

全固态电池的锂金属负极中间层设计准则

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/25660.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

全固态电池的锂金属负极中间层设计准则。全固态锂金属电池具有更高的能量密度和安全性，因而引起广泛关注。然而，锂枝晶生长阻碍了全固态锂金属电池的大规模应用。由于缺乏对锂生长机制的理解，全固态电池锂枝晶生长的问题仍未得到解决。

为了应对这一难题，美国马里兰大学帕克分校化学与生物工程系的王春生教授在锂金属负极和电解质之间设计了多孔、憎锂、混合离子电子电导的中间层（Li₇N₂I-碳纳米管中间层和Li₇N₂I--镁中间层）。设计的中间层具有高离子电导率和低电子电导率，使得锂金属能在负极/中间层界面析出，并可逆地渗入到多孔中间层内/从中间层拔出。实验和模拟表明，中间层的憎锂性、电子和离子电导率以及孔隙率是实现稳定高容量锂沉积/拔出的关键。优化后的Li₇N₂I--碳纳米管中间层使得Li/LNI/Li对称电池在25℃下实现4.0mA/cm²，4.0mAh/cm²的高临界电流密度；Li₇N₂I--镁中间层使得Li₄SiO₄@LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂/Li₆PS₅Cl/20 μm-Li全电池在60℃、0.5C速率下实现了2.2mAh/cm²的面积容量，并在350个循环后保持82.4%的容量保留率。该中间层设计原则的提出为开发安全、高能量密度的全固态电池打开了新机遇。

相关成果Lithium anode interlayer design for all-solid-state lithium-metal batteries发表在2024年1月8日的Nature

Energy期刊上。论文通讯作者是王春生教授和万红利博士，第一作者是王则宜博士。

全固态锂金属电池具有更高的能量密度和安全性，因而有望作为下一代锂电池技术应用在电动汽车上。然而，锂枝晶生长问题阻碍全固态电池的发展。解决锂枝晶生长需要同时避免锂沉积过程中电解质的还原和锂剥离时锂金属与电解质脱接触。实验表明中间层的性质会影响锂金属的沉积和剥离。然而，中间层的憎锂性、电子离子电导率和孔隙率如何影响锂的沉积和剥离行为，这一关系尚未被系统研究。

在这项工作中，作者通过调控Li₇N₂I-碳纳米管（LNI-CNT）中间层和LNI-Mg中间层的性质，研究了锂沉积/剥离的稳定性与中间层的憎锂性、离子电子电导率的关系。优化后的LNI-CNT中间层使得锂在锂负极/中间层界面成核，然后随着锂的沉积/剥离可逆地渗入中间层或从中间层中拔出（图1）。中间层内的锂核会随着锂的生长被完全融合，并在锂剥离过程中完全拔走。通过中间层设计控制锂的成核和生长，LNI-5% CNT使得Li/LNI/Li电池能够以4.0mA/cm² / 4.0mAh/cm²的高电流密度/容量可逆循环超过600小时。

