

300Wh/kg金属锂软包电池200圈长循环实现了！

作者：猪博士

研究背景

金属锂由于其自身较高的比容量（3860mAh/g）和极低的电极电势（-3.040V vs.标准氢电极电势），因此其被认为是目前高能量密度电池中最有前途的负极材料。由于便携式电子设备和电动汽车需求的不断增加，金属锂电池获得人们极大的关注。但是在实际的应用中，金属锂电池中不可控的枝晶生长所带来的安全问题严重的限制了金属锂电池的发展。尽管目前很多研究学者们发表了大量的论文对金属锂作为负极的科学问题进行了详细深入的分析，但是这些电池大多基于纽扣电池，得到的数据与电池的测试条件有很大的关系，离金属锂的实用化还相距较远，研究苛刻条件下（低电解液量，高面载量、高压正极等），金属锂的失效机制，长循环性能，尤其是在软包电池的条件下研究有着重要的意义。

成果简介

近期，美国西北太平洋国家实验室的刘俊和肖婕（共同通讯作者），在Nature Energy期刊上发表题为“High-energy lithium metal pouch cells with limited anode swelling and long stable cycles”的研究性论文。通过施加小而均匀（10 psi）的外部压力，1.0Ah的300Wh kg⁻¹软包电池经历200次循环，依然保持着86%的初始容量和83%的初始能量密度。

研究亮点

- 1.该工作首次给出1.0Ah下300 Wh kg⁻¹高能量密度的金属锂软包电池的长循环数据，为金属锂的实用化迈出了关键的一步。
- 2.本文提出的在电池测试的过程中施加小而均匀的外部压力，为之后研究者们设计和改进测试手段提供了建设性的意见。通过施加外部压力可以有效的改善电极中的活性物质接触从而导致循环寿命的增加。

