中国科大等开发出镧系金属卤化物基固态电解质新家族

近日，中国科学技术大学姚宏斌课题组、李震宇课题组与浙江工业大学陶新永课题组合作，设计开发出镧系金属卤化物基固态电解质新家族LixMyLnzCl3（Ln为镧系金属元素，M为非镧系金属元素）。得益于镧系金属元素的低电负性以及金属氯化物良好的耐氧化性和可变形性，镧系金属卤化物基固态电解质可直接与锂金属负极和三元正极匹配，实现无任何电极修饰且室温可运行的全固态锂金属电池。4月5日，相关研究成果以A LaCl3-based lithium superionic conductor compatible with Li metal为题，发表在《自然》（Nature）上。

金属卤化物固态电解质（LixMCl6，M为金属元素）因宽电化学窗口、良好的室温电导率和不错的可变形性，展现出比氧化物/硫化物固态电解质更好的高电压氧化物正极适配性。2018年以来，基于Li3YCl6、Li3InCl6和Li3ScCl6等金属卤化物固态电解质的全固态锂电池实现了搭载钴酸锂、镍钴锰等4 V级正极的长循环，并引起了广泛关注。然而，目前报道的多数LixMCl6金属卤化物固态电解质采用易被还原的金属元素构建传导框架，导致对锂金属不稳定，只能采用高电位的锂铟合金，限制了高能量密度全固态锂金属电池的开发。同时，传统的LixMCl6晶格中氯离子是六方或立方紧密堆积，且空间体积较小，对锂离子的传导有一定限制，使其电导率大多在1 mS/cm。因此，开发对锂金属负极稳定的新型快离子导体框架结构是发展高比能全固态锂金属电池面临的关键挑战。

针对上述问题，研究发现，以LaCl3为代表的镧系金属卤化物LnCl3（Ln=La、Ce、Pr、Nd、Sm等）晶格中氯离子呈非紧密堆积形式，天然存在丰富的一维大尺寸孔道，适合锂离子的高速传输，并可通过镧空位形成连续的三维传导。分子动力学的模拟预测表明，具有独特非密堆积氯离子排列方式的LaCl3框架可实现13.8 mS cm-1的室温离子电导率（图1）。研究选择高价离子掺杂策略来制造镧空位，同时，得益于大尺寸高速离子通道和相邻通道间超强的交换作用，优化的Li0.388Ta0.438La0.475Cl3表现出3.02 mS cm-1的高室温离子电导率和0.197 eV的低活化能，优于传统氧化物与最近报道的卤化物固态电解质，亦可与部分硫化物电解质相媲美（图2）。镧的低电负性和梯度界面层的形成赋予了LaCl3基电解质对锂金属良好的稳定性，组装的锂金属对称电池以0.2 mA cm-2的电流密度和1 mAh cm-2的面容量可稳定循环5000小时以上（图3）。基于此，组装的全固态锂金属原型电池无需负极垫层和正极包覆等额外的常用界面稳定手段，即可实现室温下百圈以上的循环（图4）。此外，研究还发现，镧系金属卤化物可容纳大量异种非镧系金属元素，且在此状态下仍能保持快离子传输的UCl3晶型结构特征。这一性质赋予镧系金属卤化物框架极强的可拓展性，使镧系金属卤化物固态电解质LixMyLnzCl3在未来通过合理的元素设计，具备实现更高界面稳定性、更快离子传导和更廉价原料成本的潜力。具备UCl3晶型特征结构的镧系金属卤化物固态电解质LixMyLnzCl3将成为如硫化物中LGPS结构、氧化物中LLZO结构的全新的电解质家族。

研究工作得到中科院战略性先导科技专项、国家自然科学基金、稀土资源利用国家重点实验室开放基金以及中国科大原创探索项目和“双一流”专项基金的资助，并获得上海同步辐射光源等在表征和分析方面的支持。

