

青岛能源所在高性能锂金属电池电解质领域取得进展

随着电动汽车和移动电子设备的蓬勃发展,对提供动力能源的锂离子电池的能量密度提出了更高的要求。基于插入式原理的锂离子电池的能量密度已接近其上限能量密度,提升空间很小。相比较而言,以锂为负极的锂金属电池在提升能量密度方面有着无可比拟的优势。然而,基于传统液态电解液的锂金属电池存在SEI反复破裂和生成、锂负极体积膨胀、锂枝晶生长、死晶等导致的库仑效率低、电池阻抗增加和安全性问题等诸多挑战,所有这些限制了高性能锂金属电池的快速发展。

近日,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(以下简称“青岛储能院”)为解决锂金属电池存在的上述关键瓶颈问题,以聚合物电解质作为核心突破点,从三个方面系统探索解决方案:(一)大阴离子锂盐对锂负极的保护;(二)构建人工有机/无机复合界面膜(SEI);(三)兼顾耐高电压和锂负极保护的多功能聚合物电解质的开发,系列创新性研究工作对于促进高性能锂金属电池的发展起到了重大的推动和引领作用。

为从锂盐角度解决锂枝晶问题,青岛储能院的研究人员设计并合成了一种新型具有大阴离子结构的全氟叔丁氧基三氟硼酸锂(LiTFPFB),该新型锂盐保留了LiBF₄阴离子的主体结构,一方面可以提高其对铝集流体的稳定性;另一方面大阴离子的存在可以原位形成锂负极保护膜进而提升锂金属电池的电化学性能。研究发现:该锂盐的离子电导率明显高于LiBF₄,且对铝集流体有较好的稳定性,可以在锂金属负极形成一层保护膜来有效抑制锂金属与电解液的进一步反应,进而有效保护锂负极。相关成果作为Back cover文章发表在国际杂志Chem. Sci.上(Chem. Sci., 2018, 9, 3451-3458)。

鉴于金属锂作为负极使用时存在着SEI不稳定、副反应严重进而导致库仑效率低、循环寿命短等不利因素,研究人员从聚合物界面修饰角度出发,设计出人工SEI膜来有效保护金属锂负极(图1a),该SEI膜由聚氰基丙烯酸酯和分散其中的氧化锂衍生物组成(Chem. Mater., 2017, 29, 4682-4689)。研究发现:该有机/无机层的协同作用使得界面处在快速传导锂离子的同时,又能保证SEI不易脱落,同时也显著抑制了发生在界面区域的副反应(Chem. Mater., 2016, 28, 3578-3606),从而赋予金属锂电池优异的界面稳定性和长循环稳定性(Chem. Mater., 2018, 30, 4039-4047)。

为解决高电压(4.45 V)钴酸锂/锂金属电池存在的正极固态电解质界面(CEI)不稳定,在高电位下界面处容易发生电化学氧化副反应,以及大电流大容量时锂负极存在的锂枝晶等问题,青岛储能院在“刚柔并济”聚合物电解质设计理念的指引下(Small, 2018, DOI: 10.1002/smll.201800821; Adv. Sci., 2018, 5, 700503),以细菌纤维素作为刚性骨架支撑材料,制备出聚乙烯基甲醚-马来酸酐多功能聚合物电解质(Energ. Environ. Sci., 2018, 11: 1197-1203)。实验结果表明:该聚合物电解质可以兼具稳定正极界面和保护锂负极的多功能作用,进而协同提升了4.45 V钴酸锂/锂金属电池的长循环稳定性。与此同时,该文详细阐明了聚乙烯基甲醚-马来酸酐聚合物电解质的多功能作用机制(图1b)。由于在高电压钴酸锂/锂金属电池方面的系列工作,研究人员应邀为Chem. Soc. Rev.撰写题为Reviving lithium cobalt oxide-based lithium secondary batteries-toward higher energy density的综述(Chem. Soc. Rev., 2018, DOI:10.1039/C8CS00322J),详细论述了高能量密度钴酸锂电池的相关研究进展、面临挑战以及未来机遇和发展方向。

相关系列研究获得了国家自然科学基金杰出青年科学基金、国家重点研发计划、中科院纳米先导专项、山东省自然科学基金、青岛市储能行业科学研究智库联合基金和青岛能源所“一三五”项目等的大力资助。