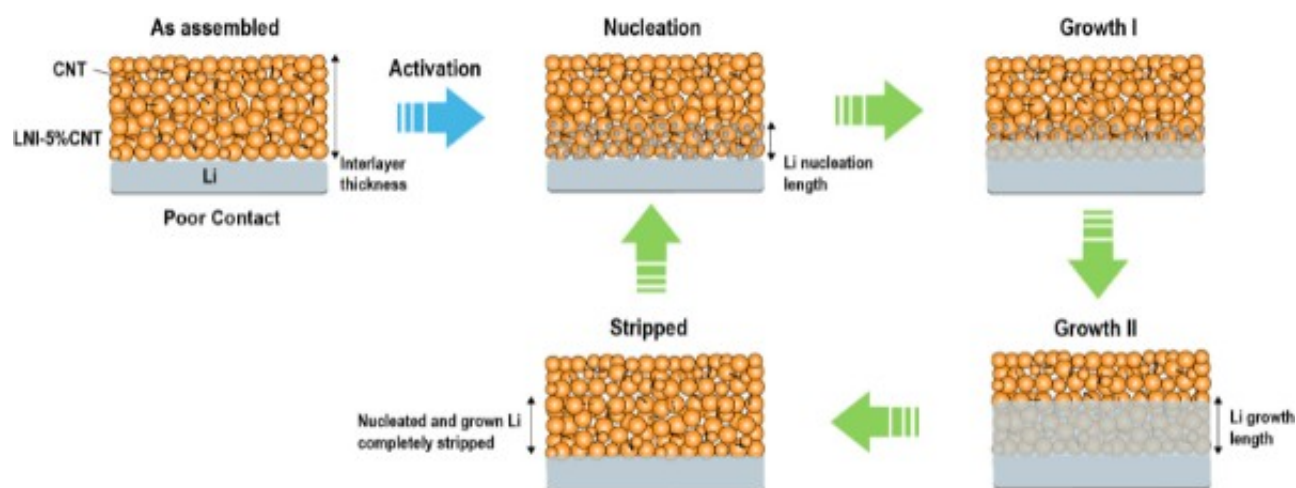


图1：锂/中间层界面的演变，包括锂的成核、锂的生长和锂的剥离过程。

本工作中使用的 $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ 固态电解质具有高离子电导率和低电子电导率、高憎锂性以及高电化学稳定性，而碳纳米管具有高憎锂性、高电子导电性和低压实密度。因此，将不同比例的LNI电解质和碳纳米管混合可以形成离子电导率和电子电导率可调的多孔憎锂中间层。电化学实验、表征和模拟计算表明，中间层的电子/离子导电性、憎锂性能显著影响锂在中间层的形核和生长过程。其中，混合离子电子电导、憎锂的中间层能避免锂在电解质表面沉积，也能防止锂剥离时锂金属与电解质脱接触，因而有利于抑制锂枝晶生长（图2）。