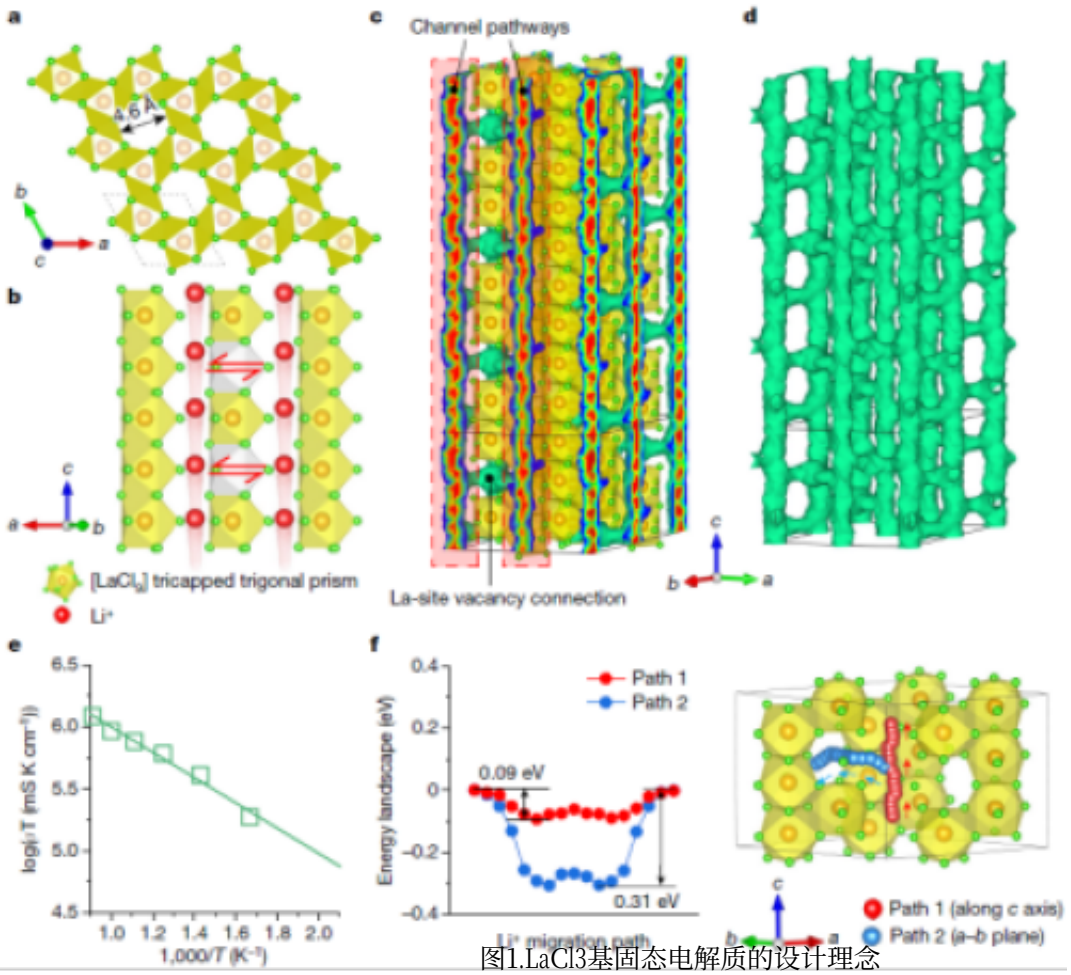

图1.LaCl3基固态电解质的设计理念

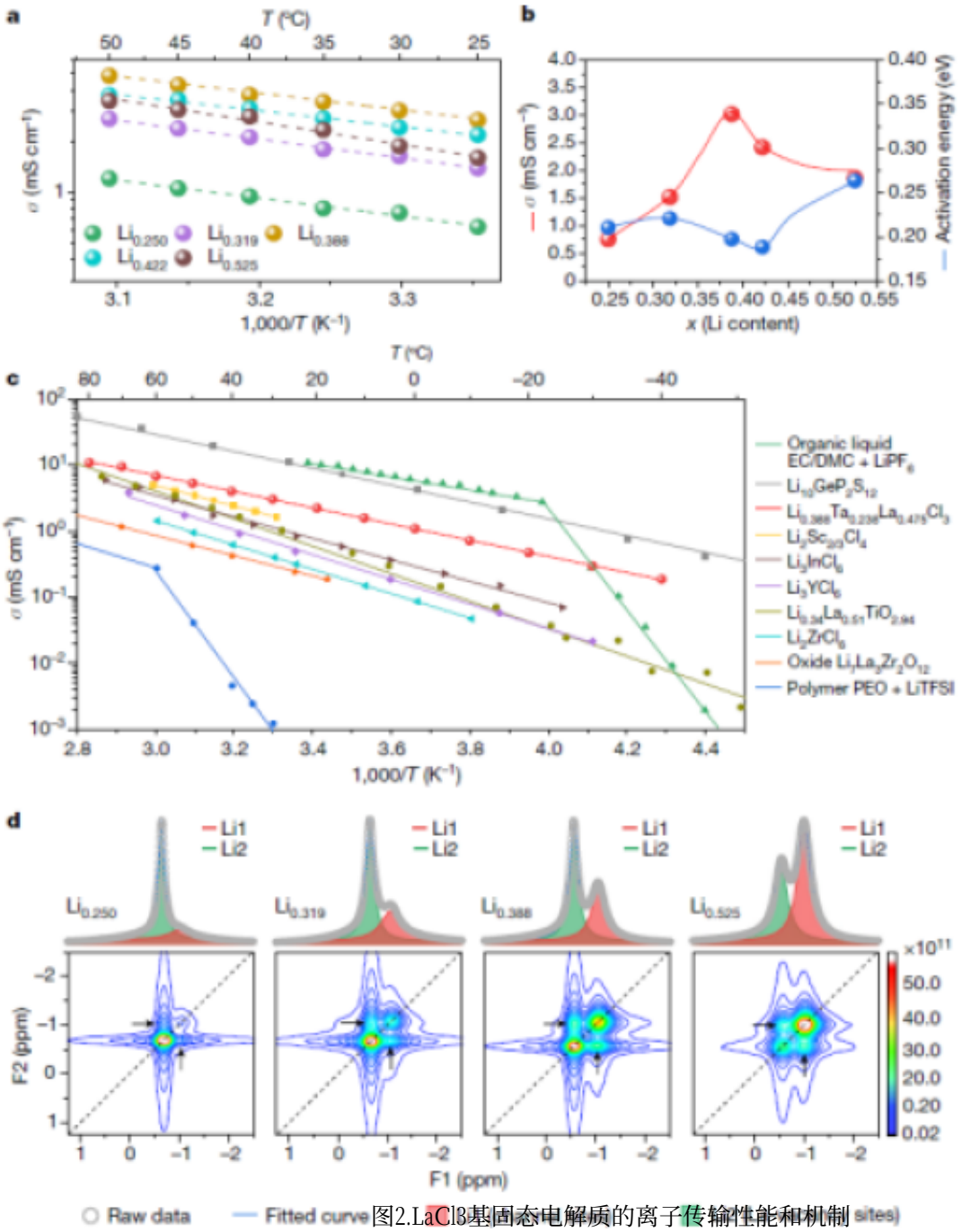