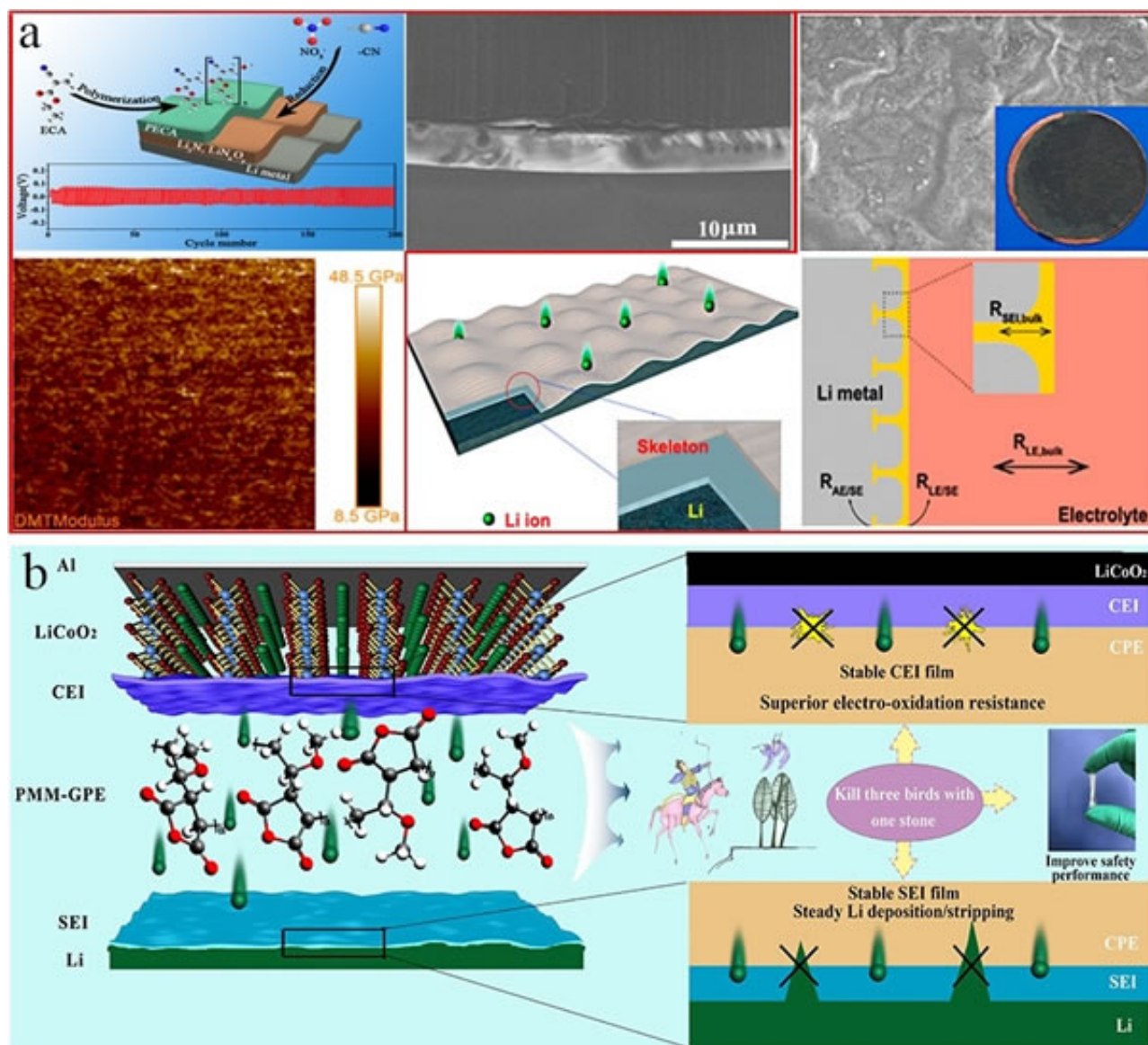


图1 (a) 人工构建有机/无机复合电解质膜 (SEI) 修饰的高性能锂金属负极；(b) 聚乙烯基甲醚-马来酸酐多功能聚合物电解质

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/126244.html>