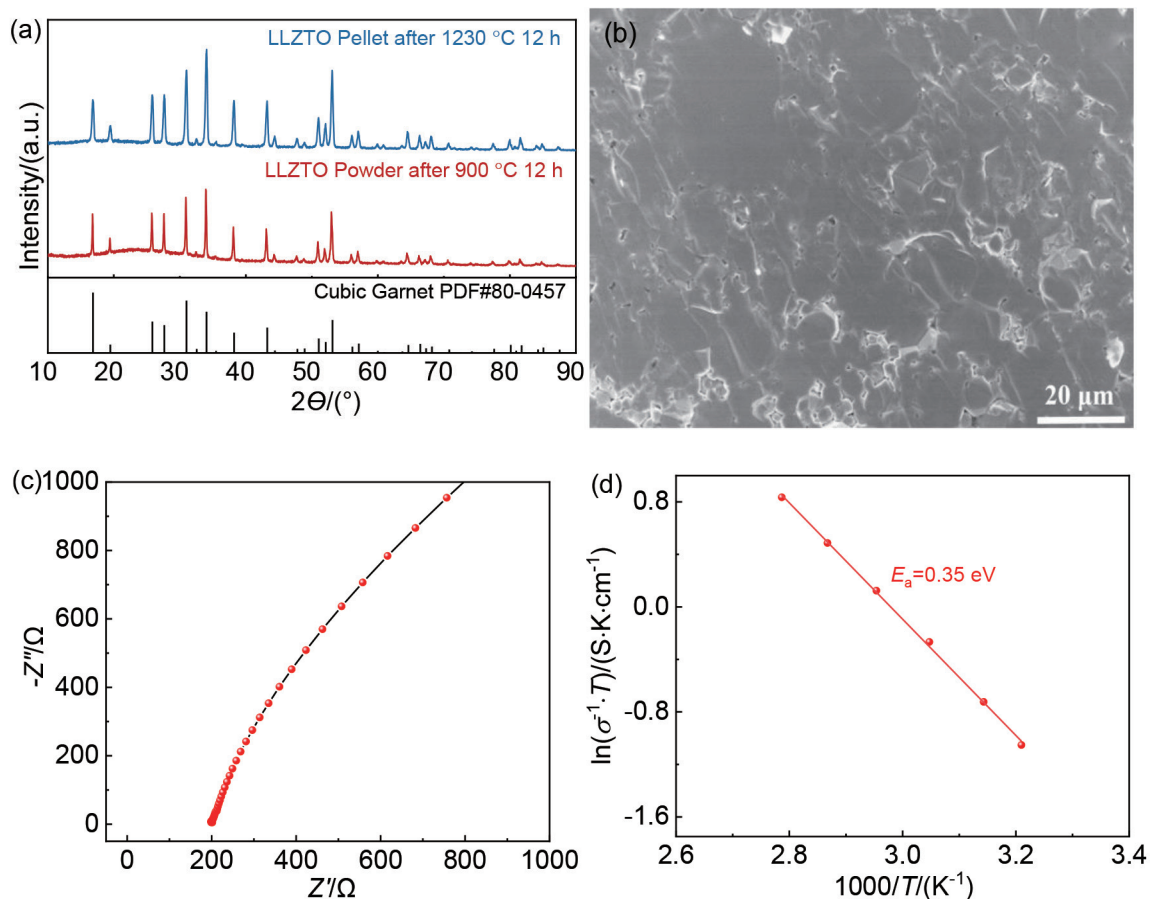


图 1 (a) LLZTO 粉末和 LLZTO 电解质片的 XRD 图谱；(b) LLZTO 电解质片的截面 SEM 图；(c) 室温下用 Au 阻塞电极测得 LLZTO 电解质片的阻抗谱；(d) LLZTO 电解质片离子电导 Arrhenius 曲线。

Fig. 1 (a) XRD patterns of the LLZTO powder and LLZTO pellet, (b) Typical SEM image of the fracture section of a LLZTO solid electrolyte pellet, (c) Impedance spectrum of the LLZTO solid electrolyte measured at RT with Au blocking electrode, (d) Arrhenius plot of the LLZTO solid electrolyte.