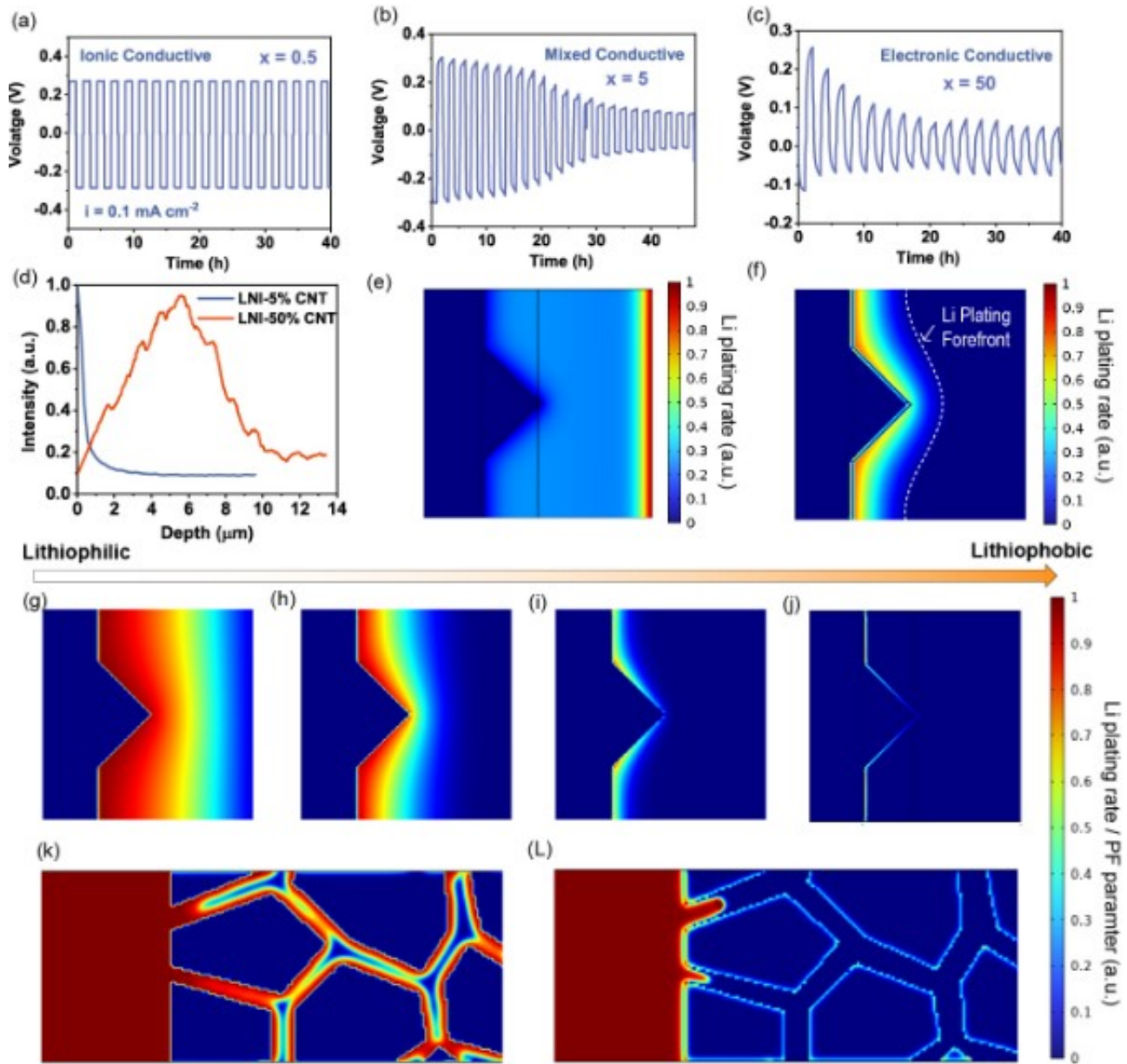


图2：不同性质（离子导电、电子导电和混合导电）中间层对锂剥离/沉积行为的影响。

LNI-5% CNT中间层使得Li/LNI/Li电池实现了大于 4.0 mA/cm^2 / 4.0 mAh/cm^2 的临界电流密度/容量（图3）。电池的过电势偏离欧姆定律表明锂从锂负极渗入多孔LNI-5% CNT中间层，增加了锂与中间层的接触面积。

