

## 怎样才能让你的电池不怕酷暑和严寒？

### 成果简介

近期，青岛大学张慧副教授与中国科学院青岛生物能源与生物过程研究所张建军副研究员、崔光磊研究员在Journal of The Electrochemical Society上发表工作。文章主要报道了一种拓宽LiCoO<sub>2</sub>/Li金属电池使用温度范围的凝胶聚合物电解质（PBM-GPE），使用这种聚合物电解质的LiCoO<sub>2</sub>/Li金属电池能够显著改善电池在80℃至-20℃下的长时间循环稳定性。此外，这种聚合物电解质可以有效抑制锂枝晶的产生和LiCoO<sub>2</sub>中Co离子的溶解。

注：张建军副研究员的第二通讯单位为中国科学院大学。

### 研究背景

目前，液体电解质的锂金属电池无法保证在各种环境下都能够稳定且安全的运行。随着智能移动设备的不断发展，对电池提出了更多的要求：锂电池不仅应该能够承受宽温度循环（-20℃-55℃），还要具有很高的安全性。然而，高温和低温都会对锂电池的寿命产生负面影响。一方面，当温度低于-20℃时，液体电解质会冻结，最终导致电池性能下降。在高温情况下，高温会加速电极与电解质之间的一系列副反应，副产物会引起电极的剧烈腐蚀和界面相的强化，加速电池容量的衰减。因此，迫切需要开发即使在恶劣温度下也能正常安全地工作的高性能锂金属电池。

### 研究现状

虽然一些液态电解质电池能够在宽温度范围下工作，但是液态电解质的劣势仍未解决。在极端条件下工作时，电解液还是会存在泄漏的可能，有较大的安全隐患；而基于固体聚合物电解质（PEO）的锂金属电池可以在高温下能够避免安全隐患，但是目前的电解质在25℃下的离子电导率还很低。现如今，凝胶电解质结合了液体电解质（相对高的离子电导率）和固体聚合物电解质（高安全性）的优点成为目前的研究热点。本文就是基于这个发展趋势，制备了一种凝胶聚合物电解质（PBM-GPE），该电解质拓宽了LiCoO<sub>2</sub>/Li工作温度范围，并且具有很高的安全性。

