

中国科大仿硅藻土多级结构研制高性能固态锂电池复合负极

锂金属由于其高比容量和低的氧化还原电位是未来新型高比能电池的理想负极材料。然而, 锂金属电池的商业化一直受限于安全性和有限的循环寿命。使用新型不易燃的固态电解质替换传统易燃的有机电解液可以显著降低锂金属电池起火和爆炸的风险。但由于固态电解质和电极材料之间有限的固固界面接触, 使得固态锂金属电池的电化学性能受限, 满足不了实际应用的需求。从固态锂金属电池的负极方面考虑, 固态多级结构锂金属复合负极的构筑需采用一种理想的框架材料。该框架材料应具有以下特点: 1) 来源丰富且成本低廉; 2) 对锂金属有很强的亲和性; 3) 丰富的孔道结构以容纳锂金属。因此, 在电极内部采用多级结构设计增强界面接触是提升固态锂金属电池性能的有效途径。

最近, 中国科学技术大学姚宏斌课题组和俞书宏团队受硅藻土具有的多级结构特征的启发, 以天然硅藻土为模板成功制备了结构稳固、无枝晶生长的多级结构锂金属固态复合负极, 基于该锂金属复合负极构筑的固态锂金属电池表现出优异的电化学性能。该工作于6月6日以《硅藻土衍生的多级复合负极用于高性能全固态锂金属电池》为题发表于《自然-通讯》(Nature Communications 2019, 10, 2482)。论文的第一作者是博士后周飞。

研究人员首先通过镁热还原法将天然的硅藻土转化为具有多级孔道结构的硅框架。随后, 将该多级结构硅框架与熔融态的锂金属混合并充分搅拌反应制得锂-硅复合粉体。然后, 采用聚环氧乙烷基聚合物固态电解质(PEO-SPE)对锂-硅粉体进行表面修饰。最后, 通过冷压工艺将上述粉体在模具中压制成具有多级结构的复合锂金属负极(PEO-DLSL)(图1a)。在PEO-DLSL中, 锂金属是嵌在PEO-SPE修饰的 $\text{Li}_4.4\text{Si}$ 框架的孔道结构之中, 从而提升了其与电解质的接触面积, 有利于得到更均匀的锂离子流, 保持了电极结构的完整性。从而使得在较高电流密度下($>0.5\text{ mA cm}^{-2}$), 多级结构锂金属复合负极能够实现锂金属的均匀沉积和脱出, 有效抑制了锂枝晶的生长(图1b)。而对于传统的平板锂箔而言, 在同样的条件下, 锂枝晶很容易生长并引起电池短路(图1c)。

以PEO-SPE作为固态电解质, PEO-DLSL对称电池在锂脱出/沉积测试中可稳定性循环超过1000小时不短路, 同时极化电压可以保持在100毫伏以下。而传统的锂箔负极表现出很高的极化电压(200毫伏以上)并且在循环50圈后就发生了短路(图2a)。研究人员进一步考察了PEO-DLSL在全固态锂金属电池(PEO-SPE为固态电解质, 磷酸铁锂为正极)中的性能, 如图2b所示, 基于PEO-DLSL的固态锂金属电池表现出非常好的循环稳定性(0.5C倍率下可循环500圈, 容量衰减速率为0.04%/每圈), 而采用平板锂箔的固态锂金属电池在循环75圈后即发生了短路(图2a)。

综上, 基于硅藻土多级孔道结构模板, 研究人员成功构筑了多级结构锂金属复合负极, 在全固态锂金属电池应用中表现了突出的电化学性能。这项研究是天然多级结构模板在制备高性能固态锂金属复合负极方面新的尝试, 将为高比能/高安全储能器件的研制提供新的结构设计思路。

