

青岛能源所在固态锂电池领域取得系列阶段性进展

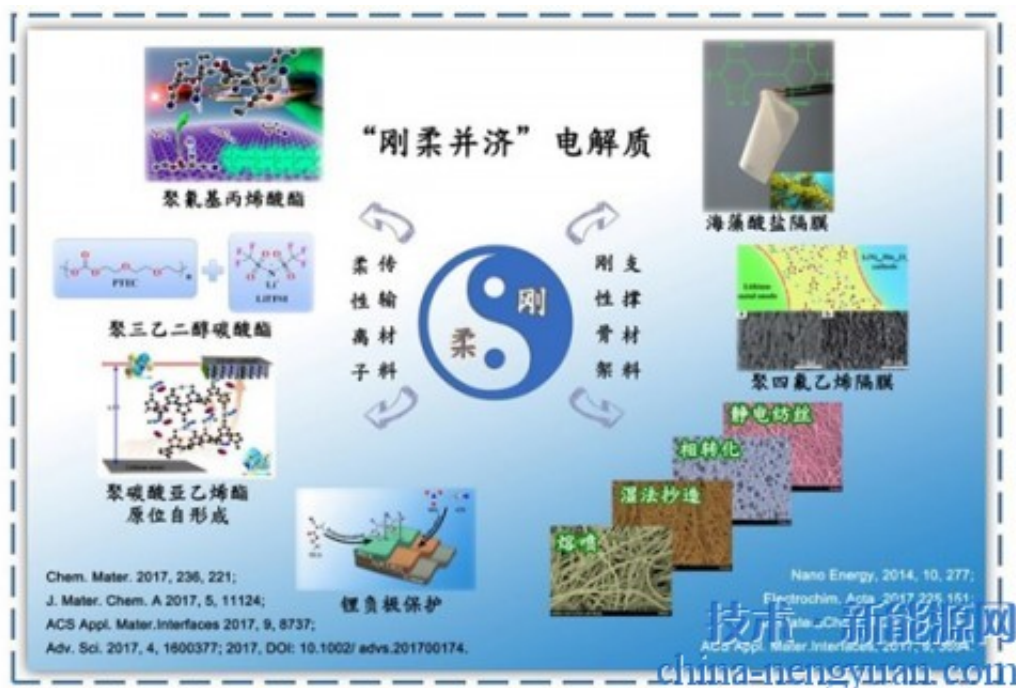


图1 “刚柔并济的固态聚合物电解质”

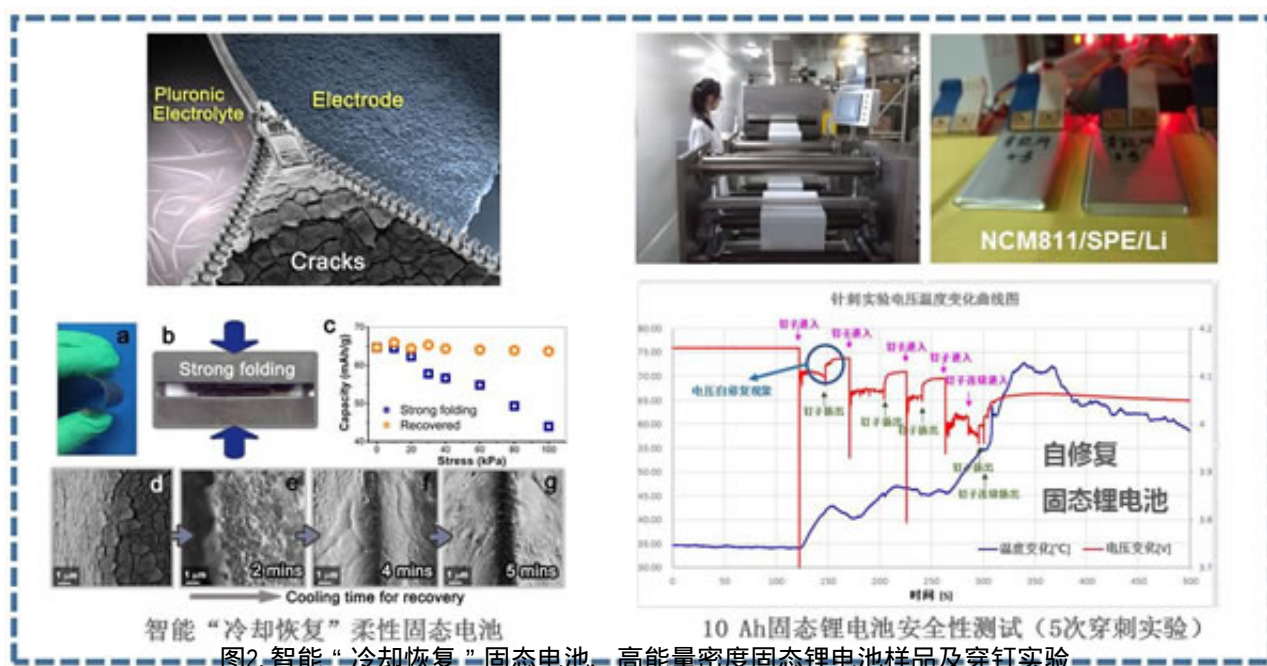


图2. 智能“冷却恢复”固态电池、高能量密度固态锂电池样品及穿钉实验

特斯拉电动车的起火事故接连发生，国内数起均十分严重，甚至整车严重烧毁，让人们商品锂离子电池的安全性重新审视。传统锂离子电池中的液态有机电解质是燃烧、爆炸隐患的罪魁祸首。尽管电池管理系统可一定程度上保证电池一致性和安全，但当外力碰撞造成穿刺的时候，锂离子电池起火爆炸在所难免。显然，这不是通过单纯的外部电池管理或物理外围保护所能解决的，需从理论上突破锂电池的设计理念，从而从根本上提高锂电池的安全性。