### 图文导读

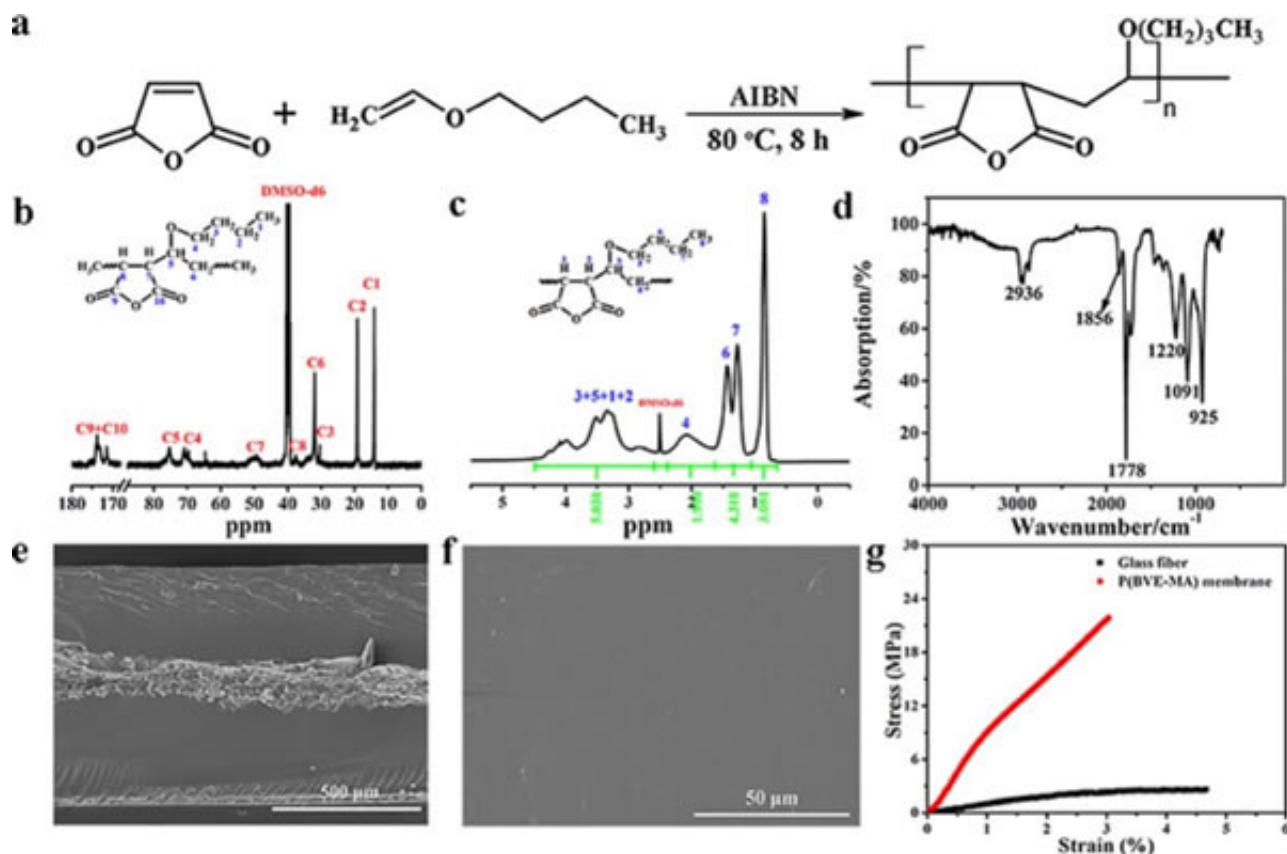


图1 PBVE-MA的化学结构，形态和机械强度（将PBVE-MA浸泡在1MLiODFB/PC电解液中就制备成了PBM-GPE电解质）

PBVE-MA的合成如图1a所示，图1b、1c、1d所采用的表征手段是为了证明PBVE-MA已经成功制备并获得。PBVE-MA膜的横截面SEM图如图1e-f所示，可以很容易的观察到PBVE-MA膜是三层结构，顶层和底层是PBVE-MA，内层是纤维素骨架，膜表面是平整均匀的。在拉伸测试中（图1g），PBVE-MA膜的拉伸强度高达23MPa，远高于玻璃纤维薄膜的拉伸强度（3MPa）。