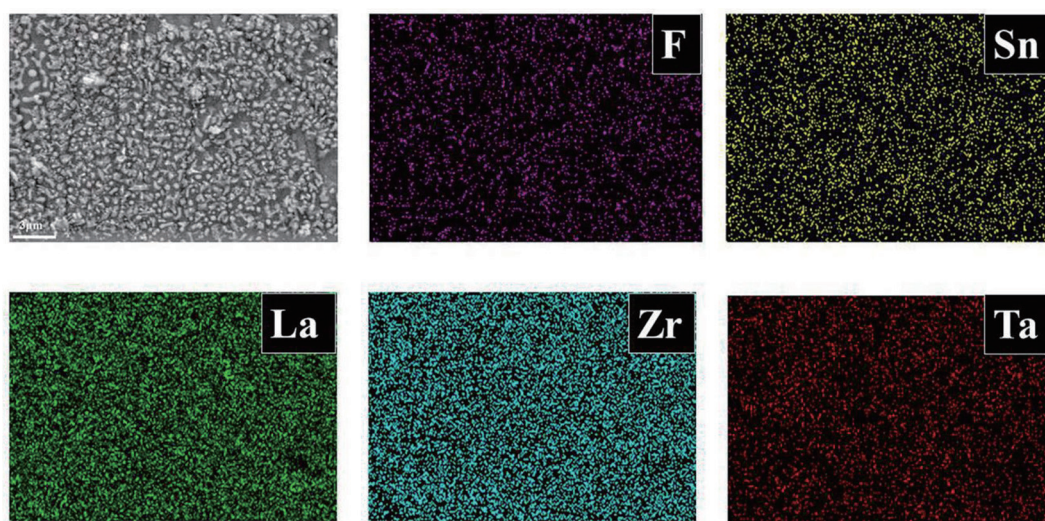


图 2 LLZTO-LiF-Sn 表面 SEM 和 EDS 图

Fig. 2 SEM and EDS images of LLZTO-LiF-Sn surface

这表明 Li 与 LLZTO 有较大的界面接触角。在有修饰层后，石榴石界面的浸润性大大提高，熔融的

锂金属在电解质片的表面平铺开（图 3 (b)），同样的情况可以在截面 SEM 图中观察到。如图 3 (c)

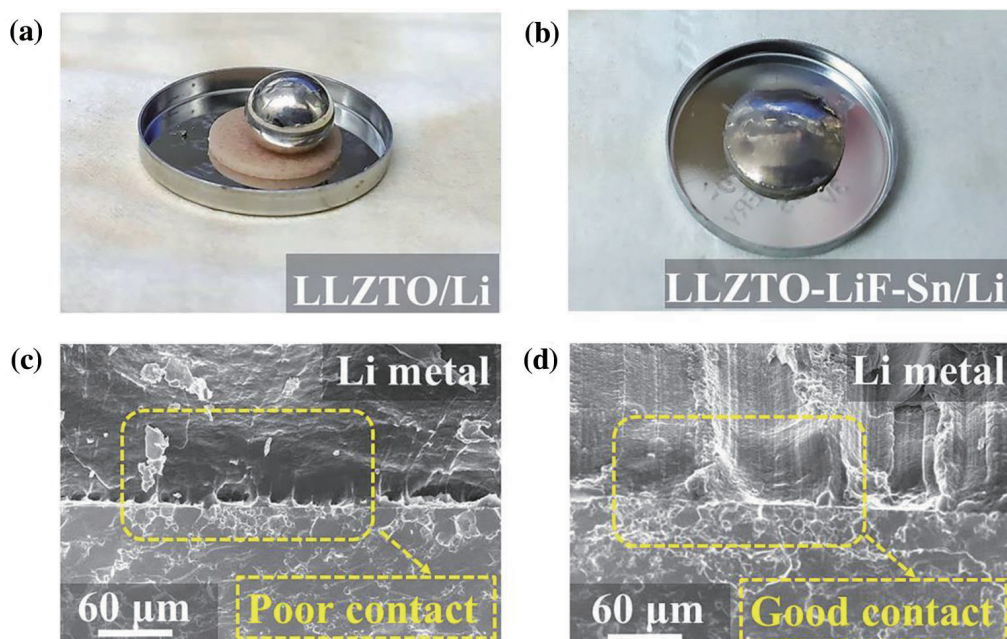


图 3 (a) 熔融锂与 LLZTO 电解质片的接触状态; (b) 熔融锂与有 LiF-Sn 修饰层的 LLZTO 电解质片的接触状态; (c) Li/LLZTO 界面 SEM; (d) Li/LLZTO-LiF-Sn 界面 SEM。

Fig. 3 (a) Contact state of molten lithium and LLZTO electrolyte, (b) Contact state of molten lithium and LLZTO electrolyte with LiF-Sn modification layer, (c) SEM image of Li/LLZTO interface, (d) SEM image of Li/LLZTO-LiF-Sn interface.