图文导读

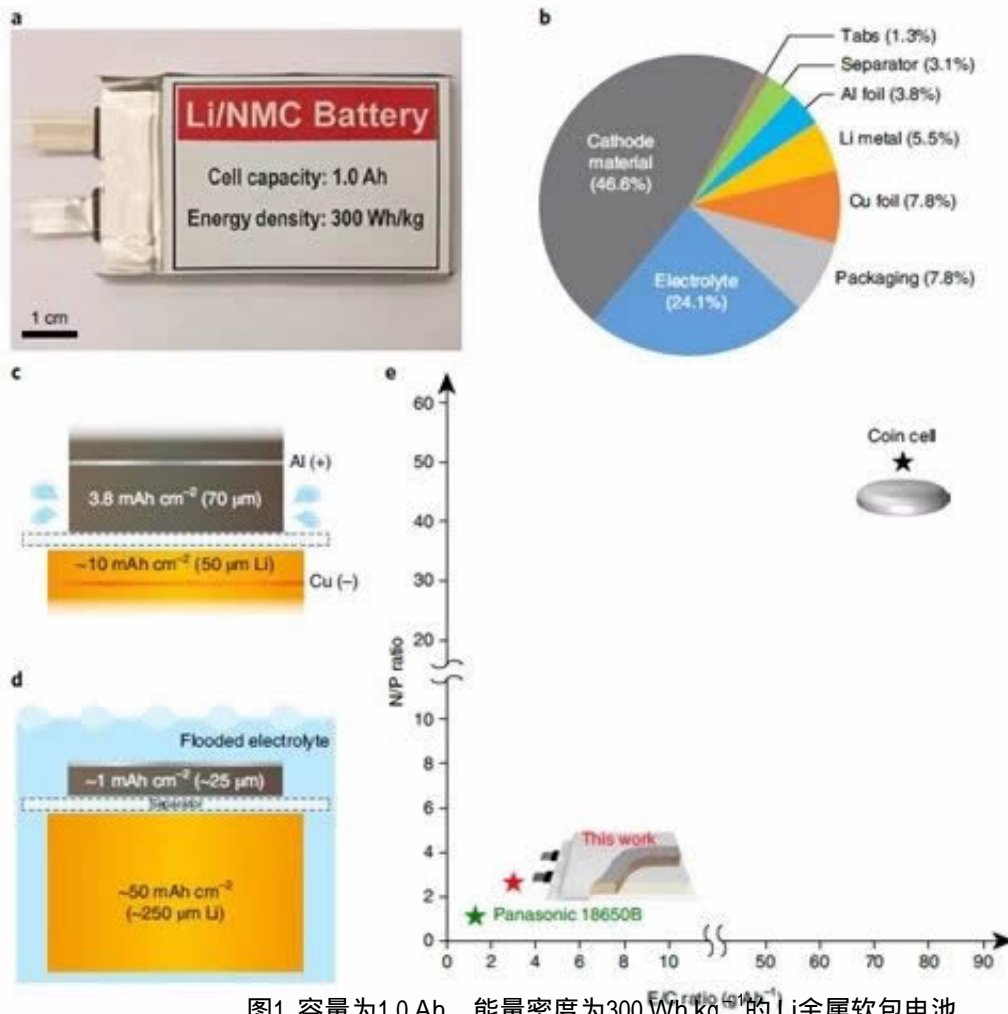


图1. 容量为1.0 Ah，能量密度为300 Wh kg⁻¹的Li金属软包电池。

a) Li金属软包电池与Li金属负极和NMC622正极的照片。

b) 电池中所有成分重量分布的饼状图。本文所讨论的能量密度计算方式总重包括所有活性和非活性成分的重量。

c) 具有高面容量正极(3.8 mAh cm⁻²)、有限Li金属负极(-10 mAh cm⁻²，N/P比2.6)和少量电解质(3.0 g Ah⁻¹)的软包电池一单元示意图。

d) 典型的纽扣电池结构，较低面容量正极(~ 1.0 mAh cm⁻²)，Li大大过量(至少250 μm厚，N/P比值在50左右)，以及大量的电解质(大于75 g Ah⁻¹)。

e) 300 Wh kg⁻¹ Li金属软包电池和文献中常用的纽扣电池的E/C和N/P比值的比较图。

Table 1 | Cell parameters of the Li||NMC622 pouch cell for 300 Wh kg⁻¹ at the 1.0 Ah level

	Parameter	Value
NMC622 cathode	Discharge capacity	185 mAh g ⁻¹
	Active material loading	96%
	Area weight (each side)	21.4 mg cm ⁻²
	Area capacity (each side)	3.8 mAh cm ⁻²
	Electrode density	3.0 g cm ⁻³
	Electrode thickness (each side)	70 μm
	Number of layers	7
Al foil	Thickness	12 μm
Li anode	Specific capacity	3,860 mAh g ⁻¹
	Li thickness (each side)	50 μm
	Area capacity (each side)	9.8 mAh cm ⁻²
	N/P ratio	2.6
Cu foil	Thickness	8 μm
Electrolyte	E/C ratio	3.0 g Ah ⁻¹
Separator	Thickness	20 μm
Package foil	Thickness	115 μm
Cell	Average voltage	3.7 V
	Capacity	≥1.0 Ah
	Cell energy	>300 Wh kg ⁻¹

 表1. 容量为1.0 Ah，能量密度为300 Wh kg⁻¹的Li金属软包电池的参数。

要点解读：表1和图1主要给出300 Wh kg⁻¹

软包电池的主要参数以及能量密度的计算方法，通过给出软包和纽扣的电池的参数使人们建立起来软包和纽扣之间的巨大差距。两种电池类型中使用的电池参数差异很大，这也就导致了研究和实用电池之间不一致的结果。