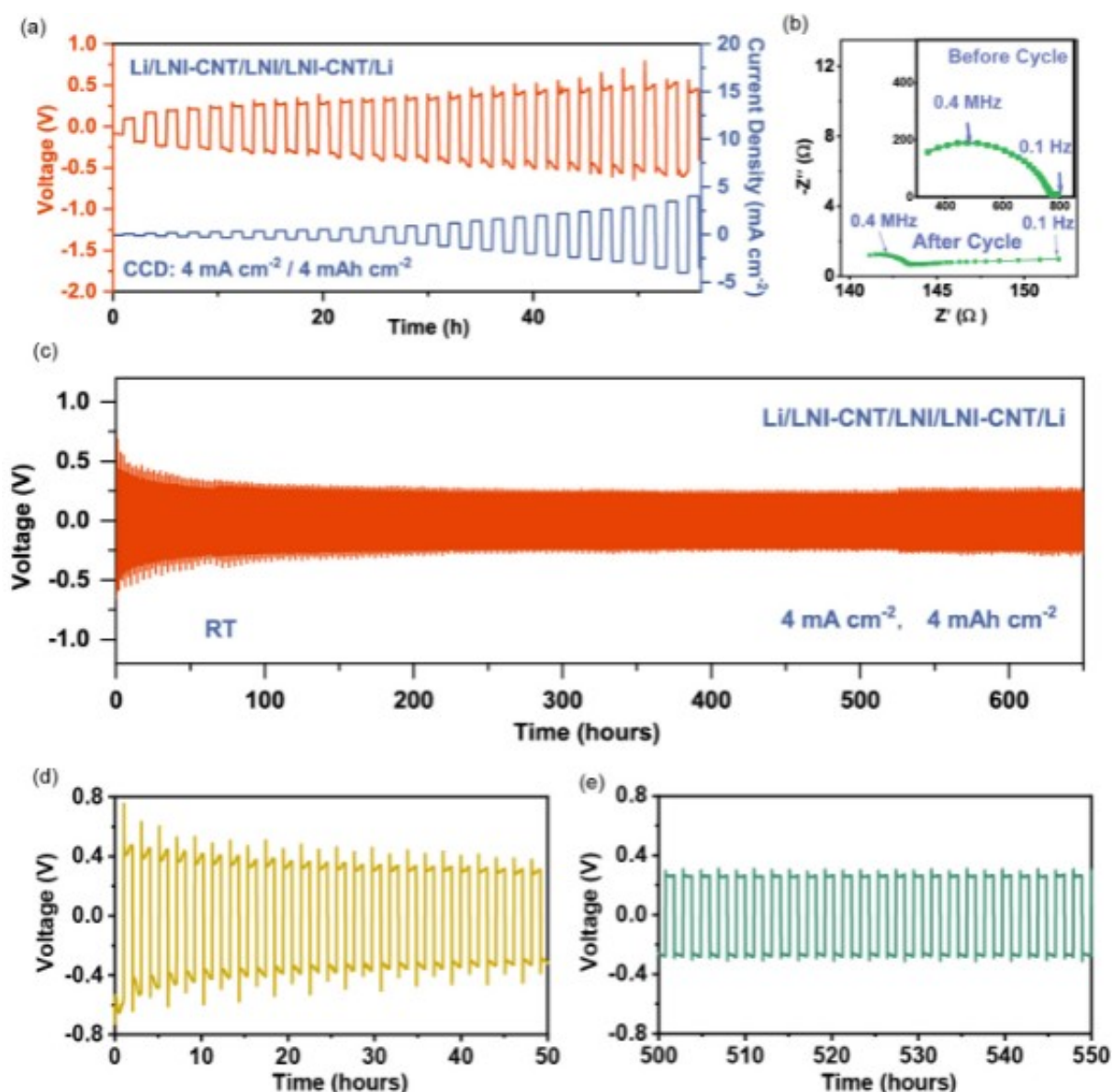


图3：LNI-CNT混合导电中间层的抑制锂枝晶能力。

图4a和b展示了在锂沉积过程中Li//Li对称电池在混合导电中间层内部的成核区域（图4a）和生长区域（图4b）。锂沉积过程集流体上施加过电势 η ，锂会在中间层内局部电化学势低于临界成核过电位（ η_c ）的区域成核（图4a）。成核区域与电化势分布有关。而锂的生长区域则决于锂沉积容量和中间层的孔隙率（图4b）。

锂在中间层内沉积的稳定性取决于锂成核区域长度（ l_n ）、锂生长区域长度（ l_g ）和中间层长度（ l_i ）以及憎锂性（图4c-d）。当锂成核区域长度（ l_n ）小于或者等于锂生长区域长度（ l_g ）且二者同时小于中间层长度（ l_i ）时，锂生长能消除成核的影响，避免循环过程中的枝晶形成。