所示, 未修饰石榴石电解质与锂金属的接触界面存在较多的孔隙, 差的接触将导致高的界面阻抗。经过 LiF-Sn 表面修饰后, 石榴石电解质与锂金属界面紧密接触, 不存在明显空隙 (图 3 (d))。锂金属与石榴石浸润性的提高主要得益于修饰层的存在, 修饰层中 Sn 可以与锂金属形成 Li-Sn 合金, 这大大提高了锂金属与石榴石的界面浸润性。良好的界面接触有利于降低界面阻抗, 提升锂离子在界面传输的均匀性。

为了验证浸润性的改善对电化学性能的影响, 组装了 Li/LLZTO/Li 和 Li/LLZTO-LiF-Sn/Li 对称电池进行电化学测试。图 4 (a) 为 Li/LLZTO/Li 对称电池的阻抗谱, 阻抗谱中呈现了一个半圆, 这对应的是 LLZTO 与锂金属的界面阻抗 (R_i), 而半圆的起点对应的则是 LLZTO 的体相阻抗 (R_b)。因为电荷在两个界面之间的传输相同, 因此 R_i 除以 2 为每个 LLZTO/Li 界面的阻抗, 经过归一化后得到 LLZTO/Li 界面的面阻抗。由于其较差的界面接触, LLZTO/Li 界面的阻抗高达 $969 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 当有界面修饰层后锂金属与石榴石的界面浸润性得到提升, 界面阻抗显著降低。图 4 (b) 是 Li/LLZTO-LiF-Sn/Li 的阻抗谱及其等效电路, 在阻抗谱中有三个半圆, 这三部分由高频到低频分别对应于: LLZTO 电解质的晶界阻抗, Li/LLZTO 界面阻抗以及锂离子在 LiF-Sn 修饰层内部的扩散阻抗。

Li/LLZTO-LiF-Sn 界面阻抗仅为 $3.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。界面阻抗的降低归因于修饰层的引入提升了界面浸润性, 界面接触由原来的点接触变为紧密的面接触, 这将有效的提升锂离子在界面迁移的均匀性, 抑制锂枝晶的生长。

为了进一步验证修饰层的效果, 测试了对称电池的临界电流密度。如图 4 (c) 所示, 未经修饰的对称电池在首圈循环就出现较高的 ($\sim 0.3 \text{ V}$) 极化电压紧接着极化电压迅速降低, 这主要是由于未经修饰的界面是点接触, 锂的不均匀沉积导致了电解质中的锂枝晶快速生长, 进而导致整个电池发生短路。在石榴石表面蒸镀一层修饰层后, 对称电池的临界电流密度得到大幅度提高。如图 4 (d) 所示, 具有修饰层的 Li/LLZTO-LiF-Sn/Li 的对称电池的临界电流密度高达 $1.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。临界电流密度的提高主要归因于两个因素: (1) 修饰层中的 Sn 可以与锂金属合金化, 改善锂金属与 LLZTO 电解质的界面浸润性, 锂金属与石榴石之间的接触由点接触变成面接触; (2) 修饰层中的 LiF 电子电导较低, 有效的阻挡了电子向石榴石的注入, 同时 LiF 具有很高的界面能且锂离子迁移数大, 促进了锂离子的均匀传输。由这两个因素的协同作用抑制了锂枝晶的生长。

