

用于金属锂负极的柔性固态电解质中的锂离子输运研究

张睿¹, 赵辰孜¹, 张强¹

1. 绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 清华大学, 北京

简介:

金属锂因具有极高的理论比容量和最低的标准电极电势而成为最被寄予厚望的下一代锂二次电池（如锂硫、锂空电池等）负极材料。金属锂电池通常使用有机液态电解质，由于金属锂本征具有高化学活性，有机液态电解液会不可避免地与金属锂反应，形成脆弱的固液界面膜（SEI膜），在不可逆损耗电解液的同时也易引发并加剧金属锂枝晶的生长。因此，具有高离子导率的无机陶瓷材料（例如铝掺杂 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$, LLZTO）等固态电解质成为了金属锂负极研究领域的热点。锂离子在固态电解质中的输运行为会直接影响到金属锂负极的循环性能，借助COMSOL[®]软件分析柔性固态电解质涂层中锂离子的浓度分布及输运过程，可研究柔性固态电解质对金属锂负极电化性能的影响。

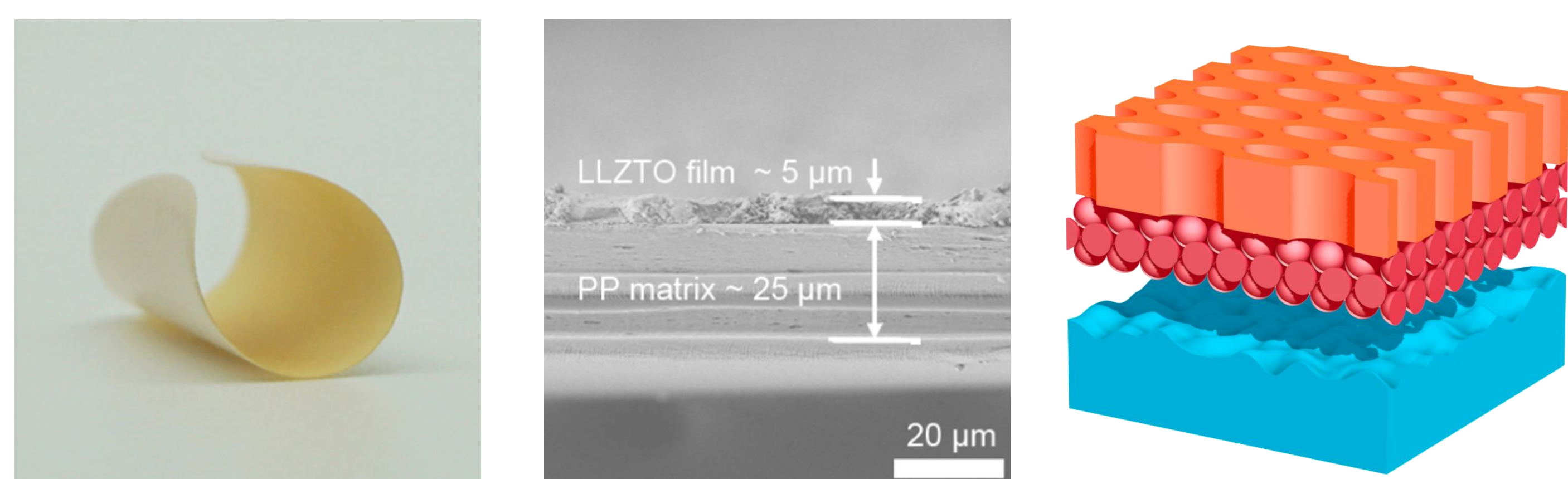


图 1. 柔性固态电解质的产品外观、SEM截面照片、结构示意图

计算方法:

研究中使用基于以下方程的静电模块和稀物质传递模块进行锂离子在普通隔膜与LLZTO复合隔膜中扩散迁移模拟:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\nabla\phi \\ \mathbf{N} &= -D\nabla c + \mu c \mathbf{E} \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{N} \end{aligned}$$

