

非金属卤基固体电解质

殷逸臣

中国矿业大学 江苏徐州 221116

一、研究目标

本研究针对以金属为中心元素的传统金属卤化物电解质带来的离子电导率有限、电极稳定性低、成本/密度大的弊端，重新考虑卤化物电解质的组分，探索不同于传统金属卤化物电解质的新基元中心：非金属元素，构建新型非金属卤基固体电解质。基于此，本项目拟以开发非金属基元中心构建的新型卤基固体电解质为研究主线，从非金属卤化物的基元构型设计、传导框架构建与界面组分调控结构出发，在继承传统金属卤化物固体电解质耐氧化、易变形等优势的基础上，赋予卤化物基固体电解质更高离子电导率、更高电极相容性、低密度、低成本的特性，开展实现高比能、长循环、低成本全固态锂电池的材料研发和工艺探索。本项目的顺利实施将为开发新型高性能卤基固态电解质，实现面向实用化的高比能、长循环全固态锂电池提供新的思路及理论指导。

二、研究背景

锂离子电池因其高比能和长循环的优点，在过去的几十年里主导了便携式电子设备，并正在逐渐应用到包括电动汽车和电网存储在内的其他场景中。随着电池制造技术的逐步提升，目前商业化锂离子电池的能量密度已接近电极材料的理论极限值（~400 Wh/kg），但仍难以满足社会对可再生能源日益增长的需求。开发新一代更高能量密度的锂电池已成为我国能源发展战略中的重要目标之一。

如果选用具有更大电位差和更高容量的电极组合（如金属锂或硅碳负极搭配高镍三元正极），可以获得比目前常用体系（如石墨-磷酸铁锂）更高的能量密度。然而，锂电池在获得更高输出电压和更大容量的同时，也会加剧由于商用有机电解液易燃易爆特性引起的安全隐患。因此，为了兼具能量密度和安全性，需要选用不易燃的固态电解质来取代有机电解液，实现高比能的全固态锂电池。作为其中最核心的组成部分，固态电解质的性质直接决定了全固态锂电池的性能发挥。高比能全固态锂电池在室温下的长期稳定运行，依赖于电解质中快速的锂离子传导，以及电解质/电极间形成的良好稳定的界面。

殷逸臣 未来三年研究计划

与氧化物和硫化物固体电解质材料体系相比，得益于氯化物的易变形性和 Cl^- 的抗氧化性，以金属-卤素基元构建的金属氯化物电解质表现出同 4 V 级正极良好的物理接触和界面稳定性。然而，尽管拥有出色的正极相容性，目前所报道的主流氯化物电解质，其实际应用仍受限于有限的室温离子电导率、较低的负极界面稳定性，以及高的成本和密度。一方面，传统氯化物电解质（如 Li_3YCl_6 , Li_3InCl_6 等）受限于六配位八面体基元所构筑密堆积型 ccp 和 hcp 晶格中有限的离子传输空间，典型室温电导率仍只有 1 mS/cm 左右，远低于商用有机电解液（约 10 mS/cm），这会使得氯化物电解质难以保证厚电极中高效的离子传导，并造成高倍率循环时较大的电池极化；另一方面，氯化物电解质多采用极易被还原的金属离子（如 In^{3+} , Ta^{5+} 等）构建传导框架，在电解质/负极界面处生成的零价金属元素会增加界面相的电子传导，从而诱发负极界面的持续恶化和电解质的不断分解，最终导致电池的失效。此外，从实用化的角度，由于氯化物电解质多选用稀有重金属元素（如 In、Ta 等）构建传导框架，不仅导致了远高于硫化物电解质（ $\sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ ）的密度（ $\sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ ），也增加了原料成本，从而降低了电池整体的能量密度和经济适用性。

三、研究内容

本项目针对传统金属卤化物多采用稀有重金属元素构建密堆积型晶体结构带来的室温离子电导率有限、负极稳定性低、成本和密度高的弊端，基于非金属卤化物的基元构型设计、传导框架构建与界面组分调控，以开发兼具高离子电导、稳定电极界面、低密度和低成本的新型非金属卤化物基固体电解质为主线，开展实现高比能、长循环、低成本全固态锂电池的材料研发和工艺探索。拟开展的研究工作具体为：