图 5 (a) 和图 5 (b) 分别是在 LLTO 表面蒸镀 2 nm LiF 和 2 nm Sn 后对称电池的阻抗图,

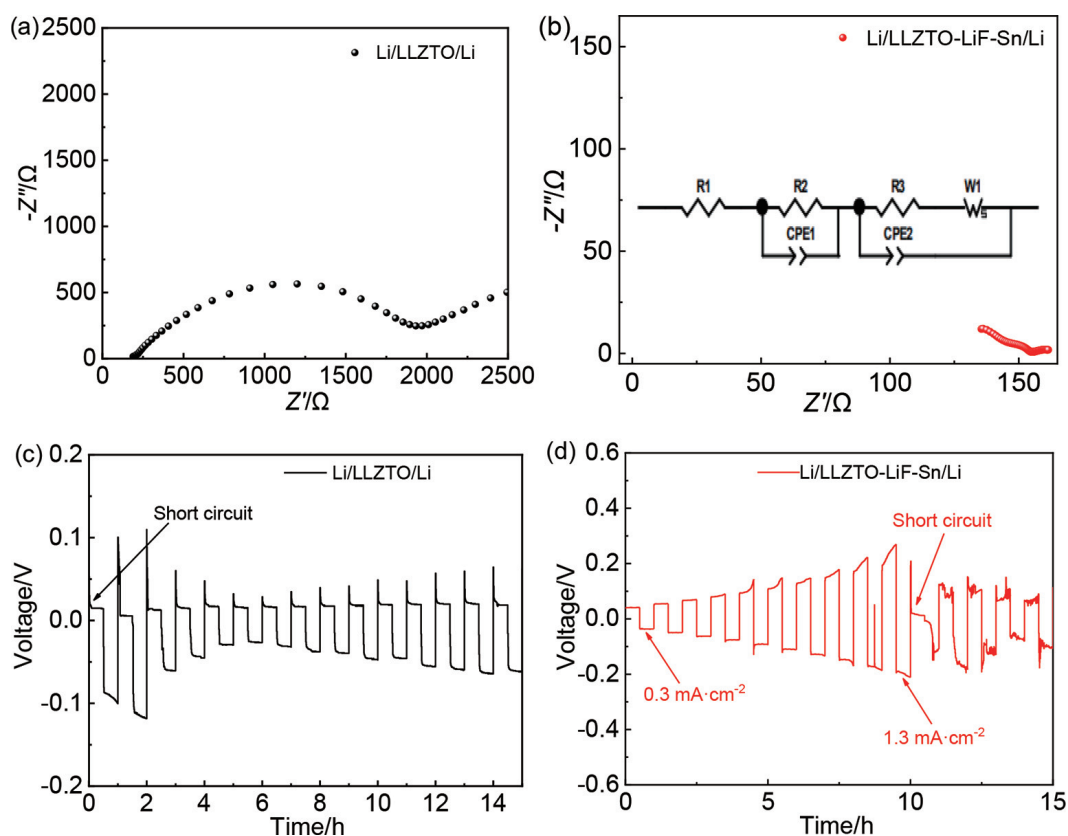


图 4 (a) Li/LLZTO/Li 对称电池的阻抗图; (b) Li/LLZTO-LiF-Sn/Li 对称电池的阻抗图和等效电路图; (c) Li/LLZTO/Li 对称电池的临界电流密度; (d) Li/LLZTO-LiF-Sn/Li 对称电池的临界电流密度。

Fig. 4 (a) Impedance diagram of Li/LLZTO/Li symmetric cell, (b) Impedance diagram of Li/LLZTO-LiF-Sn/Li symmetric cell and the equivalent circuit, (c) Critical current density of Li/LLZTO/Li symmetric cell, (d) Critical current density of Li/LLZTO-LiF-Sn/Li symmetric cell.

其界面阻抗分别为 $6.55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $4.60 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 界面阻抗的降低归因于修饰层与锂金属的良好的浸润性。图 5 (c) 和图 5 (d) 的分别是具有 LiF 和 Sn 修饰层的锂-锂对称电池的临界电流密度测试曲线, 其临界电流密度分别为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这表明, LiF 或 Sn 单一修饰层的存在虽然也能提升界面浸润性, 降低界面阻抗, 但是抑制锂枝晶生长的能力有限。而 LiF-Sn 复合修饰层可以发挥两者的协同作用, 通过 Sn 修饰层改善界面接触, 而 LiF 修饰层可以有效阻止电子向石榴石电解质体相传输, 从而促进锂的均匀沉积溶出, 有效抑制锂枝晶生长。

图 6 是对称电池在临界电流密度测试后用乙醇洗掉表面锂金属后的图片。如图 6 (a) 所示, 在 $0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度循环后, 未修饰 LLZTO 电解质片表面可观察到黑色线状斑点, 这表明锂枝晶生长进了电解质中 [28]。当采用 LiF-Sn 作为复合修饰层后, 对称电池在 $0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下循环后, 电解质片表面依旧光滑, 没有发现锂枝晶生长导致黑斑形成的现象 (如图 6 (b)), 这也证实