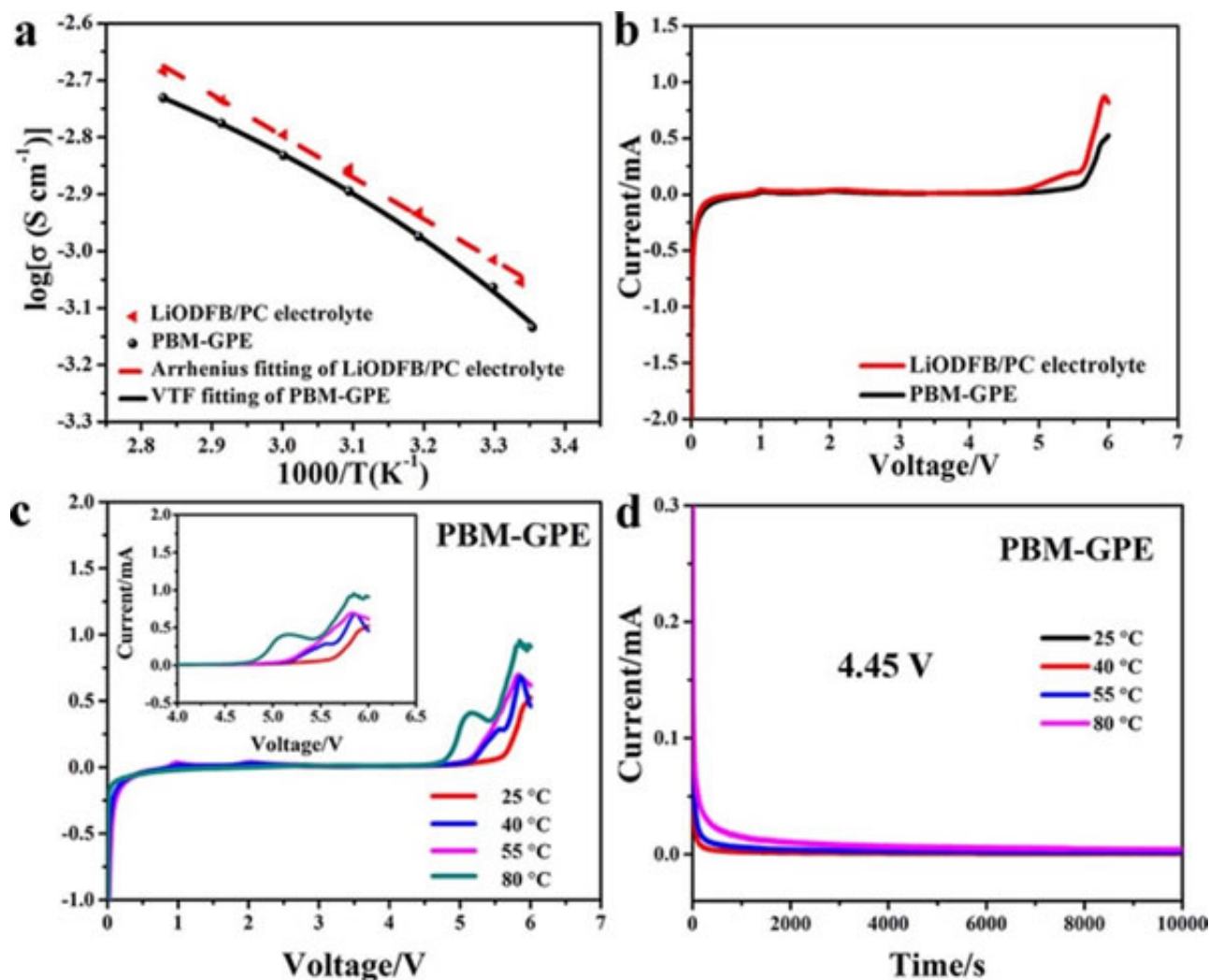


图2LiODFB/PC电解质与PBM-GPE的 (a) 离子电导率 (b) 线性扫描伏安法比较。PBM-GPE (c) 在不同温度 (25 , 40 , 55 和80 ) 下的线性扫描伏安法比较。 (d) PBM-GPE在4.45V下的电化学稳定性。

作者研究了LiODFB/PC电解质和PBM-GPE的离子电导率 (图2a)。其中, PBM-GPE的离子电导率在25 时略低于LiODFB/PC电解质。此外, PBM-GPE在25 时, 电压范围比LiODFB/PC电解质宽 (图2b)。同时, PBM-GPE的电化学窗口即使在80 也仍然达到4.6V (图2c)。表明PBM-GPE具有优异的电化学稳定性。

此外, PBM-GPE的恒电位氧化测试采用锂/不锈钢电池在不同温度下进行 (图2d), 结果表明即使在高温 ( $\geq 55$  ) 下PBM-GPE仍保持稳定在4.45V, 这将使PBM-GPE成为非常适合用于4.45V级锂金属电池的聚合物电解质。