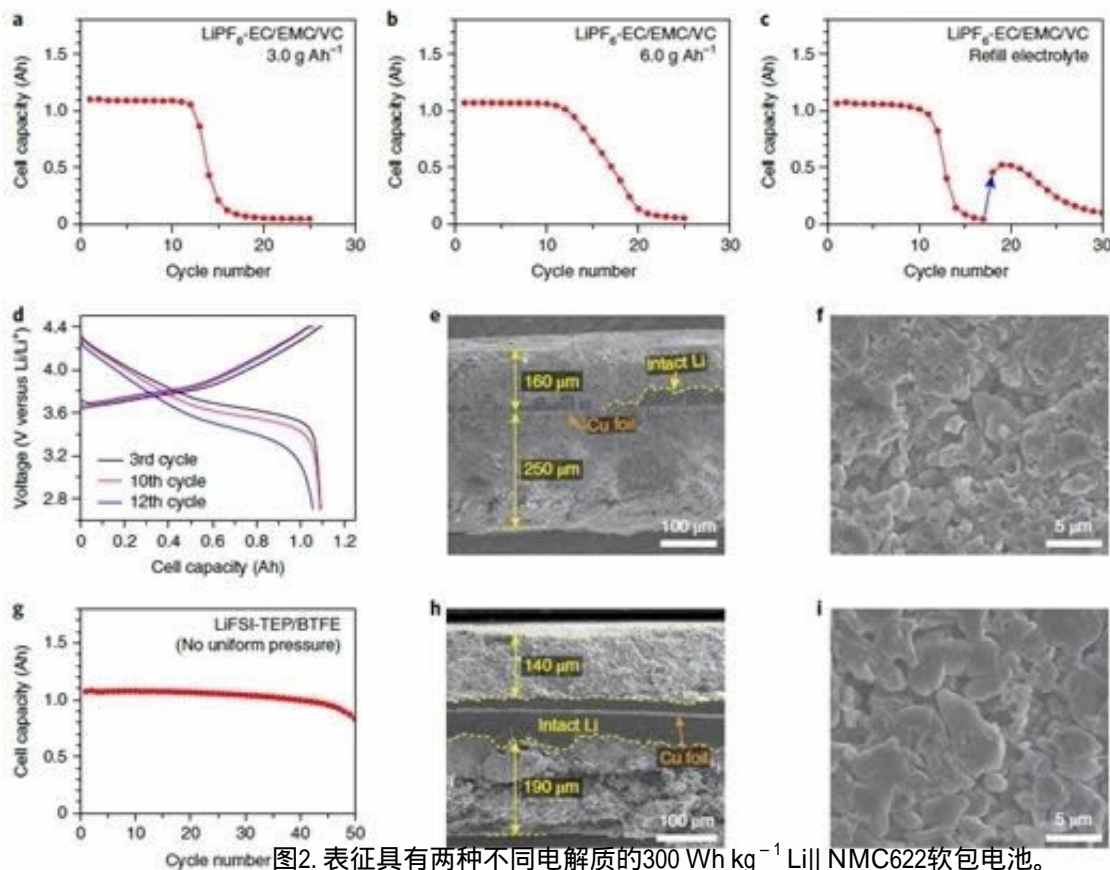


图2. 表征具有两种不同电解质的300 Wh kg⁻¹ Li|| NMC622软包电池。

- a) 电池的循环性能C/10充电和C/3放电的常规碳酸盐电解质，其中E/C比为3.0 g Ah⁻¹。
- b) 加入两倍电解质质量的电池（6.0 g Ah⁻¹），其他电池参数保持不变。
- c) 失效的Li|| NMC622软包电池，然后将相同量的新电解质重新注入软包电池的循环容量（蓝色箭头）。
- d) a中电池的电压曲线。
- e) a中电池循环后Li金属负极横截面的SEM图像。
- f) a中电池循环后Li金属负极顶部的SEM图像。
- g) 在C/10充电和C/3放电条件下，在没有均匀压力的情况下采用局部高盐电解质电池的循环性能。
- h) g中电池循环Li金属负极的横截面SEM图像。
- i) g中电池循环Li金属负极的顶部的SEM图像。

要点解读：本图主要给出常规电解液以及局部高盐电解液下电池的循环性能，充放电曲线以及电池循环后极片的体积变化，说明在常规手段下很难实现金属锂电池的长循环。失效后，电池显示出显著的体积膨胀和较小的Li沉积颗粒，文中还指出了金属锂电池在长循环中面临的困难和挑战。