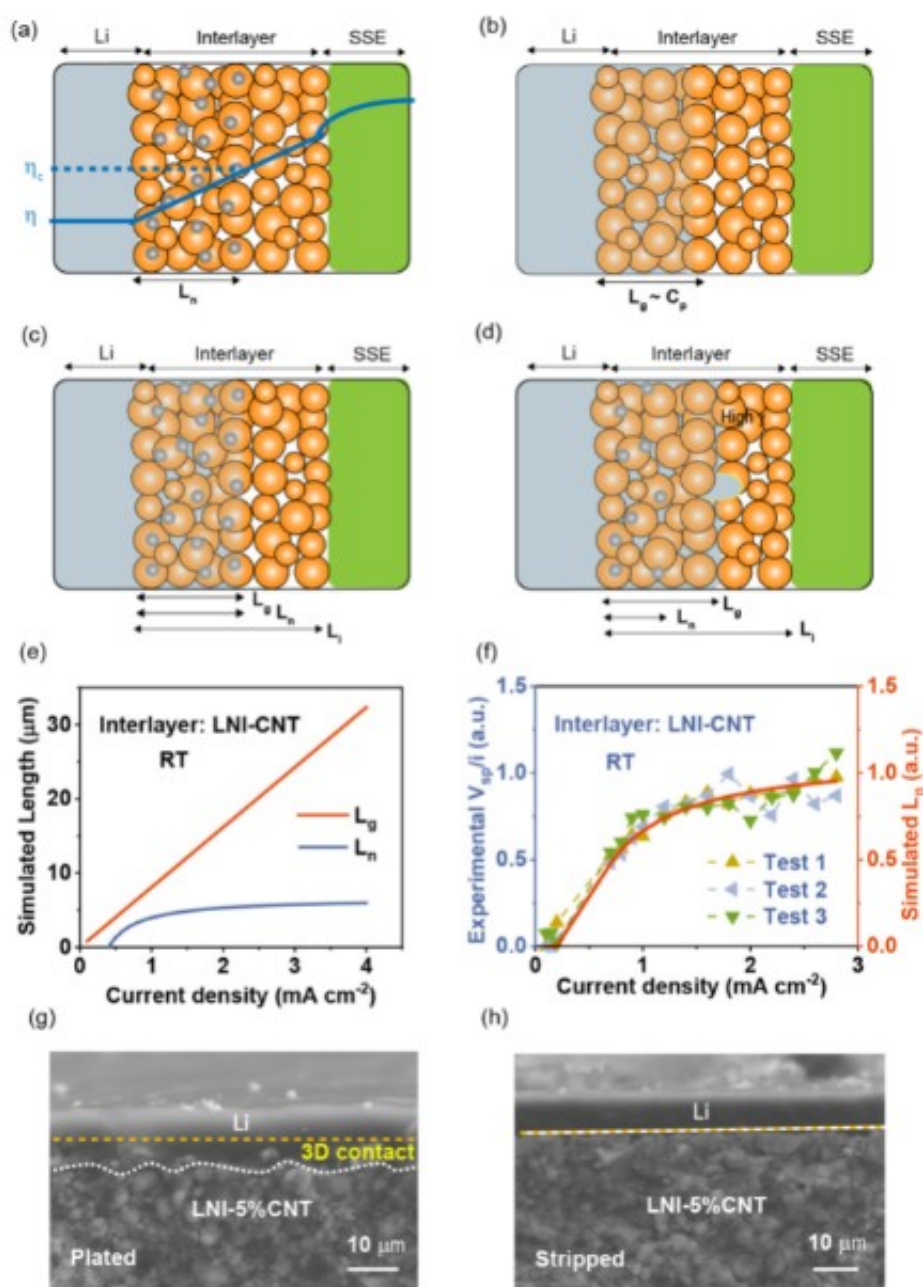


图4：中间层的设计准则。

LNI-Mg中间层中由于Mg从中间层迁移到锂负极而形成中间层内部的梯度电子导电性，有利于降低中间层厚度并增强抑制锂枝晶的能力。18.5 μm 的具有梯度电子导电性的LNI-25%Mg中间层使得 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{NMC811}/\text{LPSC}/\text{Li}$ 全电池在60 $^\circ\text{C}$ 下进行350个循环，其容量保持率达到了82.4%（图5）。