图2.LaCl3基固态电解质的离子传输性能和机制

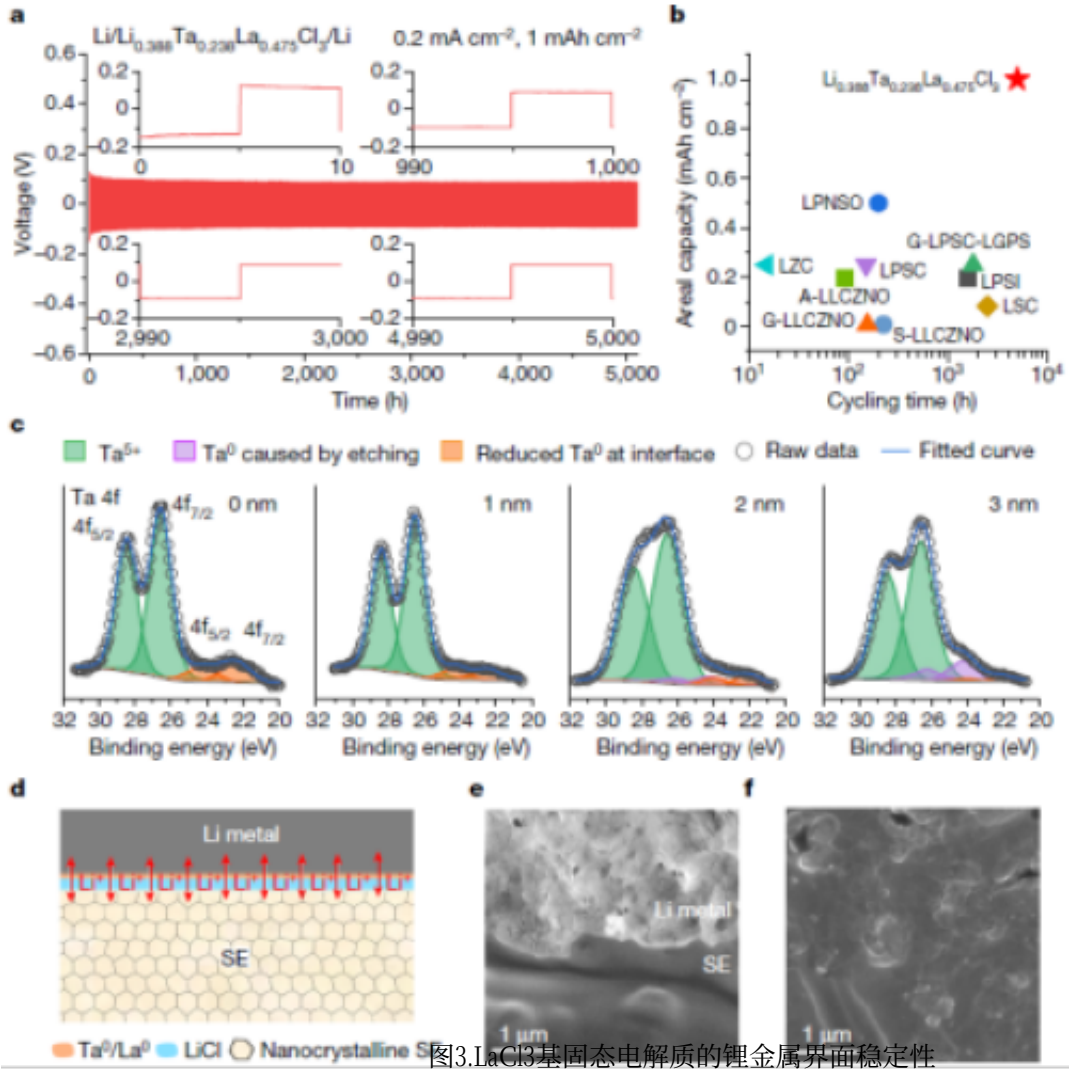

图3.LaCl3基固态电解质的锂金属界面稳定性

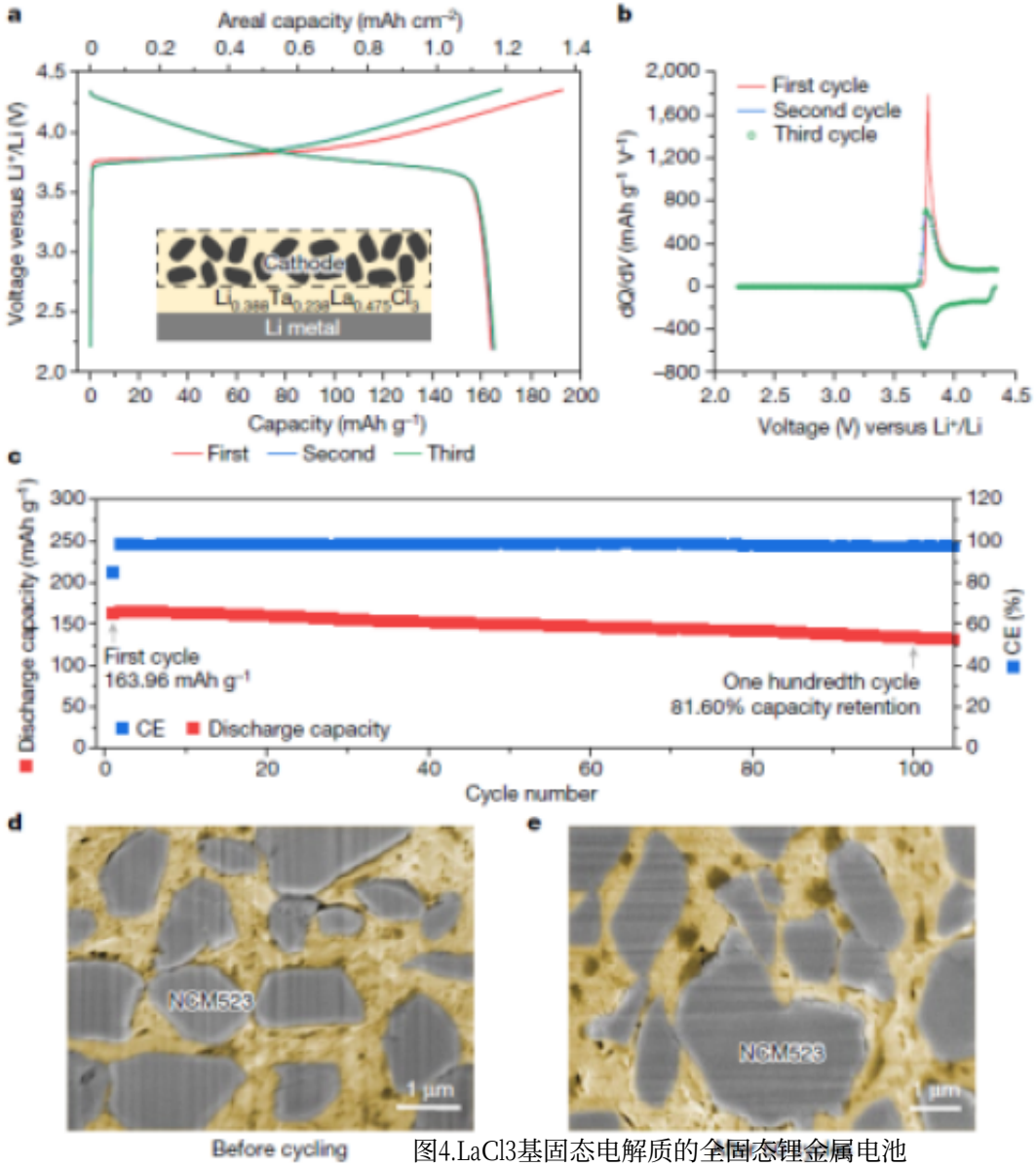

图4.LaCl3基固态电解质的全固态锂金属电池

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/194228.html