该项研究受到国家自然科学基金委创新研究群体、国家自然科学基金重点项目、中科院前沿科学重点研究项目、中科院纳米科学卓越创新中心、苏州纳米科技协同创新中心等的资助。

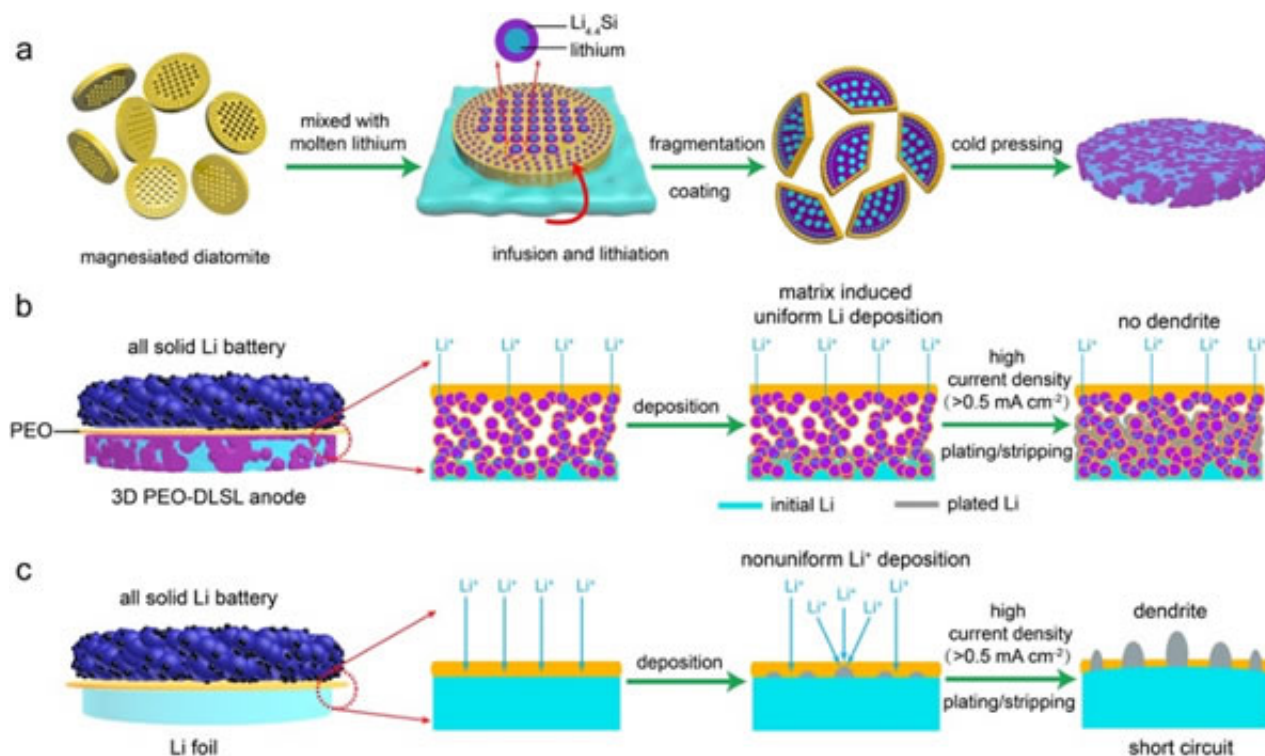


图1: (a) 硅藻土模板衍生的多级结构固态锂金属复合负极的制备过程示意图。(b) 多级结构固态锂金属复合负极的锂沉积/脱出示意图。(c) 平板锂箔负极的锂沉积/脱出示意图。

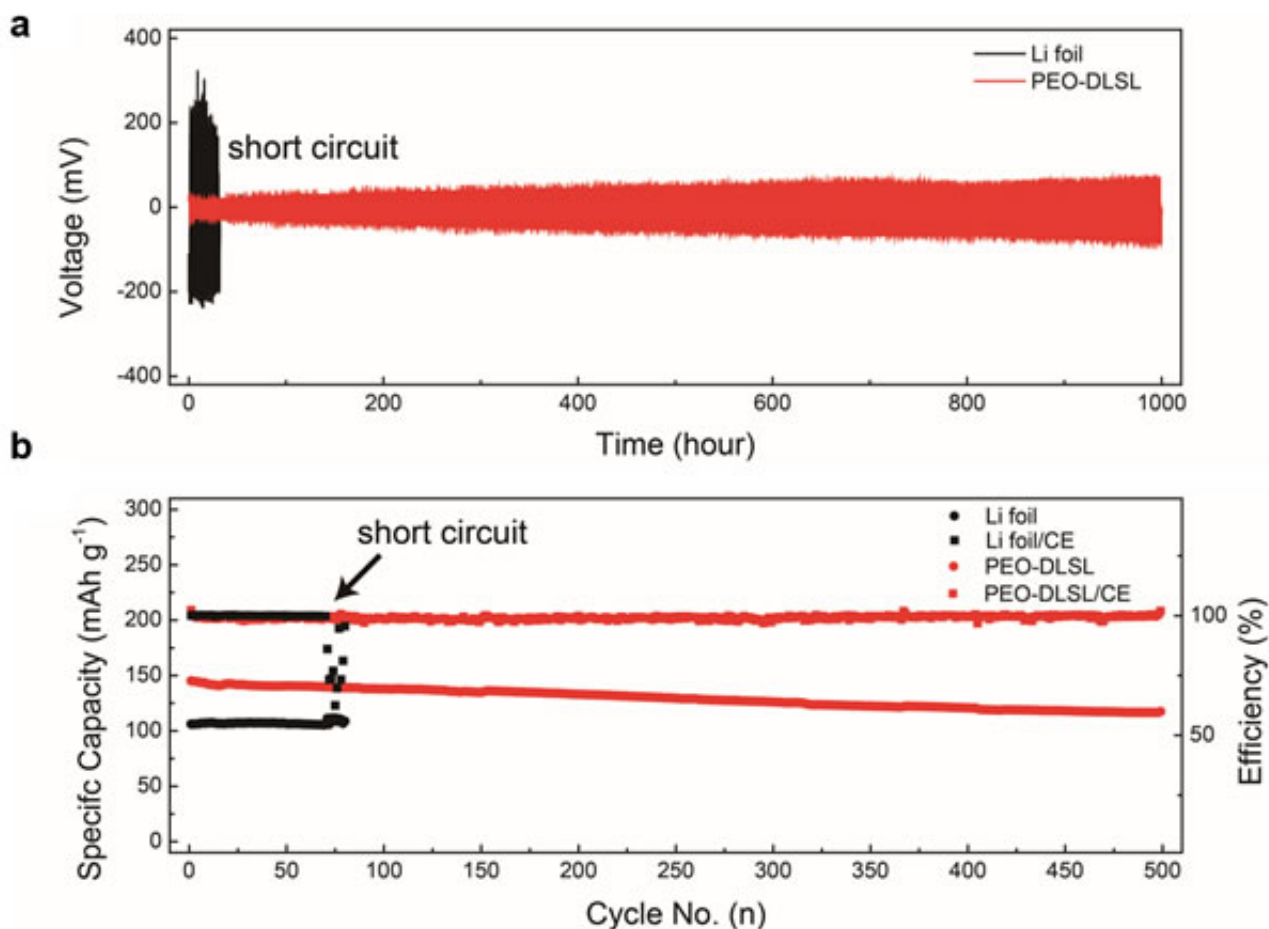


图2：（a）多级结构锂金属复合负极与平板锂箔的对称电池循环性能对比。（b）多级结构锂金属复合负极与平板锂箔的全固态锂金属电池循环性能对比。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/140596.html>