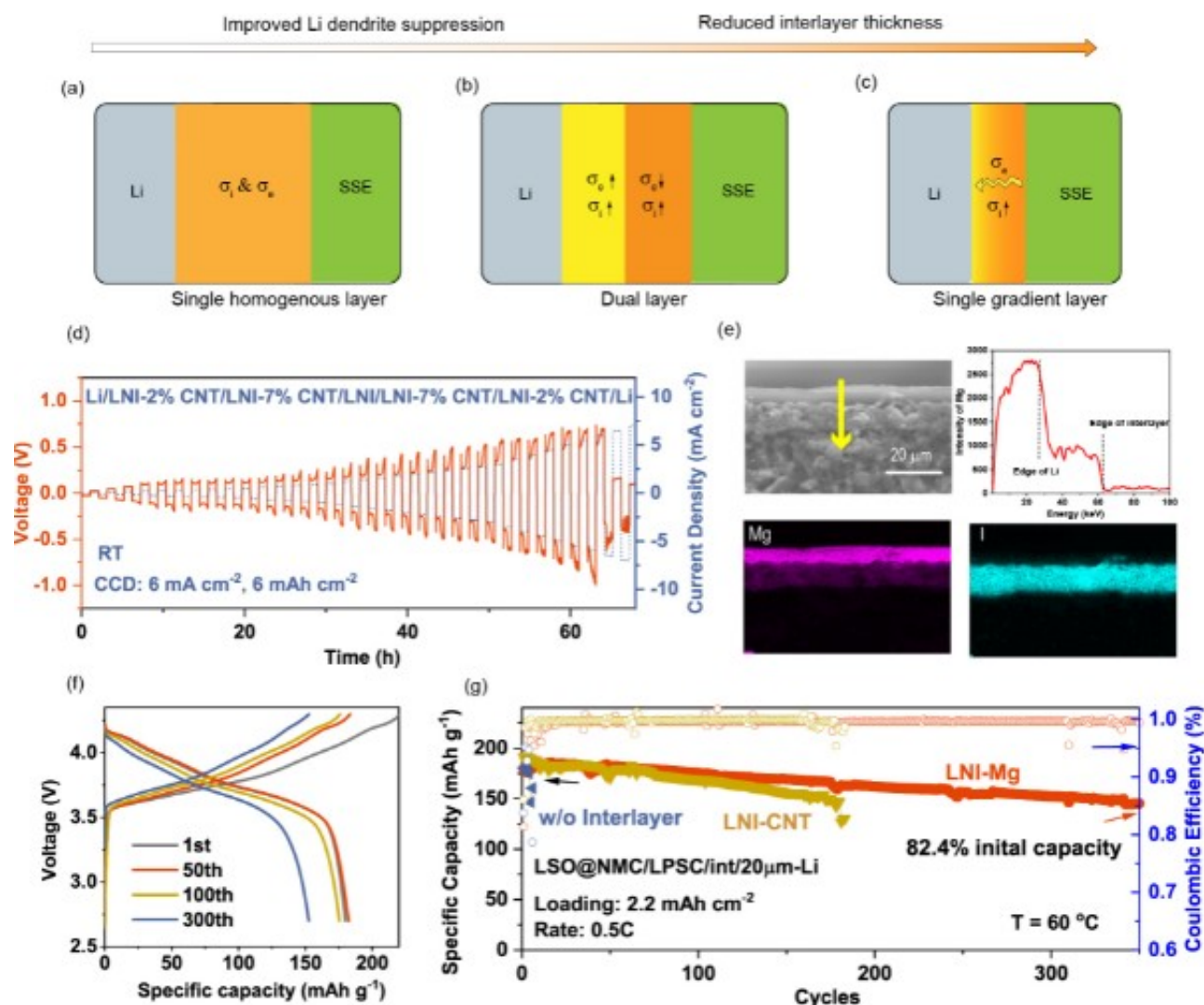


图5：混合导电中间层的优化以及全电池性能。

在这项工作中，作者同时考虑锂在中间层内成核和生长，提出了一种用于抑制全固态锂金属电池锂枝晶生长的中间层设计准则。在理论模拟和实验验证的指导下，作者设计了多孔、憎锂、混合离子/电子导电的LNI-CNT中间层和电子梯度导电的LNI-Mg中间层，从而大大提高了全固态电池的抑制锂枝晶能力和可逆性。所提出的中间层设计准则为开发更安全、更高能量密度的全固态锂金属电池提供了一条途径。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41560-023-01426-1>

作者：王春生等 来源：《自然-能源》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发