了 LiF-Sn 复合修饰层可以有效抑制锂枝晶的生长。

为了探究不同厚度修饰层对电池性能的影响, 组装了具有 $0.5 \text{ nm LiF}-2 \text{ nm Sn}$ 、 $4 \text{ nm LiF}-2 \text{ nm Sn}$ 、 $2 \text{ nm LiF}-0.5 \text{ nm Sn}$ 和 $2 \text{ nm LiF}-4 \text{ nm Sn}$ 四种不同厚度修饰层的锂-锂对称电池。如图 S1 所示, 上述四种不同厚度 LiF-Sn 修饰的 LLZTO 固体电解质所组装的对称电池均不能在 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定循环。而具有 $2 \text{ nm LiF}-2 \text{ nm Sn}$ 修饰层的对称电池可以在 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下稳定循环 200 h (图 7)。以上研究结果表明, $2 \text{ nm LiF}-2 \text{ nm Sn}$ 复合修饰层可以获得较优的综合性能。

表 S1 对比了不同 Li/LLZTO 界面修饰改性方法所组装锂-锂电池的界面阻抗和锂沉积-溶出循环稳定性。如表 S1 所示, Li/LLZTO-LiF-Sn/Li 对称电池表现出较低的界面阻抗和高电流密度下良好的循环稳定性。图 S2 为 Li/Sn-LiF-LLZTO 界面循环前后的 SEM 图像。如图 S2 (b) 所示, Li/Sn-LiF-LLZTO/Li 对称电池在 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下循环 200 h 后, 锂金属与石榴石界面仍维持

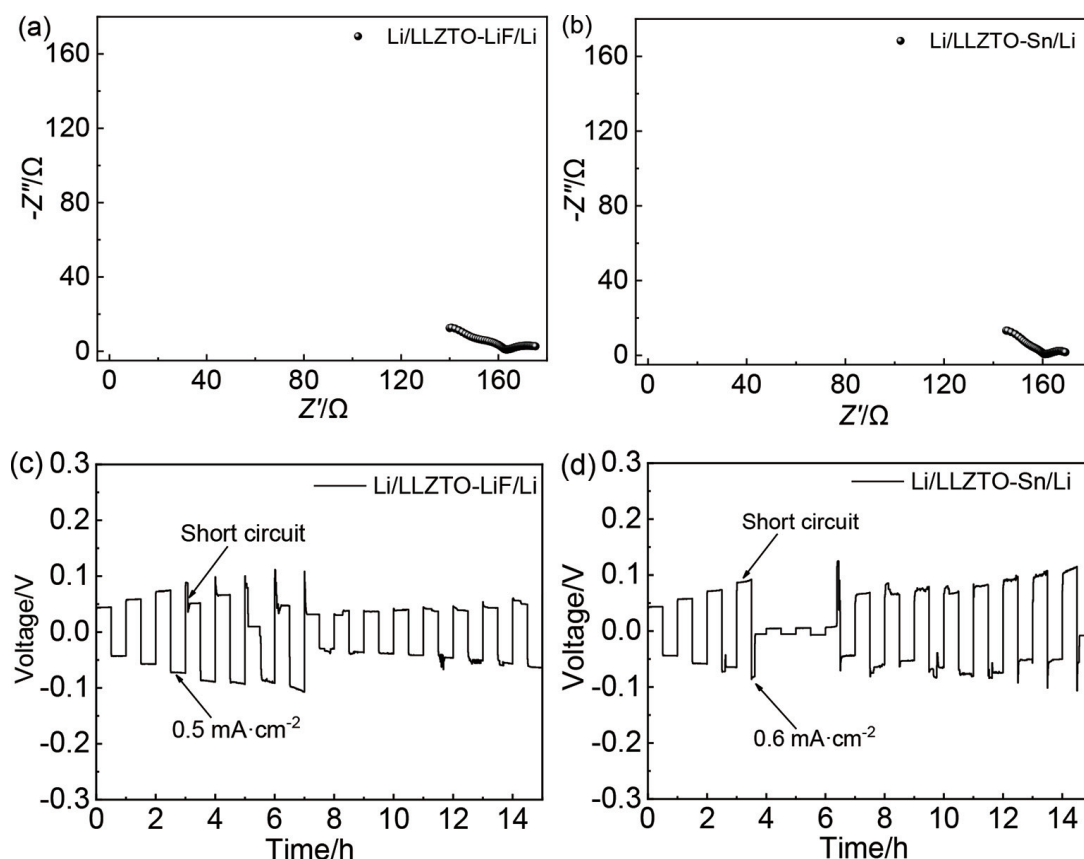


图 5 (a) Li/LLZTO-LiF/Li 对称电池的阻抗图; (b) Li/LLZTO-Sn/Li 对称电池的阻抗图; (c) Li/LLZTO-LiF/Li 对称电池的临界电流密度; (d) Li/LLZTO-Sn/Li 对称电池的临界电流密度。
Fig. 5 (a) Impedance diagram of Li/LLZTO-LiF/Li symmetric cell, (b) Impedance diagram of Li/LLZTO-Sn/Li symmetric cell, (c) Critical current density of Li/LLZTO-LiF/Li symmetric cell, (d) Critical current density of Li/LLZTO-Sn/Li symmetric cell.