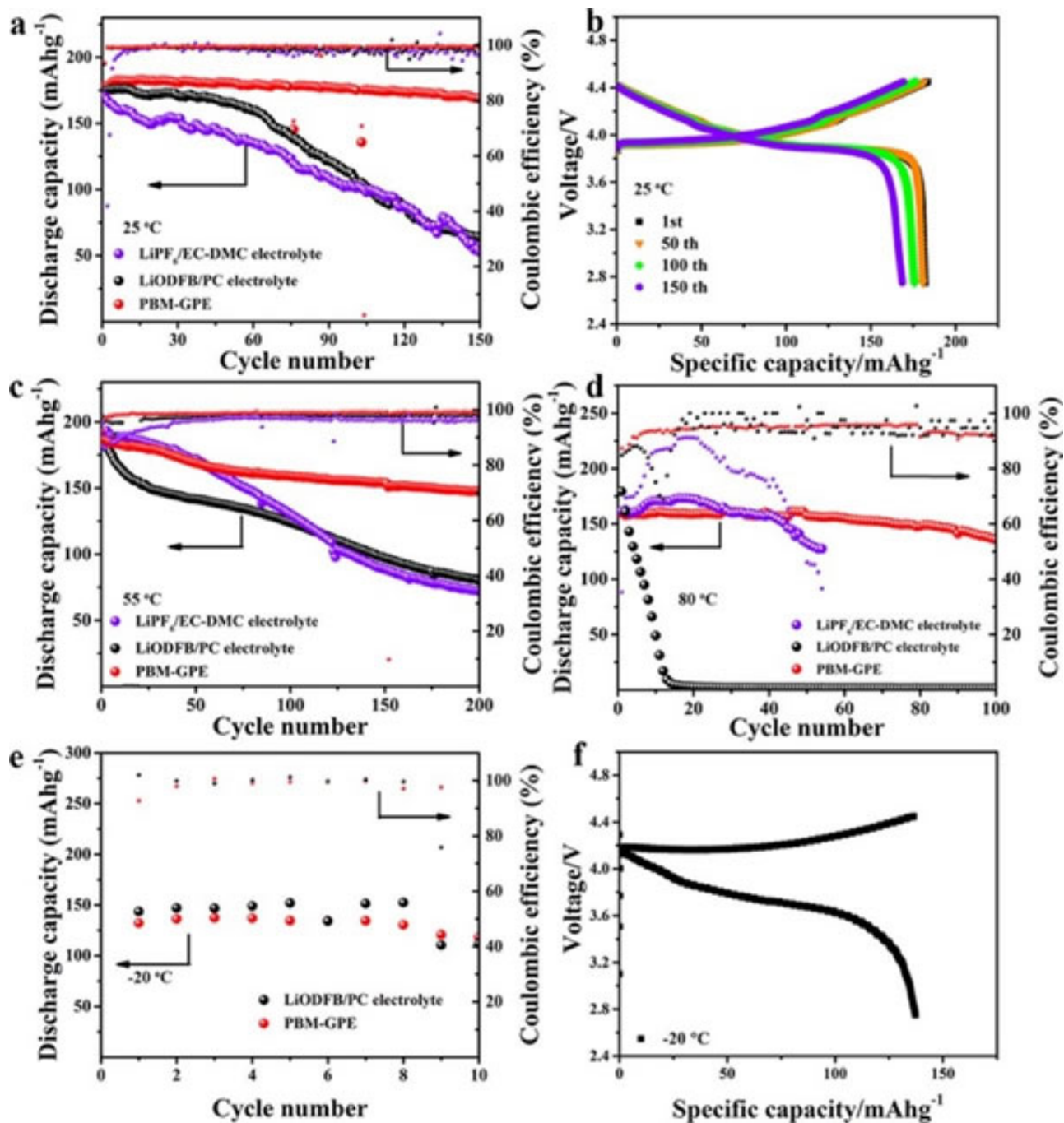


图3 (a) 在25 °C下使用不同电解质的电池循环性能 (1C)。(b) 在25 °C下使用PBM-GPE的电池充放电曲线。在 (c) 55 °C和 (d) 80 °C下使用不同电解质的电池循环性能 (1C)。(e) 在-20 °C下使用不同电解质的电池循环性能 (0.1 C)。(f) 在-20 °C下使用PBM-GPE的电池充放电曲线。

