

全固态锂离子电池内部热输运研究前沿

吴成伟 谢国锋 周五星

Frontiers of investigation on thermal transport in all–solid–state lithium–ion battery

Wu Cheng-Wei Xie Guo-Feng Zhou Wu-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 026501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211887

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211887>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

全固态电池中界面的结构演化和物质输运

Structural evolution and matter transportation of the interface in all–solid–state battery

物理学报. 2020, 69(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201160>

X射线光电子能谱在固态锂离子电池界面研究中的应用

Application of X–ray photoelectron spectroscopy to study interfaces for solid–state lithium ion battery

物理学报. 2021, 70(17): 178801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210180>

全固态金属锂电池负极界面问题及解决策略

Anode interface in all–solid–state lithium–metal batteries: Challenges and strategies

物理学报. 2020, 69(22): 228805 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201218>

基于电化学–热耦合模型研究隔膜孔隙结构对锂离子电池性能的影响机制

Mechanism of influence of separator microstructure on performance of lithium–ion battery based on electrochemical–thermal coupling model

物理学报. 2019, 68(1): 018201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181726>

原位表征技术在全固态锂电池中的应用

Application of *in-situ* characterization techniques in all–solid–state lithium batteries

物理学报. 2021, 70(19): 198102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210531>

锂离子电池电化学降阶模型性能对比

Comparative study of reduced–order electrochemical models of the lithium–ion battery

物理学报. 2021, 70(13): 138801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201894>

专题: 纳米工程和热物理

全固态锂离子电池内部热输运研究前沿*

吴成伟¹⁾²⁾ 谢国锋^{1)2)†} 周五星^{1)2)‡}

1) (湖南科技大学材料科学与工程学院, 湘潭 411201)

2) (新能源储存与转换先进材料湖南省重点实验室, 湘潭 411201)

(2021年10月11日收到; 2021年11月14日收到修改稿)

本文简要阐述了全固态锂离子电池的特点及其内部热输运研究的意义. 介绍并总结了国内外与正极材料、负极材料、固态电解质, 以及电极与电解质界面热输运性质相关的实验和理论工作. 针对脱嵌锂过程对电极材料热导率的影响机理尚不明确, 非晶态转变对电极材料热输运研究的挑战, 界面热输运模型与方法不足等问题, 系统梳理了全固态锂离子电池内部热输运的重要前沿科学问题.

关键词: 热输运, 全固态锂离子电池, 固-固界面

PACS: 65.80.-g, 44.10.+i, 68.35.-p

DOI: 10.7498/aps.71.20211887

1 引言

锂离子电池具有能量密度高、使用寿命长等优点, 在便携式电子产品、电动汽车等领域应用越来越广泛. 传统液态锂离子电池的能量密度已经接近极限, 且存在易泄露、易腐蚀、易燃烧等安全问题, 使得具有更高能量密度、更长使用寿命和更好安全性的全固态锂离子电池成为研究热点^[1,2]. 全固态锂离子电池的主要组成部分为正极 (cathode)、负极 (anode) 和固态电解质 (solid state electrolyte), 如图 1 所示. 其工作原理与液态锂离子电池相似, 区别在于没有隔膜, 固态电解质在充当离子导体的同时, 也阻挡了电子的自由通过. 电池充放电过程中, 电化学反应放热及焦耳热不可避免, 尽管固态电解质相对于液态电解质具有更高的安全性, 然而随着电池结构不断优化, 封装体积进一步减小, 更高的能量密度意味着更加密集的产热, 如果电池内

部热输运性能不佳, 会导致工作温度急剧上升, 出现局部热点, 严重影响电池循环寿命, 甚至导致热失控^[3]. 因此, 深入理解全固态锂离子电池内部热输运微观机理, 对于改善散热问题, 提高安全性和稳定性具有非常重要的意义.

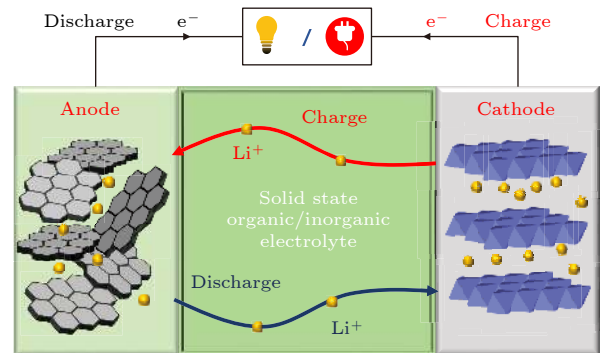


图 1 全固态锂离子电池结构以及充放电过程锂离子传输示意图

Fig. 1. All-solid-state lithium-ion battery structure and schematic diagram of lithium-ion transmission during charging and discharging.