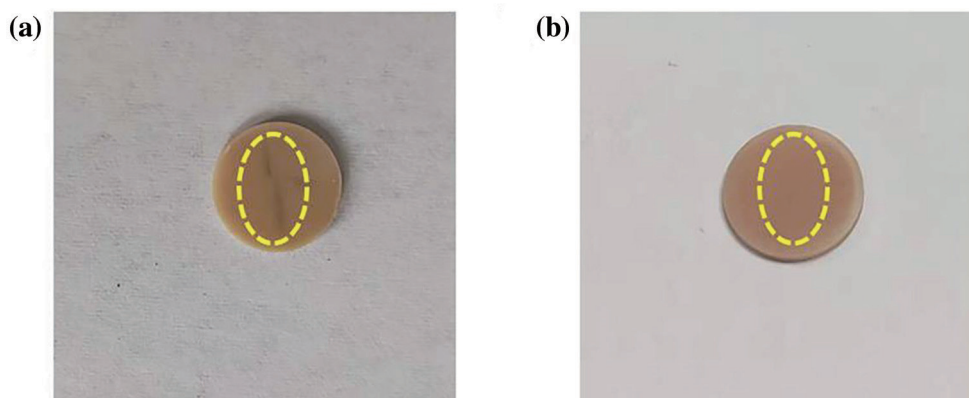


图 6 (a) Li/LLZTO/Li 对称电池在 $0.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度循环后 LLZTO 电解质的图片; (b) Li/LLZTO-LiF-Sn/Li 对称电池在 $0.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度循环后 LLZTO-LiF-Sn 电解质的图片。
Fig. 6 (a) Image of LLZTO electrolyte obtained from the unmodified symmetric cells after cycling at $0.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density; (b) Image of LLZTO-LiF-Sn electrolyte obtained from the symmetric cells with modified layers after cycling at $0.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density.

接触紧密, 表明 Li/Sn-LiF-LLZTO 界面在循环过程中具有良好的稳定性。

Li/LLZTO-LiF-Sn/Li 对称电池的稳定循环得益于 LiF-Sn 复合修饰层的存在。修饰层有效改善

了锂金属与 LLZTO 电解质的界面接触, 显著降低了界面阻抗, 同时高电子绝缘 LiF 修饰层的存在有效地阻止了电子向固体电解质中迁移, 从而有效抑制了锂枝晶的生长。

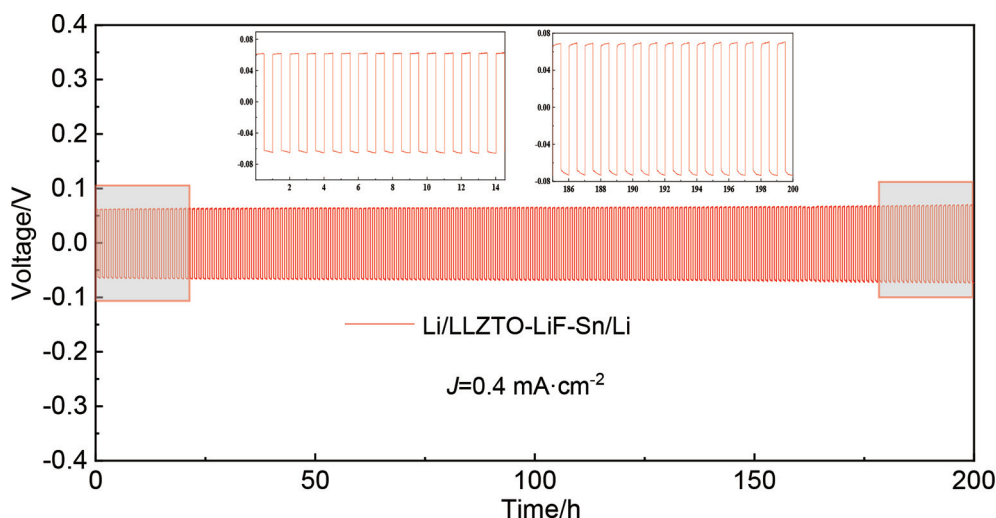


图7 Li/LLZTO-LiF-Sn/Li 对称电池在 $0.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下的循环性能 (插图为 1–15 h 和 186–200 h 的曲线放大图)
Fig. 7 Cycling performance of Li/LLZTO-LiF-Sn/Li symmetric cells at a current density of $0.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. The insets are the enlarged graphs for 1–15 h (the upper left) and 186–200 h (the upper right)