作者测试了在不同温度下采用这几种电解质的4.45V级LiCoO<sub>2</sub>/Li金属电池的长期循环稳定性和充放电曲线。实验结果显示，不同温度下采用PBM-GPE的LiCoO<sub>2</sub>/Li金属电池的循环稳定性都要高于其它传统的商用电解质 (图3a-f)。这些优异的测试结果可能是由电极和电解质之间的有效界面层 (CEI和SEI) 引起的。

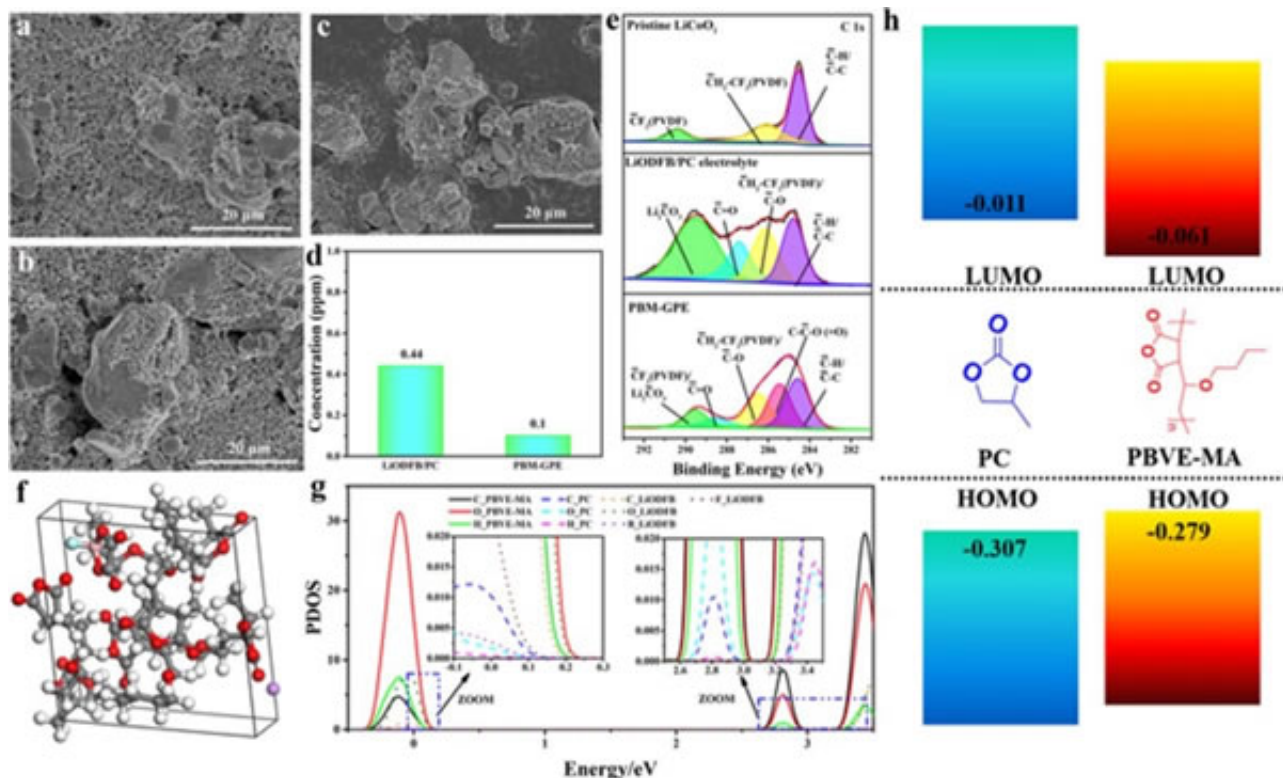


图4 (a) 原始LiCoO<sub>2</sub>正极SEM图。(b) 采用LiODFB/PC电解质与 (c) 采用PBM-GPE循环200次后的LiCoO<sub>2</sub>正极SEM图。不同电解质的电池循环后的LiCoO<sub>2</sub>正极中Co离子溶解浓度的 (d) ICP-OES结果和 (e) XPS光谱分析。(f-h) DFT-MD模拟。