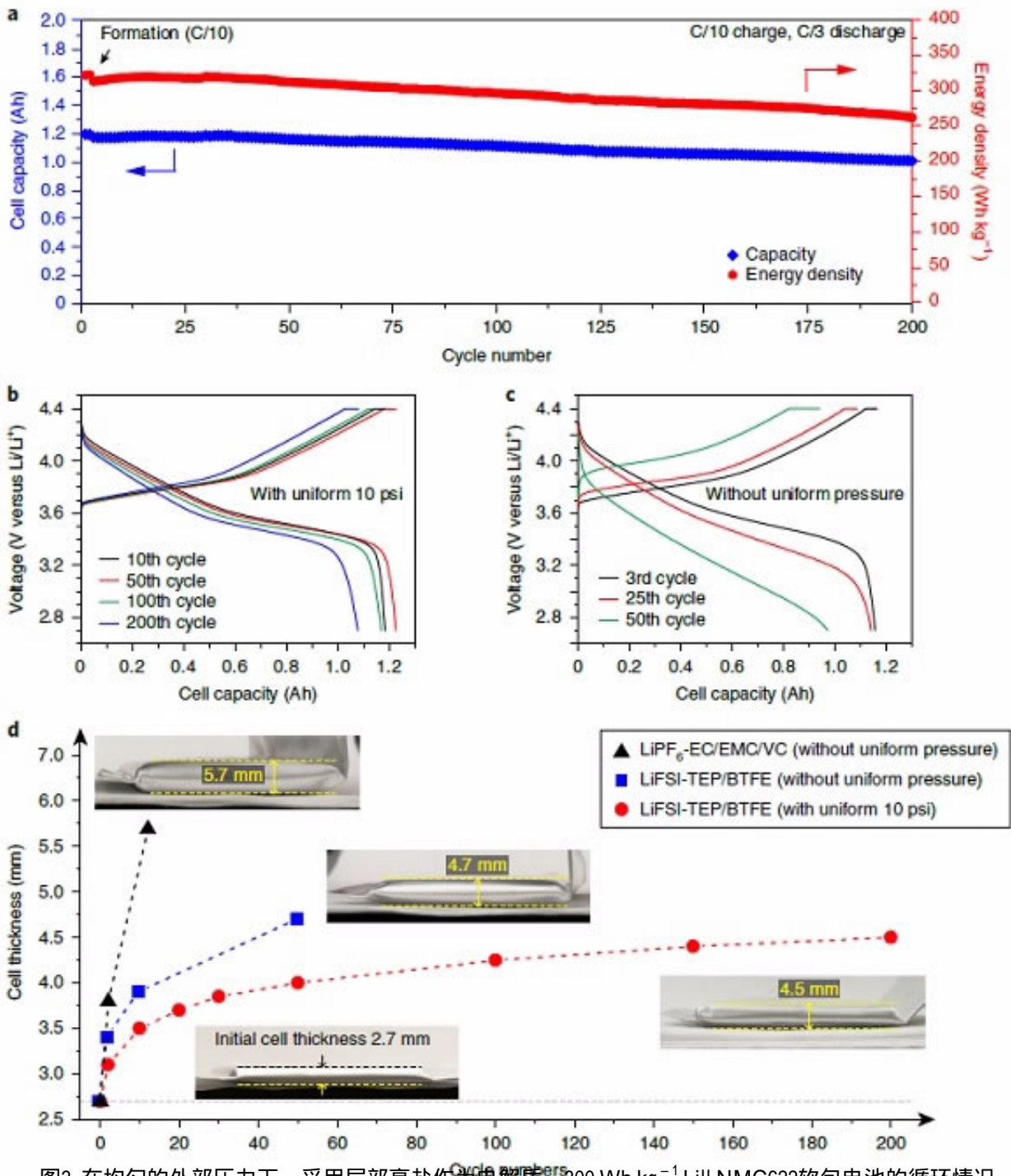


图3. 在均匀的外部压力下，采用局部高盐作为电解质，300 Wh kg⁻¹ Li|| NMC622软包电池的循环情况。

a) 300 Wh kg⁻¹ Li|| NMC622软包电池的循环性能。

在测试过程中，电池采用局部高盐电解质和均匀的外部压力10 psi。电池在C/10下循环进行初始形成循环，然后以C/10充电并以C/3放电（1C = 3.8 mA cm⁻²），电池测试的温度条件是在25 。