4. 结论

本文通过一种简单的真空蒸镀方法，在石榴石表面沉积了一层 2 nm LiF 和 2 nm Sn 的复合修饰层。由于修饰层的存在，锂金属和石榴石的界面浸润性得到改善，界面接触更加紧密。金属锂负极与石榴石电解质界面阻抗由修饰前的 $969 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低至修饰后的 $3.5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。LiF-Sn 复合界面修饰层与金属锂的良好界面接触促进了循环过程中金属锂的均匀沉积-溶出，其中高电子绝缘 LiF 修饰层有效地阻止了电子向 LLZTO 电解质中迁移，从而有效抑制了锂枝晶的生长。由于 LiF-Sn 复合界面修饰层的存在，Li/LLZTO-LiF-Sn/Li 对称电池的临界电流密度和循环稳定性均得到了显著提升。其临界电流密度提升至 $1.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，在 $0.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定循环 200 h 未发生短路，而 Li/LLZTO/Li 对称电池在 $0.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下首周循环就发生了锂枝晶生长导致的短路现象。

参考文献 (References):

- [1] Kang K, Meng Y S, Bréger J, Grey C P, Ceder G. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries[J]. *Science*, 2006, 311(5763): 977–980.
- [2] 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.
- [3] Xu W, Wang J L, Ding F, Chen X L, Nasybulin E, Zhang Y H, Zhang J G. Lithium metal anodes for rechargeable batteries[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(2): 513–537.
- [4] Kerman K, Luntz A, Viswanathan V, Chiang Y M, Chen Z. Review—practical challenges hindering the development of solid state Li Ion batteries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, 164(7): A1731–A1744.
- [5] Yao X Y, Huang B X, Yin J Y, Peng G, Huang Z, Gao C, Liu D, Xu X X. All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: review of fundamental science[J]. *Chin. Phys. B*, 2016, 25(1): 018802.
- [6] Lv F, Wang Z Y, Shi L Y, Zhu J F, Edström K, Mindemark J, Yuan S. Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2019, 441: 227175.
- [7] Monchak M, Hupfer T, Senyshyn A, Boysen H, Chernyshov D, Hansen T, Schell K G, Bucharsky E C, Hoffmann M J, Ehrenberg H. Lithium diffusion pathway in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) superionic conductor[J]. *Inorg. Chem.*, 2016, 55: 2941–2945.
- [8] Schwöbel A, Hausbrand R, Jaegermann W. Interface reactions between LiPON and lithium studied by *in-situ* X-ray photoemission[J]. *Solid State Ion.*, 2015, 273: 51–54.
- [9] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K. A lithium superionic conductor[J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10(9): 682–686.
- [10] Bron P, Johansson S, Zick K, Schmedt auf der Günne J, Dehnen S, Roling B. $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$: an affordable lithium superionic conductor[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(42): 15694–15697.
- [11] Deiseroth H J, Kong S T, Eckert H, Vannahme J, Reiner C, Zaiß T, Schlosser M. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility[J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, 47(4): 755–758.
- [12] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Wright complexes of alkali-metal ions with poly(ethylene oxide)[J]. *Polymer*, 1973, 14: 589–589.
- [13] 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]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46: 7778–7781.
- [14] 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.
- [15] Thangadurai V, Narayana S, Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(13): 4714–4727.
- [16] Li S P, Wang H, Cuthbert J, Liu T, Whitacre J F, Matyjaszewski K. A semiliquid lithium metal anode[J]. *Joule*, 2019, 3(7): 1637–1646.