作者观察了原始形态 (图4a) 和循环后的LiCoO<sub>2</sub>正极形态 (图4b-c)。与原始LiCoO<sub>2</sub>正极相比, 在使用LiODFB/PC电解质的循环LiCoO<sub>2</sub>正极上未检测到明显差异。相反, 很清楚地观察到使用PBM-GPE的电池在循环后的LiCoO<sub>2</sub>正极表面上覆盖了优异和均匀的涂层 (图4c-d)。这样得到的涂层可以抑制电解质在高电压下的电化学氧化和副反应的产生, 并且能够有效防止Co离子溶解行为。作者采用XPS分析证明了PBVE-MA参与了在LiCoO<sub>2</sub>正极上形成CEI膜。此外, DFT-MD模拟结果再次证明, PBVE-MA参与产生的固体界面膜对提高电池的循环性能起到了至关重要的作用。

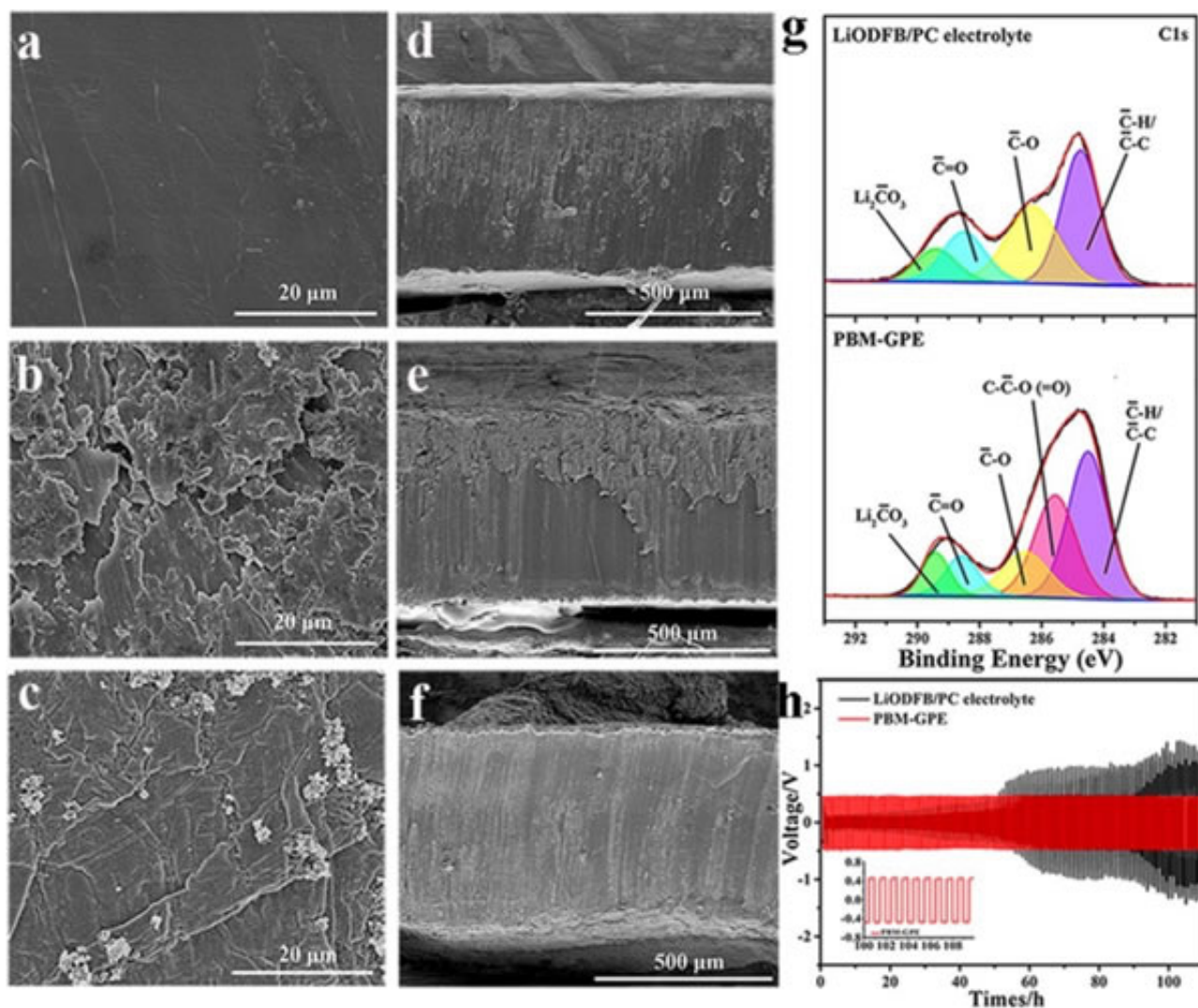


图5 (a, d) 原始Li金属 (b, e) 使用LiODFB/PC电解质的电池循环后的Li金属负极与 (c, f) 使用PBM-GPE 的电池循环后的Li金属负极的SEM俯视图和截面图。使用不同电解质的 (g) 电池循环后的Li金属负极的XPS光谱分析与 (h) 对称Li/Li电池的锂电镀/剥离实验。

当使用LiODFB/PC电解质的电池在55  $^{\circ}\text{C}$  下循环200次循环时，与原始Li相比（图5a-d）Li负极表面存在严重的腐蚀（图5b-e）。相比之下，在200次循环后使用PBM-GPE的LiCoO<sub>2</sub>/Li金属电池中的Li金属保持光滑的表面而没有明显的枝晶和锂金属粉尘（图5c-f）。结果可能主要归因于在Li电镀和剥离过程中由PBM-GPE形成的稳定的SEI膜，因此抑制了锂枝晶的生长。随后，XPS结果和长时锂电镀/剥离实验也充分证明PBVE-MA参与了Li金属的SEI生成，可有效抑制锂枝晶的生长（图5g-h）。