b) 第10, 50, 100和200次循环对应的充放电曲线。

c) 没有施加均匀压力软包电池的充放电曲线，仅包含50个循环（如图2g中所示）。

d) Li|| NMC622软包电池在不同条件下的膨胀对比，其中电池具有相同的初始厚度。

黑色数据点代表采用常规电解质的Li|| NMC622电池，无外部压力，电池厚度经过12个稳定循环后，显著从2.7mm增加至5.7mm（膨胀111%）（如图2a所示）。蓝色数据点代表另一个在没有均匀压力的情况下使用局部高盐电解质的软包电池，电池厚度从2.7mm增加到4.7mm（膨胀74%）50个循环（如图2d所示）。红色数据点代表采用局部高盐电解质和均匀外部压力的性能最优的电池。电池的膨胀得到有效控制，在最初的50个循环中膨胀48%（从2.7 mm到4.0 mm），在接下来的150个循环中达到19%（在第200个循环达到4.5mm）。

要点解读：本图表现出加压测试带来极大的优异性能，使得金属锂电池在局部高盐电解液条件下从50圈增加到200圈，同时在加压的条件下电池的体积膨胀有明显的改善，电池体积的膨胀率从111%下降到67%（200圈的膨胀加和）。这说明加压测试是延长金属锂循环寿命的一个很有效的手段，这也是本文最具特色的要点。