(1) 非金属卤化物基电解质的基元设计与非密堆积型框架的离子传导机制优化

针对传统卤化物固体电解质由六配位金属-卤素基元所构建的密堆积型结构导致的有限离子电导率，提出使用第二、三周期非金属元素配位卤素作为结构基元，构建非紧堆积型传导框架，优化离子传导机制。基于第二、三周期非金属元素（C、B、P、Si 等）的小离子半径特性，突破传统金属卤化物电解质六配位八面体基元的限制，探索直线型（如 $[\text{CO}_2]$ ）、平面三角形（如 $[\text{BCl}_3]$ ）、四面体（如 $[\text{SiCl}_4]$ ）等低配位基元的非密堆积框架设计；通过高通量计算与分子动力学模拟，量化位点畸变程度、扩散通道瓶颈尺寸等关键结构参数，揭示非金属-卤素基元构型和桥连方式对离子迁移路径、跃迁距离及传输势垒的影响，建立“基元构型-传导框架-输运机制-电导率”的构效关系模型；优化非金属卤化物基电解质的离子传导机制，获得高

室温离子电导率的非金属卤化物基电解质。

(2) 非金属元素诱导电极/电解质自钝化界面层的调控

针对金属卤化物电解质负极界面易还原分解的问题，利用非金属元素（如 P、N、B）在电解质/电极电化学反应中可生成低电子电导产物（如 Li_3BO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_3N ）的特性，构筑和调控稳定的电解质/电极界面层。通过密度泛函理论（DFT）计算不同非金属-卤素基元所构建电解质的巨电势相图（GPPD），结合电解质/电极的界面表征，分析电解质/电极界面分解产物；结合电化学测试探究不同非金属元素对电极界面层电子电导和离子扩散系数的影响；筛选和总结有利于生成低电子电导、高离子扩散系数界面层的非金属元素组合，获得能满足电极界面相容性的非金属卤化物基电解质组分。

(3) 面向实用化的高比能、长循环全固态锂电池的构筑与性能优化

基于上述开发的非金属卤化物基电解质，系统研究不同外压条件、面容量和电池活化程序对电解质与金属锂/硅碳等低电位负极的界面成分演变和微观形貌变化行为的影响规律；利用电解质低密度优势，提升复合正极中活性物质占比，观察在不同充放电电位和不同循环圈数的正极颗粒裂纹、电解质/正极界面接触、以及电解质/正极界面元素互扩散和产物生成情况，以深入理解非金属卤化物基电解质在高活性物质占比固态复合正极中的界面演变过程；基于应力应变调控与界面功能层构筑，开发具有自适应形变特性的电解质/电极缓冲界面，增强长循环过程中的固-固界面接触；最终基于高离子电导率、高电极相容性、低密度、低成本的非金属卤化物基电解质构筑面向实用化的高比能、长循环的全固态锂电池。

四、预期成果

本项目的预期研究结果如下：（1）建立一套针对非金属卤化物基电解质的“基元构型-传导框架-输运机制”定量模型，揭示低配位非金属基元缩短 Li^+ 跃迁距离和降低迁移势垒的动态机制，得到结构-传导机制-离子电导率的构效关系；（2）揭示电解质中非金属组分调控稳定电解质/电极界面的内在机理，阐明非金属元素在电极界面处生成低电子电导产物的热力学驱动力与动力学路径，为进一步优化电解质的电极相容性提供实验依据和理论指导；（3）基于高离子电导率、良好界面稳定性和低成本/密度的新型非金属卤化物基固体电解质，匹配具有高输出电压（ $>4\text{V}$ ）和大容量的电极组合（如：高镍三元正极搭配金属锂或硅碳负极），建立面向实用化的高比能、长循环全固态锂电池的制备工艺，实现能量密度 $>400\text{Wh/kg}$ ，循

殷逸臣 未来三年研究计划

环>1000 圈，容量保持率>80%的高性能全固态锂电池。

通过本项目的实施，计划在执行期 3 年内发表 SCI 学术论文 6 篇，其中高质量、高影响力的学术论文 3 篇以上，授权发明专利 3 项；培养从事固态电池关键材料开发和运行工艺优化研究工作的硕士研究生 10 名，博士研究生 2 名；自主研发 2-3 种高离子电导率 ($>10 \text{ mS/cm}$)、低密度 ($<2.0 \text{ g/cm}^3$) 和低量产成本 ($<100 \text{ 元/kg}$) 高负极相容性的非金属卤化物基固体电解质材料，发展 1-2 套针对非金属卤化物基固体电解质的高效合成工艺流程，为面向实用化的高比能、长循环全固态锂电池提供材料基础和有效策略。