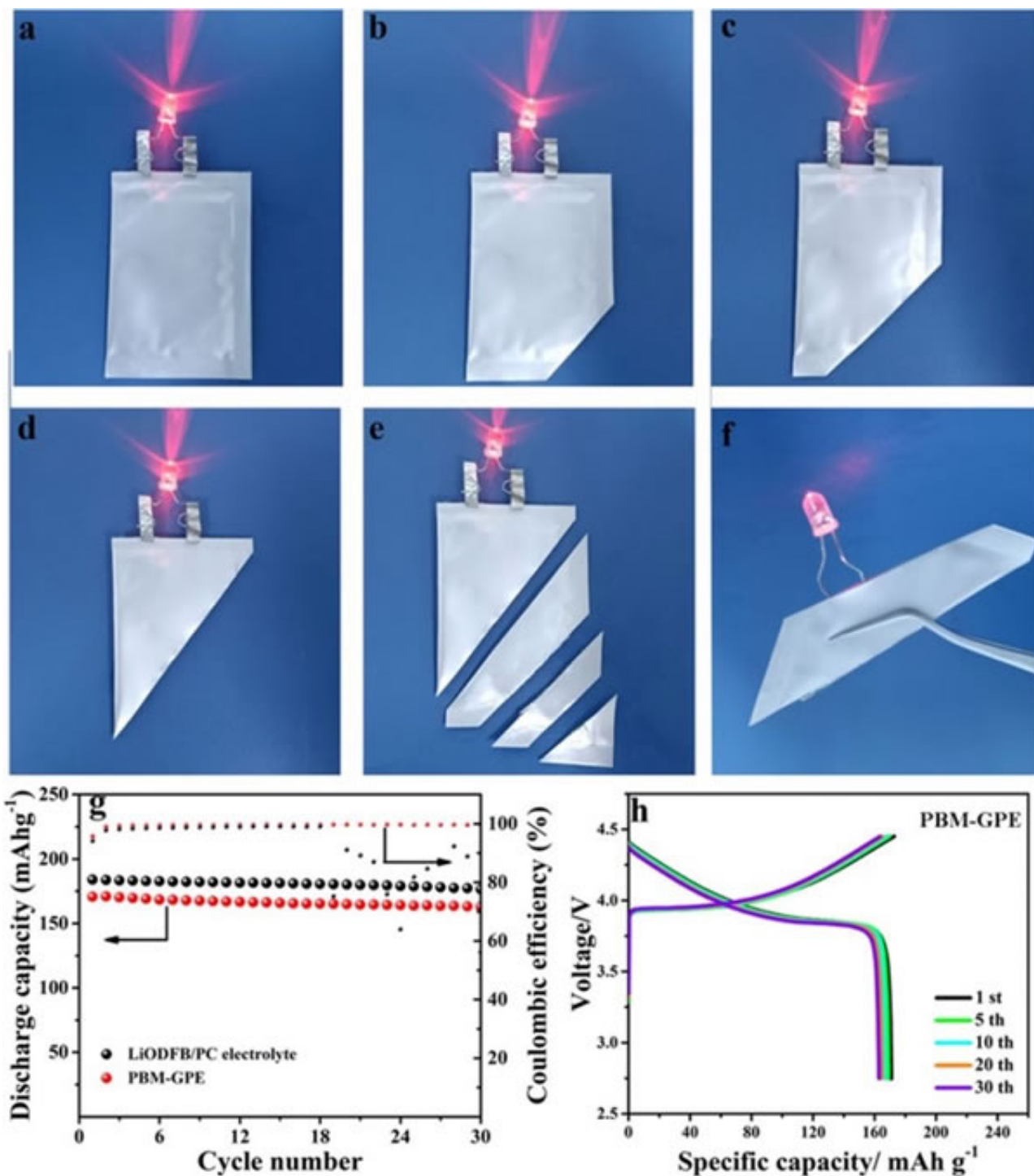


图6使用PBM-GPE的LiCoO<sub>2</sub>/Li聚合物软包电池供电的红色LED的照片：(a) 正常状态，(b-d) 切角，(f) 电池裁剪掉的部分。(g) 使用不同电解质在55℃、高LiCoO<sub>2</sub>负载量10mg/cm<sup>2</sup>下电池的循环性能(0.2C)。(h) PBM-GPE电池相应充电-放电曲线(0.2C)。

为了进一步评估PBM-GPE对锂金属电池安全性问题的影响，组装了使用PBM-GPE的4.45V级LiCoO<sub>2</sub>/Li聚合物软包电池(图6a-f)。即使切掉该软包电池的一角，红色LED仍保持点亮，这意味着这种PBM-GPE具有优异的抗泄漏特性。此外，作者比较了使用LiODFB电解质和PBM-GPE，在高LiCoO<sub>2</sub>负载量时电池的长期循环稳定性。可以看到，基于PBM-GPE的电池在高LiCoO<sub>2</sub>负载量下具有出色的长期循环性能和高库仑效率(图6g-h)。

#### 小结

作者设计并合成了PBVE-MA，然后将其用于高安全和宽温度范围的4.45V级LiCoO<sub>2</sub>/Li金属电池。该聚合物电解质可

以有效地防止Co离子的溶解，并且在长期充电-电过程中成功地抑制锂枝晶的连续产生。因此，这种聚合物电解质显著改善了4.45V级LiCoO<sub>2</sub>/Li金属电池的长期循环稳定性，该电池由于具有抗泄漏特性，即使经过切割测试，使用PBM-GPE的4.45V级LiCoO<sub>2</sub>/Li软包电池仍然成功地为红色LED供电，这表明PBM-GPE绝对是一种非常有前途的凝胶聚合物电解质。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/142472.html>