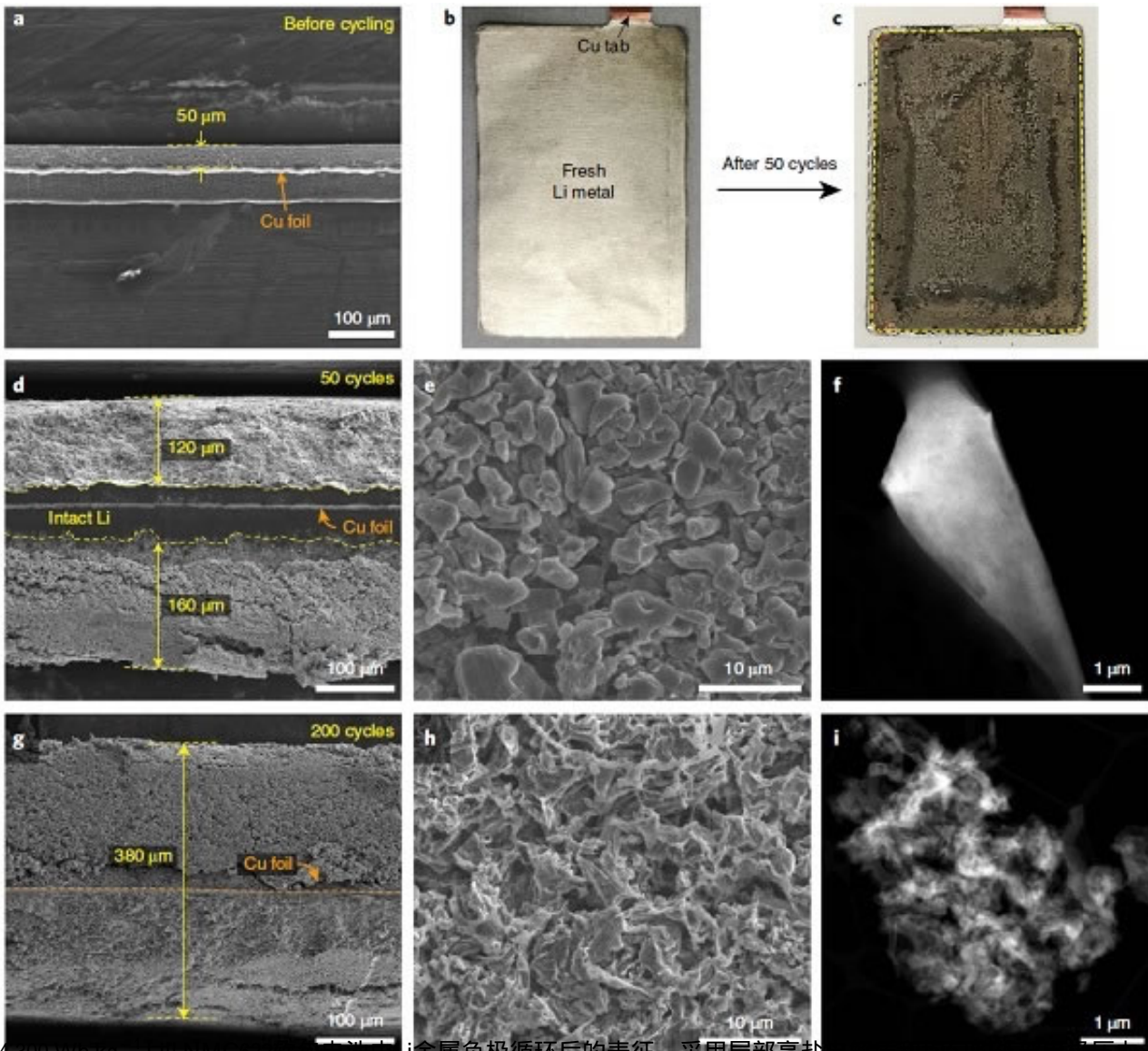


图4.300 Wh/kg Li||NMC622软包电池中Li金属负极循环后的表征，采用局部高盐电解质和均匀的外部电极压力。

- a) Li金属负极的横截面的SEM图像，其由Cu集流体（8 μm厚）两侧的50 μm厚的Li片组成。
- b) 在循环前Li片的照片。
- c) 50个循环之后的Li片的照片。
- d) 50个循环后的Li金属的横截面的SEM图像

- e) 50个循环后的Li金属的顶部的SEM图像。
- f) 在50个循环后形成的单个Li颗粒的STEM图像（由SEI覆盖）。
- g) 200次循环后Li金属负极的横截面的SEM图像。
- h) 200次循环后Li金属负极的顶部的SEM图像。
- i) 200次循环后，高度多孔的海绵状Li与形成的SEI层缠结在一起的STEM图像。

要点解读：本图主要表征了加压和不加压情况下，金属锂负极经过50圈和200圈循环之后表面和截面的变化，采用加压条件，可以提高锂金属沉积颗粒之间的接触，使电子通路更加通畅，这样可以使得金属锂可以完全脱除，金属锂可以充分加以利用，这些都可以通过SEM的表征反映出来。

