

全固态锂电池关键固态电解质材料与金属锂负极的热稳定性研究获进展

随着电动汽车与大规模储能的发展, 现有锂离子电池体系已经开始不能满足日益增长的需求, 亟须发展具有更高能量密度的电池体系。在众多的电池材料体系中, 金属锂负极具有最低的电位和最高的理论比容量, 被视为电池负极材料的终极选择。然而, 金属锂与液态电解质会发生反应, 且会随着电池循环产生锂枝晶, 造成电池较低的循环寿命和较差的安全性, 这严重阻碍了金属锂电池的大规模应用。全固态电池将液态电解质替换成了不可燃的具有一定刚性的固态电解质, 且一些固态电解质表现出对金属锂良好的兼容性, 因而全固态电池被认为有望同时实现高能量密度和高安全性。然而, 目前针对全固态电池安全性的研究工作相对较少, 对全固态电池的安全性的认识也不够深入。

中国科学院物理研究所 / 北京凝聚态物理国家研究中心清洁能源重点实验室E01组博士生陈汝颂在研究员禹习谦和李泓的指导下, 利用绝热加速量热 (ARC) 技术研究了几种主要氧化物固态电解质与金属锂的热稳定性, 发现除石榴石型固态电解质LLZO外, 其他固态电解质与金属锂接触后在加热升温过程中均发生不同程度的热失控。该团队进一步与马里兰大学教授莫一非合作, 结合理论计算揭示了固态电解质与金属锂在高温下发生热失控的内在机理。该研究成果近日以The Thermal Stability of Lithium Solid Electrolytes with Metallic Lithium 为题发表在《焦耳》上 (Joule, 2020, DOI: 10.1016/j.joule.2020.03.012)。

研究团队选

取了四种主流的氧化物固态电解质材料为研究对象, 即具有钠超离子导体结构 (NASICON) 的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)和 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), 钙钛矿结构的 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO), 以及石榴石结构的 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZO)。采用绝热加速量热仪定量测定了它们与金属锂发生热失控反应的特征温度、产热速率和产热量。结果表明, LAGP和LATP与金属锂在加热过程中均发生了明显热失控并伴随着大量放热, LLTO出现了轻微放热现象, 而LLZO没有明显产热。随后研究团队结合DFT热力学计算发现, 固态电解质与金属锂发生化学反应产生的热量不足以引起热失控, 热失控的原因很有可能是固态电解质与金属锂接触时界面化学反应产生的热量导致氧化物固态电解质材料自身分解产生氧气, 氧气进一步与金属锂发生化学反应导致剧烈产热。研究团队进一步通过对反应产物进行精确的XRD物相分析证实了这一猜想。以上研究表明了一些被广泛认为具有较高结构热稳定性的固态电解质材料, 在与金属锂负极接触后, 高温下依然可能发生热失控反应。这表明材料自身的热稳定性并不能代表其在电池内整体的热稳定性, 需要将固态电解质与电池内其他活性材料与非活性材料的反应特性考虑在内。

该工作说明了电池安全因素的复杂性, 并强调了全固态电池安全性研究的必要性和迫切性。实际上除了安全性外, 由固态电解质取代锂离子电池液态电解液带来的化学/电化学稳定性和机械稳定性等问题, 使得目前全固态电池的电化学性能离实际应用仍然存在较大差距。该研究团队最近在Chemical Reviews 期刊上以Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries: Stability Issues Related to Solid Electrolytes and Interface 为题 (Chemical Reviews, 2019, DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00268) 系统地总结并讨论了全固态电池中存在的各种界面稳定性问题。全固态电池最终能否走向大规模实用化, 仍然有大量基础科学问题亟待研究。