- [17] 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 $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{10.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(15): 14463–14477.
- [18] Kasemchainan J, Zekoll S, Spencer Jolly D, Ning Z, 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.
- [19] Shao Y J, Wang H, 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] Deng T, Ji X, Zhao Y, Cao L S, Li S, Hwang S, Luo C, Wang P F, Jia H P, Fan X L, Lu X C, Su D, Sun X L, Wang C S, Zhang J G. Tuning the anode-electrolyte interface chemistry for garnet-based solid-state Li metal batteries[J]. Adv. Mater., 2020, 32(23): e2000030.
- [21] Fu J M, Yu P F, Zhang N, Ren G X, Zheng S, Huang W C, Long X H, Li H, Liu X S. *In situ* formation of a bifunctional interlayer enabled by a conversion reaction to initiatively prevent lithium dendrites in a garnet solid electrolyte[J]. Energy Environ. Sci., 2019, 12(4): 1404–1412.
- [22] Taylor N J, Stangeland-Molo S, Haslam C G, Sharafi A, Thompson T, Wang M, Garcia-Mendez R, Sakamoto J. Demonstration of high current densities and extended cycling in the garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte[J]. J. Power Sources, 2018, 396: 314–318.
- [23] 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 Li_2CO_3 -free garnet/Li interface by rapid acid treatment for dendrite-free solid-state batteries[J]. Nano Energy, 2019, 61: 119–125.
- [24] Han F D, Westover A S, Yue J, Fan X L, Wang F, Chi M F, Leonard D N, Dudney N J, Wang H, Wang C S. High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes[J]. Nat. Energy, 2019, 4(3): 187–196.
- [25] 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.
- [26] Tang S J, Chen G W, Ren F C, Wang H C, Yang W, Zheng C X, Gong Z L, Yang Y. Modifying an ultrathin insulating layer to suppress lithium dendrite formation within garnet solid electrolytes[J]. J. Mater. Chem. A, 2021, 9(6): 3576–3583.
- [27] Li Y Q, Wang Z, Cao Y, Du F M, Chen C, Cui Z H, Guo X X. W-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes for solid state Li-ion batteries[J]. Electrochim. Acta, 2015, 180: 37–42.
- [28] Huo H Y, Gao J, Zhao N, Zhang D X, Holmes N G, Li X N, Sun Y P, Fu J M, Li R Y, Guo X X, Sun X L. A flexible electron-blocking interfacial shield for dendrite-free solid lithium metal batteries[J]. Nat. Commun., 2021, 12(1): 176.

LiF-Sn Composite Modification Layer to Modify Garnet/Lithium Metal Interface

Wu Yang, Xue-Fan Zheng, Yu-Qi Wu, Shi-Jun Tang, Zheng-Liang Gong*

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

Abstract

The growing demands for electric vehicles and consumer electronics, as well as the expanding renewable energy storage market, have promoted extensive research on energy storage technologies with low cost, high energy density and safety. Lithium (Li) metal and solid-state electrolytes are considered as important components for next-generation batteries because of their great potential for improvements in energy density and safety performance. Inorganic garnet-type solid electrolytes with high Li-ion conductivity (about $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) and high shear modulus (55 GPa) are considered to be ideal solid-state electrolytes, however, the issue of Li dendrite growth still obstructs their practical application. Herein, a simple and efficient strategy was developed to suppress the Li dendrite formation in the garnet solid electrolytes. A composite modification layer made of 2 nm LiF and 2 nm Sn thin layers was prepared on the surface of the $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) solid electrolyte by the high vacuum evaporation. The composite modification layer combined the advantages of LiF and Sn, which effectively improves the interfacial contact between the Li metal and LLZTO electrolyte, and promotes the uniform Li plating/stripping. The LiF-Sn composite modification layer was deposited on the surface of garnet electrolyte to increase the interfacial wettability between the garnet electrolyte and Li metal, which blocks the injection of electrons into the bulk phase of garnet. The LiF-Sn modification layer effectively enhanced the interfacial contact and inhibited the growth of lithium dendrites. Benefiting from the LiF-Sn interfacial modification, the cross-sectional SEM image shows the intimate contact between the LLZTO-LiF-Sn and the Li metal without any voids. In addition, the interfacial impedance of Li/garnet electrolyte interface decreased from $969 \Omega\cdot\text{cm}^2$ to $3.5 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Meanwhile, the critical current density of the Li symmetric cell increased to $1.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, and the Li symmetric cell could be cycled stably for 200 h at a current density of $0.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. After disassembling the short-circuited Li/LLZTO/Li cell and reacting the Li metal with alcohol solution, it was found that Li dendrites had grown into the LLZTO pellet. However, the surface of the LiF-Sn-protected LLZTO remained smooth without dark spots from dendrites. The excellent electrochemical performance clearly shows that the LiF-Sn composite modification can effectively inhibit the formation of Li dendrite inside the garnet SSE, proving that this interfacial engineering provides a practical solution for addressing the key challenge of Li/LLZTO interface. At the same time, high vacuum evaporation is a matured industrial technology with large-scale application prospects and can be widely used to solve solid-state interface problems.

Key words: LiF; Sn; Vacuum thermal evaporation; Critical current density; Long cycle performance