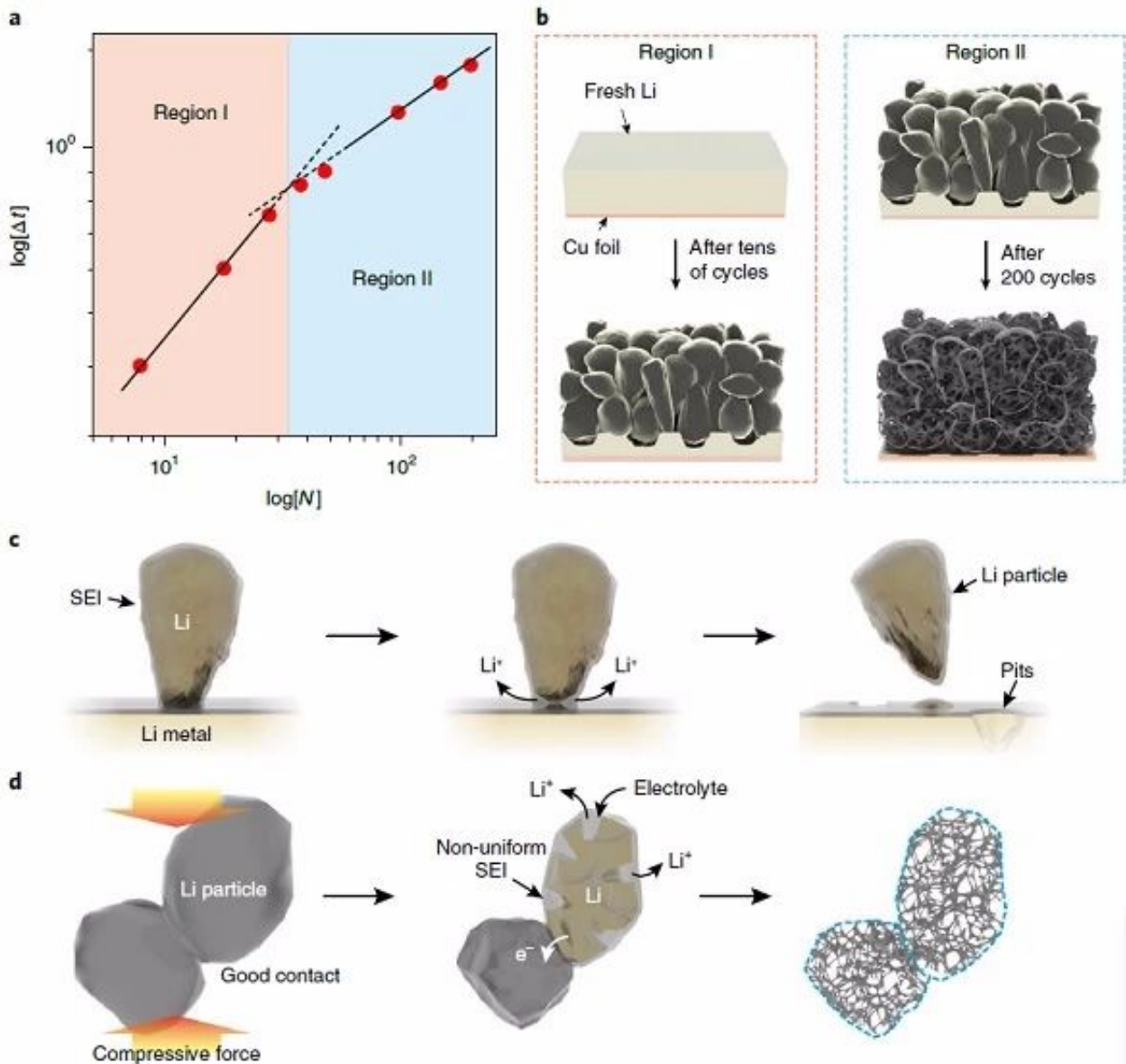


图5.高比能Li金属软包电池中Li金属负极的结构演变。

a) 将软包电池的膨胀程度和循环圈数作图，使用对数坐标。N和 t是两个成线性比例的参数，但是在图中却表示出不同的斜率。这说明Li金属的结构演变有两个不同区域。在区域I，最初的50个循环期间表现出快速的电池膨胀率；而区域II表现出在随后的循环中，电池具有相对缓慢的膨胀率。

b) 在两个不同区域下，300 Wh kg⁻¹软包电池中的Li金属负极结构演变的方案。

c) Li负极转变为由SEI成分混合的较大Li颗粒。

d) 电化学作用下，Li颗粒内部继续发生反应。

要点解读：本图主要提出了加压测试条件下的电池出现的两个阶段，阶段I在最初的50个循环期间表现出快速的电池膨胀率；而在阶段II，电池具有相对缓慢的膨胀率。在阶段I，扁平Li片转变为由SEI成分缠结的大Li颗粒，这导致负极快速体积膨胀，因此电池快速增厚。在阶段II中，外部压力有助于Li金属负极保持各个Li颗粒之间良好接触，确保离子和电子的连通，并驱动少量的电解质润湿新形成的Li表面，因此电化学Li颗粒内部继续发生反应。固体Li颗粒发展成高度多孔的结构，在该阶段期间有效地减少了膨胀，保持了Li颗粒的外部形状和整体形态。

总结展望

本文提出的高能量密度1.0 Ah 300 Wh kg⁻¹的Li金属软包电池可以实现200圈的稳定循环。使用Li金属负极，实现超过200次循环需要优异电解质和均匀的外部压力。本文发现电池膨胀是实际中的高能量软包电池稳定循环的一个重要挑战。在循环期间Li负极结构演变存在两个不同阶段，并且发现电池膨胀主要来自初始阶段。这项工作为从实验室中的电池研究到商业化电池技术的转变提供了一个重要平台，但是本文也只是初步的尝试，未来还需要更多新的策略来解决初始膨胀等一系列问题。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/139886.html>