相关工作得到科技部重点研发计划 (2016YFB0100100)、基金委优秀青年基金 (51822211) 和国家自然科学基金(U1932220)的支持。

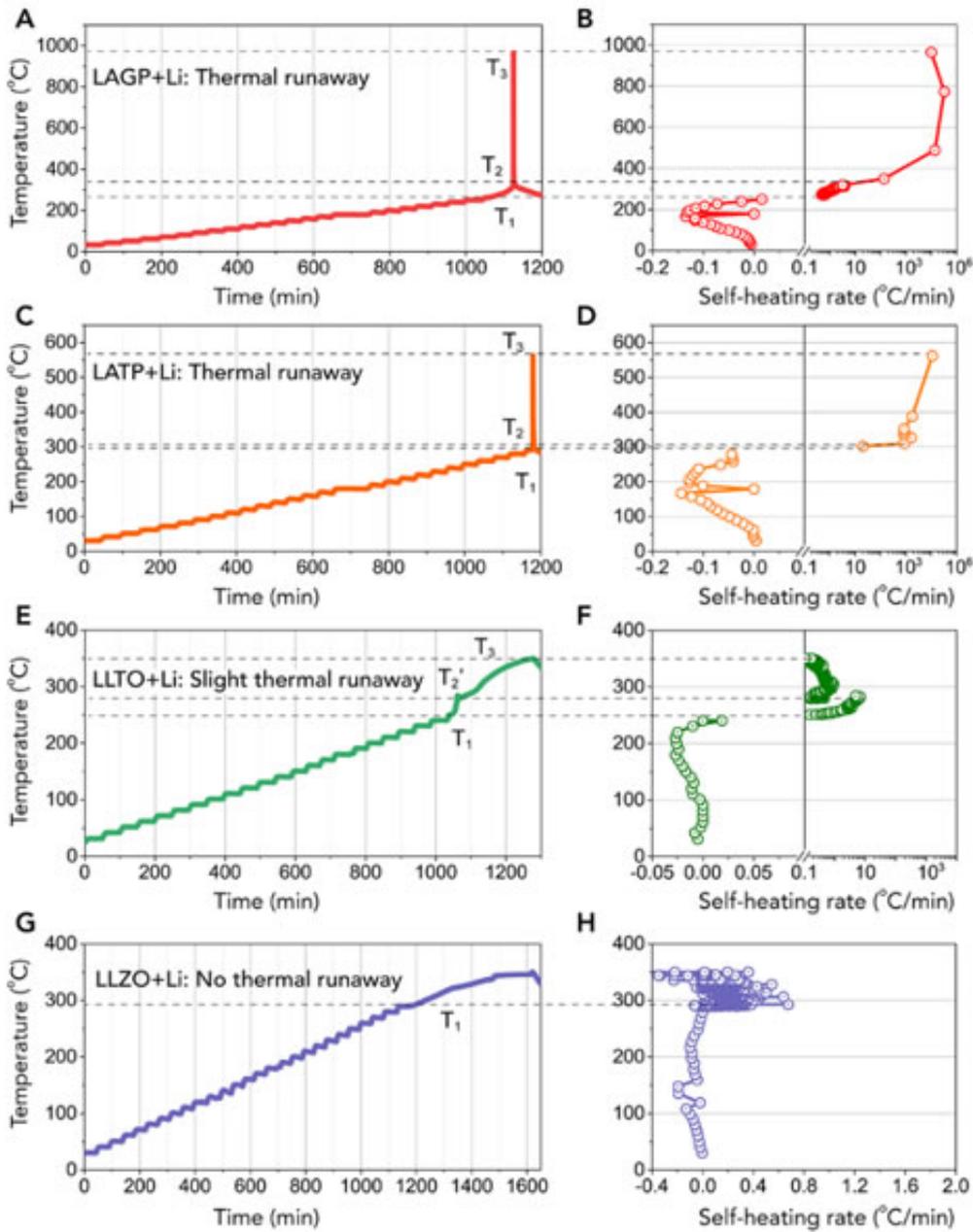


图1. 四种氧化物固态电解质与金属锂接触下的ARC测试结果。

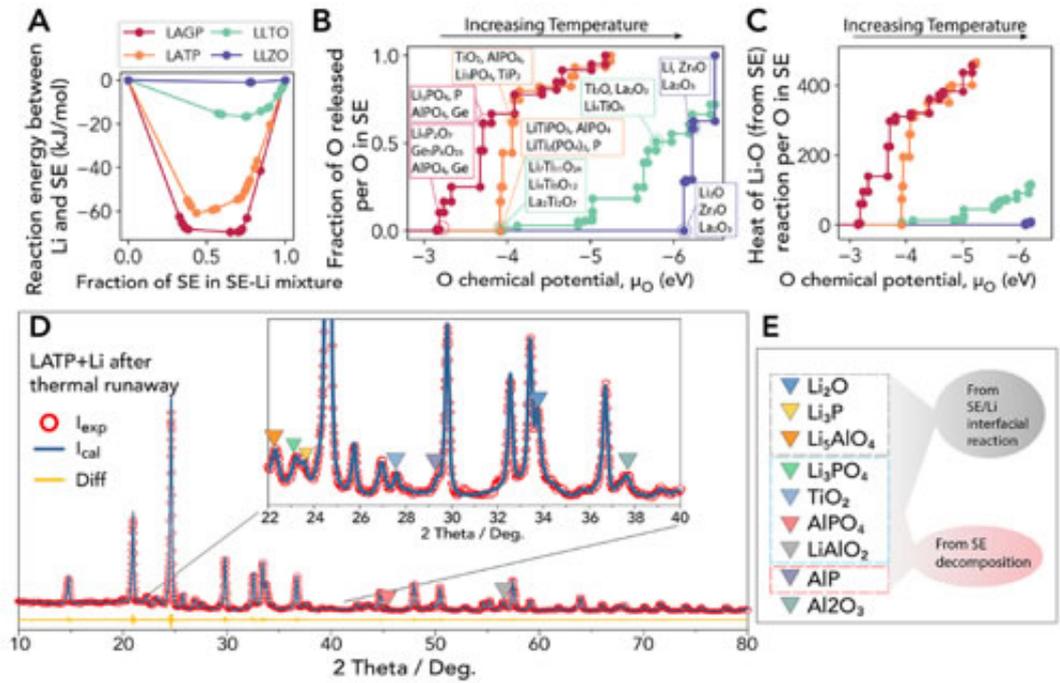


图2. a) 不同混合比例的氧化物固态电解质与金属锂反应的化学反应能；b) 