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074115, 11874145) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xieguofeng@hmust.cn

‡ 通信作者. E-mail: wuxingzhou@hnu.edu.cn

2 锂离子电池热运输的实验与理论研究进展

电极材料和电解质材料的热导率, 以及电极与电解质之间的界面热阻是影响锂离子电池热运输性能最重要的因素, 研究人员从这两方面入手, 开展了一些工作. 高热导率材料作为负极基体材料可大幅提升负极热导率. Koo 等^[4]将空心 γ -Fe₂O₃ 纳米颗粒直接沉积在碳纳米管层上, 使面内热导率达到 141.0 W/(m·K), 面外热导率达到 3.6 W/(m·K). 高热导率材料也可以与正极材料组合成复合电极来提升热运输性能. 例如, Lee 等^[5]将碳纳米管与钴酸锂颗粒组装成复合电极, 使面内热导率高达 205.8 W/(m·K); Koo 等^[4]将组分为 Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ 的三元合金微粒与碳纳米管混合, 实现面内热导率 54.4 W/(m·K) 和面外热导率 3.2 W/(m·K). 凝胶聚合物电解质作为一种固体电解质, 低热导率严重限制了其应用. Vishwakarma 和 Jain^[6]通过在凝胶聚合物电解质中添加 BN/Al₂O₃ 陶瓷纳米/微米颗粒, 将热导率提高 2.5 倍左右, 这种分散的两相介质体系的热运输可以用有效介质理论解释, 基于该理论模型, Vishwakarma 和 Jain^[6]通过电解质体积分数以及电解质和聚合物基体的热导率准确地预测了该体系的有效热导率. 聚环氧乙烷 (PEO) 基材料也是一种有潜力的固体电解质材料. Meng 等^[7]使用分子动力学模拟研究了 PEO 的热导率, 发现结晶度的提高可以显著提高 PEO 的热导率, 理想 PEO 晶体在室温下的热导率可达 60.0 W/(m·K), 比非晶 PEO 高 2 个数量级. 这些研究表明电极和电解质的热导率可以得到大幅度的提升, 甚至增幅可达 2—3 个数量级, 但这并不意味着电池内部传热问题迎刃而解, 有研究表明电池内部主要有效热阻来自于界面热阻^[3], 所以降低界面热阻对提升电池内部热运输性能具有重要的意义. 在理论研究方面, 基于弹性连续体假设的声学失配模型^[8]和扩散适配模型^[9]对人们理解固-固界面热运输问题提供了指导; 在计算模拟方面, 基于原子层面的晶格动力学、非平衡格林函数方法、分子动力学模拟和第一性原理计算成为研究界面热运输强有力的工具被广泛采用^[10–17]; 在材料应用方面, 主要通过加入过渡材料加强界面分子或原子的作用力来有效降低界面热阻, Dhakane 等^[18]

在正极材料和隔膜中添加 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES)、正丁基三甲氧基硅烷 (N-B TMS) 和 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 作为分子桥接过渡层时的热传导性能, 结果表明, 在添加 APTES 情况下, 界面处的分子桥接导致界面热导提高了 250%.

3 全固态锂离子电池内部热运输的前沿科学问题

尽管目前人们已经开始关注全固态锂离子电池内部热运输性质的研究, 但这一领域仍处于起步阶段, 在探索过程中仍然存在许多的困难与挑战.

1) 在锂离子电池充放电过程中, 脱锂/嵌锂使得电极材料热导率发生明显变化^[19–21], 但是其影响热运输的机理尚不清楚. 揭示其中机理将有利于电极材料的热设计和性能改善.

2) 电极材料在锂离子脱嵌过程中, 可能会导致结构从晶体向非晶体的不可逆转变^[22–24], 深入理解非晶态材料的热运输性质对锂离子电池内部热管理非常重要. 但是由于长程结构有序的缺失, 经典的凝聚态物理范式不再适用, 这给非晶材料热运输性质的理论研究带来很大的困难.

3) 声学失配和扩散失配两个理论模型都是基于弹性连续体假设, 没有考虑界面处的原子结构, 所以大多数情况都不能准确预测电池内部固-固界面热阻. 在全固态锂离子电池中, 随着锂离子的脱出, 钴酸锂会发生从半导体到导体的转变^[25], 从而形成导体/半导体界面, 电子与声子相互作用或将对界面热运输性能产生重要影响. 深入研究纳米尺度下固-固界面热运输的机理, 发展更加科学和普适的理论模型仍具有很大的挑战.