所创建的几何模型如下图所示:

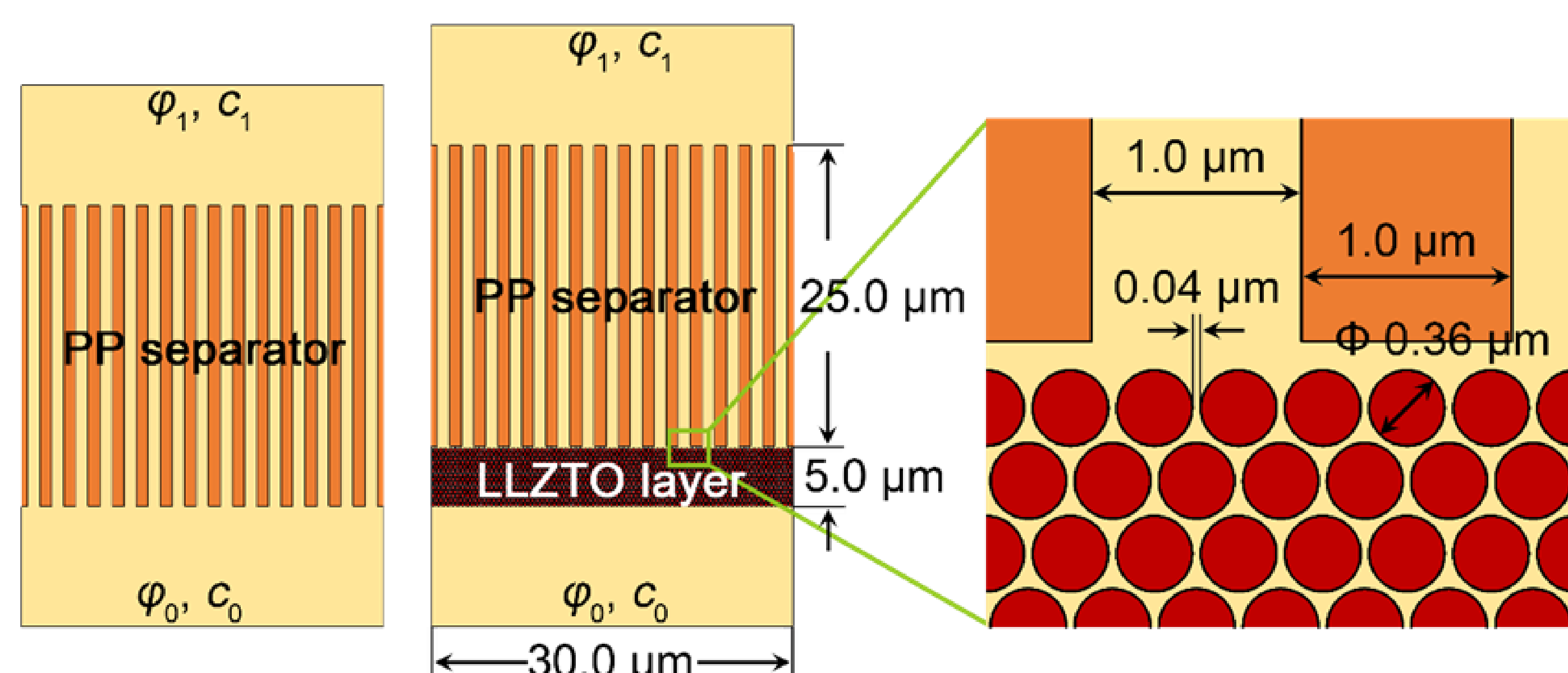


图 2. 建立几何模型

结果:

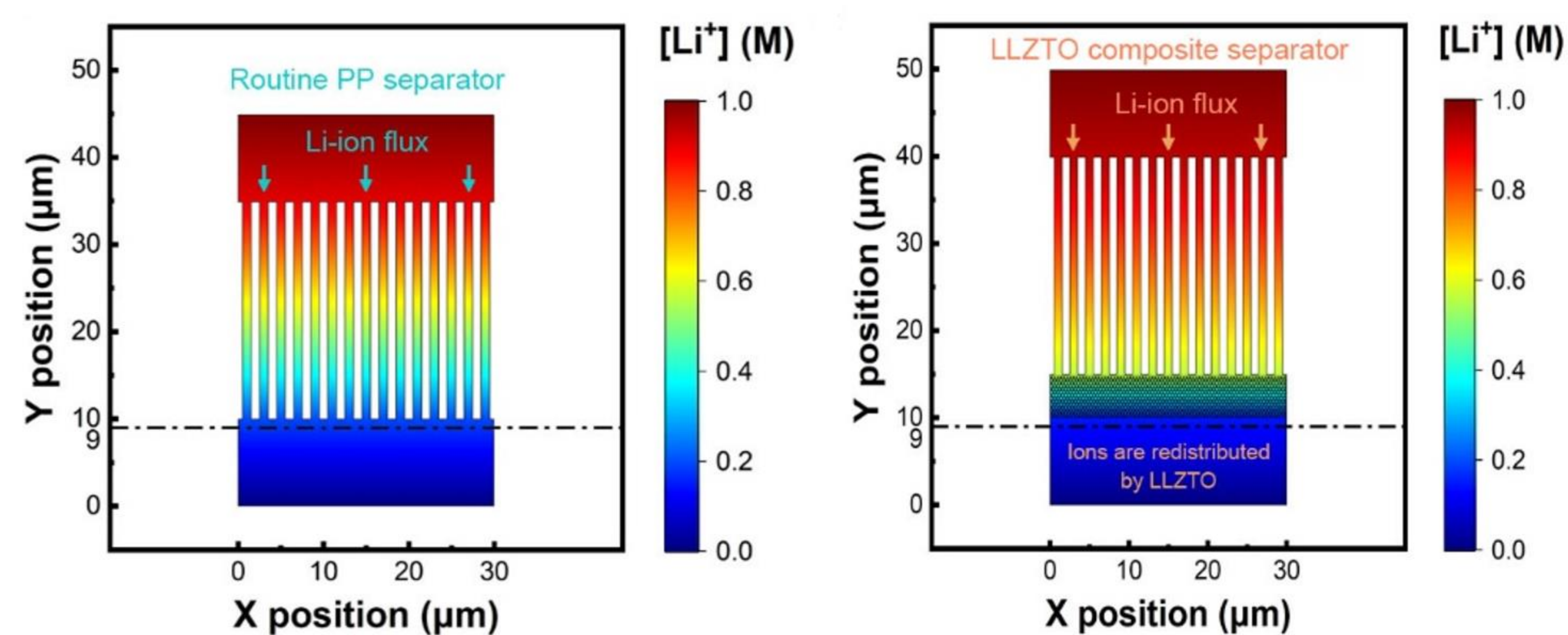


图 3. 普通PP隔膜与LLZTO复合隔膜中的锂离子浓度分布

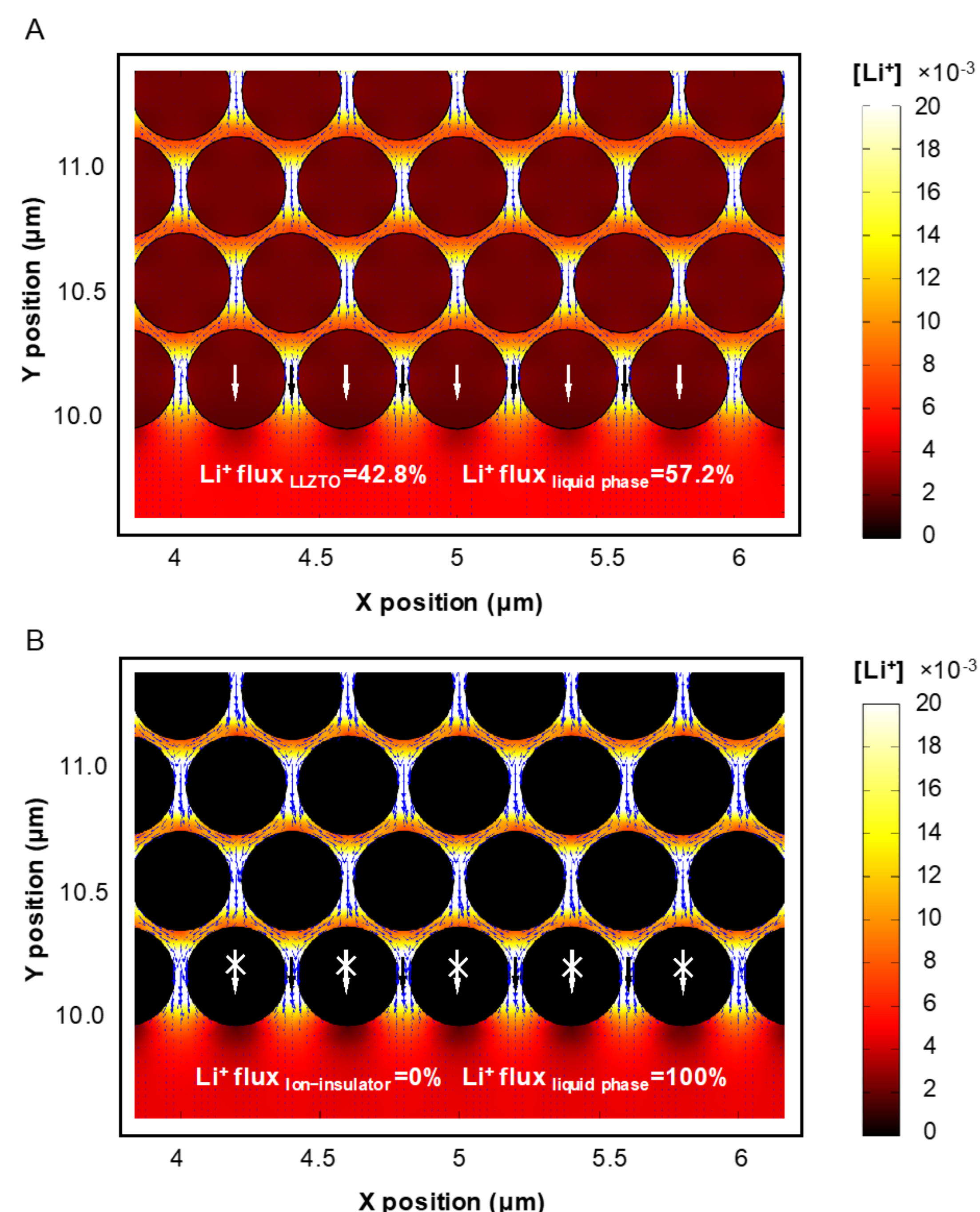


图 4. 锂离子可导的LLZTO复合隔膜与锂离子绝缘的 Al_2O_3 复合隔膜中锂离子输运通量分布

结论:

当采用固态电解质颗粒作为柔性涂层时，可使部分锂离子从颗粒间液相迁移转移到颗粒内固相迁移，实现锂离子分布均匀化，大幅降低离子输运阻力，降低电解质内阻和充放电电压极化。因此，采用高离子导率的柔性固态电解质涂层可有效提高电解质的锂离子均匀输运效果，可实现金属锂负极的高倍率下无枝晶低极化的电化性能。

参考文献:

1. X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, and Q. Zhang. "Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review." *Chemical Reviews*, 117, 10403 (2017)
2. C.-Z. Zhao, P.-Y. Chen, R. Zhang, X. Chen, B.-Q. Li, X.-Q. Zhang, X.-B. Cheng, and Q. Zhang. "An Ion-Redistributor for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes." *Science Advances* (accepted)