利用固态电解质替代传统液态电解质被认为是从本质上提升锂电池安全性的必由之路。但是，由于固固界面相容性等一系列科学问题亟待解决及固体电解质规模制备技术不成熟，至今尚未有商业化的高能量密度固态锂电池问世。依

托中国科学院青岛生物能源与过程研究所建设的青岛储能产业技术研究院(简称:青岛储能院)在中科院纳米专项的支持下,历经多年摸索与开拓,在高能量密度固态锂电池方面取得了阶段性的进展,在基础研究领域取得系列进展,已经发表SCI论文42篇,在高能量密度、高安全全海深固态锂电池产业化示范方面,攻克全海深长续航动力电源的关键核心技术,已经实现11000米压力舱考验和全海深示范应用,助推国家深海电源迈向新高度。

固态电解质是固态锂离子电池的核心部件,研究与开发综合性能优异的固态电解质体系是系统提升电池性能的核心和瓶颈问题。但无论无机材料还是聚合物材料,仅靠单一材料无法满足大容量电池在离子导电性、机械强度及热稳定等综合性能提升的要求。为了解决这一难题,青岛储能院提出“刚柔并济”固态聚合物电解质的设计理念,发挥不同材料的优势,创新地复合“刚性”多孔骨架材料和“柔性”聚合物离子传输材料。通过刚柔材料的优势互补,结合路易斯酸碱相互作用增加嵌段运动且提升界面离子传输的特点,制备出多款综合性能优异的“刚柔并济”固态聚合物电解质进而满足了长续航、高安全固态锂电池的苛刻要求。系列成果已经发表于ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 3694; Electrochim. Acta, 2017, 225, 151; J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 5191; Chem. Mater., 2017, 236, 221; Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 8737; Adv. Sci., 2017, DOI: 10.1002/adv.201700174; J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 11124等学术期刊。

固态电解质与电极间固固界面的离子传导关系到固态锂电池的成败。为有效降低界面阻抗,受“SEI膜”的启发,青岛储能院提出“原位自形成”机制,首先将液态单体分子浸润电极界面,再原位聚合为高分子量的固态电解质。此“原位自形成”体系在有效解决固固界面离子传导的同时,改善锂离子在界面分布从而抑制锂枝晶,成果发表于Adv. Sci., 2017, 4, 1600377; 2017, DOI: 10.1002/manuscript No. advs.201700174。基于此理念,青岛储能院构筑的一体化固态钠电池,可有效降低界面阻抗并拓宽电化学窗口,大大提升固态钠电池的长循环稳定性。与此同时,该“原位自形成”方法进一步延伸至高电压磷酸铁锰锂正极的应用及锂金属负极的原位保护,系列成果发表于Small, 2017, 13, 1601530; J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 11124; Chem. Mater. 2017, 29, 4682。

在固态电池实际应用中,挤压、穿刺等现象不可避免。如何应对随之带来的固固界面失效问题非常必要。青岛储能院巧妙利用热可逆聚合物的温度响应凝胶化过程,构筑了具有“冷却恢复”功能的固态电池体系(图2)。在受到强烈挤压或折叠后,电解质与电极的接触虽然被破坏,电池性能骤降,但可通过简单的低温冷却步骤重塑有效的固固界面,实现电池性能的高效恢复,成果发表于Angew. Chem. Int. Ed. 2017, DOI: 10.1002/anie.201704373。在固态锂电池大容量器件集成和中试方面,青岛储能院已经突破高能量密度固态锂电池的技术瓶颈:成功开发出大容量固态锂电池;国家化学电源检测中心第三方检测能量密度达到300 Wh/kg,循环寿命超过500次;而且他们进一步发展聚合物受热流动会切断短路点保障安全性能,多次穿钉实验表明电池安全性极佳且具有自修复特性(图2)。

2017年3月,青岛储能院开发的“青能-”固态电池随中科院深渊科考队远赴马里亚纳海沟,为“万泉”号着陆器控制系统及CCD传感器提供能源,顺利完成万米全深海示范应用,标志着中科院突破全海深电源技术瓶颈,掌握全海深电源系统的核心技术,这项技术将会为发展“蛟龙号”为代表的深海潜器的高性能长续航电源系统提供技术支撑。相关成果与技术已申请中国发明专利29项,国际PCT专利3项。

以上工作得到国家杰出青年基金、中科院纳米专项、中科院深海电源项目、山东省前瞻性专题基金和青岛储能智库联合基金支持。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/111042.html>