参考文献

- [1] Yu Q, Liu Q, Wang Z Q, Li B H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228805 (in Chinese) [余启, 刘琦, 王自强, 李宝华 2020 *物理学报* **69** 228805]
- [2] Gong Y, Gu L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 226801 (in Chinese) [拱越, 谷林 2020 *物理学报* **69** 226801]
- [3] Kantharaj R, Marconnet A M 2019 *Nanosci. Microsc. Therm.* **23** 128
- [4] Koo B, Goli P, Sumant A V, dos Santos Claro P C, Rajh T, Johnson C S, Balandin A A, Shevchenko E V 2014 *ACS Nano* **8** 7202
- [5] Lee E, Salgado R A, Lee B, Sumant A V, Rajh T, Johnson C, Balandin A A, Shevchenko E V 2018 *Carbon* **129** 702
- [6] Vishwakarma V, Jain A 2017 *J. Power Sources* **362** 219

- [7] Meng H, Yu X X, Feng H, Xue Z G, Yang N 2019 *Int. J. Heat Mass Transf.* **137** 1241
- [8] Little W A 1959 *Can. J. Phys.* **37** 334
- [9] Swartz E T, Pohl R O 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 2200
- [10] Young D A, Maris H J 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3685
- [11] Tian Z, Esfarjani K, Chen G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 235304
- [12] Ong Z Y, Zhang G 2015 *Phys. Rev. B* **91** 174302
- [13] Zhang W, Fisher T S, Mingo N 2006 *J. Heat Transfer* **129** 483
- [14] Feng T, Yao W, Wang Z, Shi J, Li C, Cao B, Ruan X 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195202
- [15] Feng T, Zhong Y, Shi J, Ruan X 2019 *Phys. Rev. B* **99** 045301
- [16] Sadasivam S, Waghmare U V, Fisher T S 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 134502
- [17] Polanco C A, Lindsay L 2019 *Phys. Rev. B* **99** 075202
- [18] Dhakane A, Varshney V, Liu J, Heinz H, Jain A 2020 *Surf. Interfaces* **21** 10067
- [19] Cho J, Losego M D, Zhang H G, Kim H, Zuo J, Petrov I, Cahill D G, Braun P V 2014 *Nat. Commun.* **5** 4035
- [20] Hu S, Zhang Z, Wang Z, Zeng K, Cheng Y, Chen J, Zhang G 2018 *ES Energy Environ.* **1** 74
- [21] Qian X, Gu X, Dresselhaus M S, Yang R 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4744
- [22] Li H, Huang X J, Chen L Q, Zhou G W, Zhang Z, Yu D P, Mo Y J, Pei N, 2000 *Solid State Ionics* **135** 181
- [23] Hatchard T D, Dahn J R 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A838
- [24] Limthongkul P, Jang Y I, Dudney N J, Chiang Y M 2003 *Acta Mater.* **51** 1103
- [25] Reimers J N 1992 *J. Electrochem. Soc.* **139** 2091

SPECIAL TOPIC—Nano engineering and thermophysics

Frontiers of investigation on thermal transport in all-solid-state lithium-ion battery*

Wu Cheng-Wei¹⁾²⁾ Xie Guo-Feng^{1)2)†} Zhou Wu-Xing^{1)2)‡}

1) (School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

2) (Hunan Provincial Key Laboratory of Advanced Materials for New Energy Storage and Conversion, Xiangtan 411201, China)

(Received 11 October 2021; revised manuscript received 14 November 2021)

Abstract

This paper briefly describes the characteristics of all-solid-state lithium-ion battery and the significance of investigation on the internal thermal transport. The related experimental and theoretical works on the thermal transport properties of cathode materials, anode materials, solid-state electrolytes, and electrode-electrolyte interfaces are introduced and summarized. In view of the unclear mechanism of the influence of lithium insertion and extraction process on the thermal conductivity of electrode materials, the challenge of solid-state amorphization to the research of thermal transport, and the limitation of models and methods in heat transport across the interface, we systematically sort out the important scientific issues of thermal transport in all-solid-state lithium-ion battery.

Keywords: thermal transport, all-solid-state lithium-ion battery, solid-solid interface

PACS: 65.80.-g, 44.10.+i, 68.35.-p

DOI: 10.7498/aps.71.20211887

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074115, 11874145).

† Corresponding author. E-mail: xieguofeng@hnust.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wuxingzhou@hnu.edu.cn