

PVDF-LiFSI|Li基负极界面层有效电导率模拟计算

陈翥¹, 沈忠慧²

1.材料学院, 清华大学, 北京

2.材料学院, 清华大学, 北京

简介: 锂金属固态电池中, 枝晶生长刺穿电解质导致电池短路是电池失效的重要因素之一。一项研究表明Poly(vinylidene difluoride) (PVDF)-based 固态电解质和锂负极界面会形成稳定非均一纳米界面层, 起到高电流密度下自开路作用, 从而避免过流引起的安全问题。

这项研究中通过飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS), X射线光电子能谱分析 (XPS), 俄歇电子能谱 (AES) 确定出PVDF-LiFSI|Li界面层是由Li₂CO₃, LiF, Li₂O和硫化物形成的非均匀马赛克结构。这种多相结构以Li₂CO₃为基, 存在Li₂CO₃-LiF, Li₂CO₃-Li₂S和LiF-Li₂S三种界面。

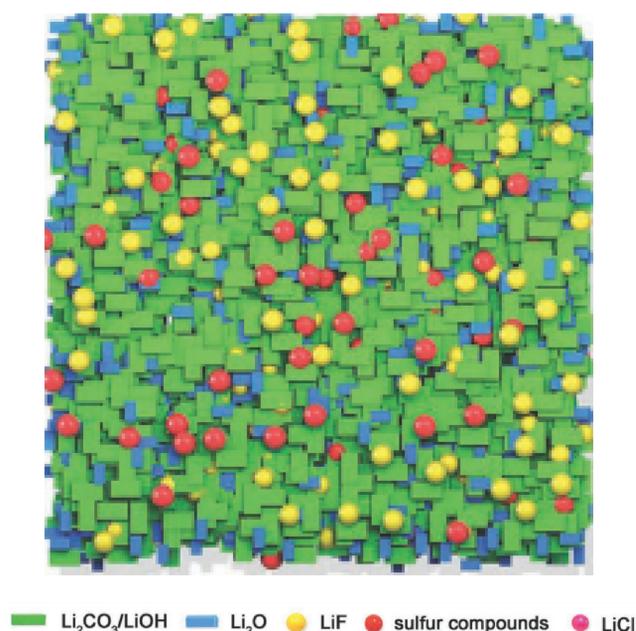


图 1. PVDF-LiFSI|Li基SEI层模型

计算方法: 利用AC/DC模块, 求解稳态电流方程描述SEI的有效电子电导和离子电导。 $\nabla J(r) = \nabla(\sigma(r)E(r)) = 0$, $J(r)$, $\sigma(r)$, $E(r)$ 分别是电流密度, 离子/电子电导率和电场强度。

由于非均相界面层中, 电导率随着相的不同位置发生改变。因此设定模型认为PVDF-LiFSI|Li界面层是由Li₂CO₃, LiF, Li₂O和硫化物形成的非均匀马赛克结构。

设计出了一种二维砖块近似结构, 目的是为了能够涵盖单相和相界面性质。再提供单相和两相界面的电导率性质从而可以预测多相界面层的可能导电性质。这种多相结构以Li₂CO₃为基, 存在Li₂CO₃-LiF, Li₂CO₃-Li₂S和LiF-Li₂S三种界面。

取值:

Phase	Ionic conductivity (S cm ⁻¹)	Electronic conductivity (S cm ⁻¹)	Volume fraction (%)
LiF	1×10 ⁻³¹	1×10 ⁻³¹	12
Li ₂ CO ₃	1×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁸	76
Li ₂ S	1×10 ⁻¹³	1×10 ⁻⁸ ~1×10 ⁻³¹	12
LiF-Li ₂ CO ₃	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻¹⁰	
Li ₂ S-Li ₂ CO ₃	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻¹⁰	
LiF-Li ₂ S	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻¹⁰	

注: 参数取值原因详见参考文献

表 1. 电导率计算的主要参数

结果:

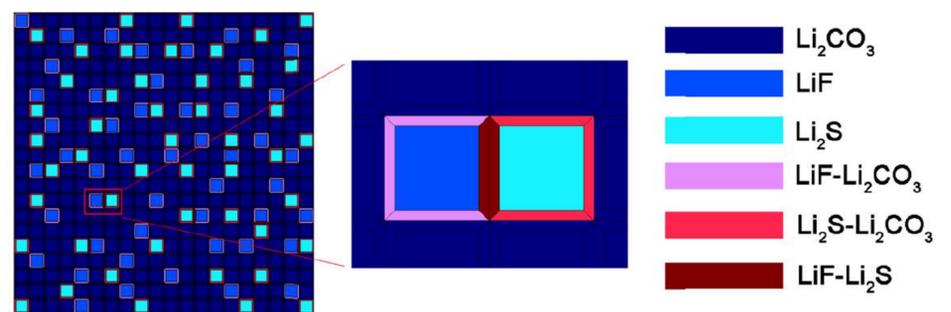


图 2. 二维SEI层理论模型

结论: PVDF-LiFSI|Li界面层电导率, 利用阻抗谱的测定值为 7.7×10^{-8} S cm⁻¹, COMSOL模拟结果为 7.7×10^{-8} S cm⁻¹, 电子电导的模拟结果为 7×10^{-9} S cm⁻¹

请注意:

利用COMSOL的静电接口属于AC/DC模块。

参考文献:

[1] Zhang X, Wang S, Xue C, et al. Self-Suppression of Lithium Dendrite in All-Solid-State Lithium Metal Batteries with Poly(vinylidene difluoride)-Based Solid Electrolytes[J]. Advanced Materials, 2019.