氧化物固态电解质分解产生氧的难易程度对比；c) 氧化物固态电解质中氧与锂反应的放热量对比；d) LAMP/Li热失控后残余样品的物相分析；e) XRD中各物相对应于固态电解质/锂界面化学反应产物和固态电解质分解产物的归属。

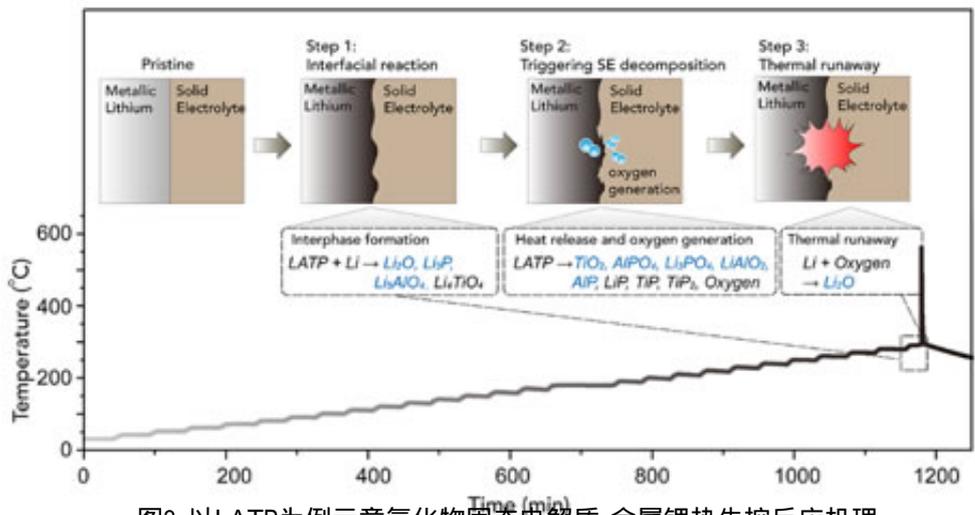


图3. 以LAMP为例示意氧化物固态电解质-金属锂热失控反应机理。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/155591.html>