

物理所在聚合物固态钠电池研究中取得进展

固态电池是发展下一代高安全、高能量密度电池的关键技术。在发展固态电池的技术路线中, 聚合物电解质由于具有良好的柔韧性, 有利于在电极与电解质之间形成良好的界面接触, 能够承受电极材料在充放电过程中的体积形变, 且质量轻、易于加工, 适合大规模生产, 受到学术界研究人员的广泛关注。聚合物固体电解质 (SPE) 传统制备工艺流程通常是溶液溶解浇筑-自然风干成膜-真空高温烘干去溶剂。然而由于真空高温烘干为单纯物理方法很难将SPE膜中残余的溶剂分子100%去除 (图1a), 残留的液体会导致电池在随后的循环过程中发生溶剂分子分解以及在界面处与电极发生副反应, 从而导致界面阻抗增大、极化增大、循环寿命和库伦效率低等一系列问题。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心清洁能源实验室E01组博士刘丽露和戚兴国, 在研究员胡勇胜和副研究员索鏊敏的指导下, 提出一种通过化学反应原位去除SPE中残余自由溶剂分子的方法。该方法关键在于通过调控选取合适溶剂、盐以及添加剂组合, 在溶剂去除过程中巧妙设计盐-溶剂分子-添加剂两步化学反应过程, 实现将残留的溶剂最终转化为一种稳定添加剂表面包覆层 (图1b), 进而达到彻底去除残余溶剂的目的。采用去离子水和NaFSI分别作为溶剂和盐, 聚合物选择可溶于水的PEO。NaFSI结构上的S-F键不稳定, 遇水会发生微弱的水解产生HF, 进一步添加纳米 Al_2O_3 颗粒将中间产物转化为 $\text{AlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (图1, 图2)。采用该工艺制备的SPE有效地降低了固态电池界面副反应, 极大地提升了电池的库伦效率、循环稳定性和倍率性能。

采用磷酸钒

钠 (NVP) 和金属钠 (Na)

分别作为正极和负极组装固态电池NVP|SPE|Na, NVP|FSI-

Al_2O_3

-AQ|

Na固态电

池首周可逆比容量

为110mAh/g, 库伦效率为93.8%, 达到

了采用液体电解质时的水平。NVP|FSI- Al_2O_3

-AQ|Na固态电池在1C倍率下循环2000周的过程中, 库伦效率始终保持在~100%, 循环2000周以后容量保持率为92.8%, 平均每周容量衰减率仅为0.0036%。对金属钠的对称电池在100

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$

的电流密度下可稳定循环800h (图3b)。电池循环过程中电化学阻抗谱也保持相对稳定。采用该研究工作中所设计的SPE组装的固态钠电池的循环稳定性是目前所报道的循环稳定性最好的聚合物固态钠电池 (图3)。

该工作利用盐的吸水性和盐本身的性质, 实现了原位化学反应去除SPE中残余溶剂 (水) 分子, 并且SPE的整个制备过程在空气中进行, 无需湿度控制或气氛保护。同时, 水作为溶剂实现了绿色、无污染、低成本的SPE制备过程。该工作对于发展固态锂/钠电池中原位反应控制界面、人为调控界面具有重要的借鉴意义。该研究结果近日发表在ACS Energy Letters上 (ACS Energy Letters, 2019, 4, 1650-1657), 文章题为In Situ Formation of a Stable Interface in Solid-State Batteries。相关工作得到国家重点研发计划 (2016YFB0901500) 和国家自然科学基金 (51725206, 51421002和51822211) 的支持。

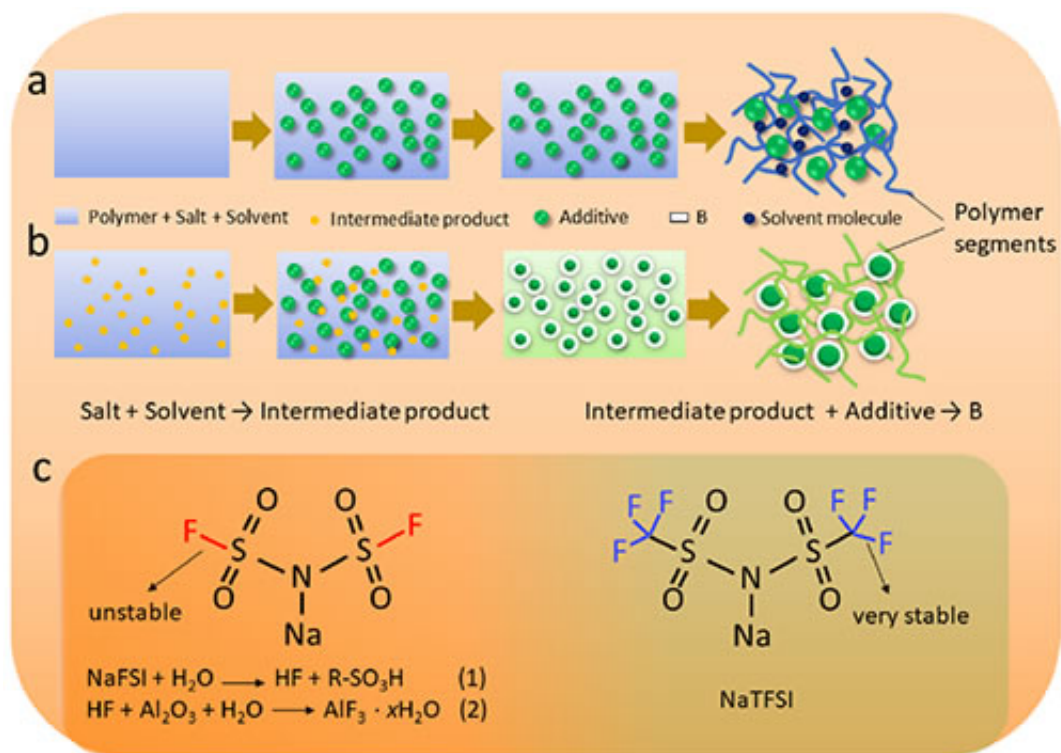


图1. (a-b) SPE制备过程示意图：a)传统过程；b)所设计的过程；（c）NaFSI和NaTFSI的化学结构

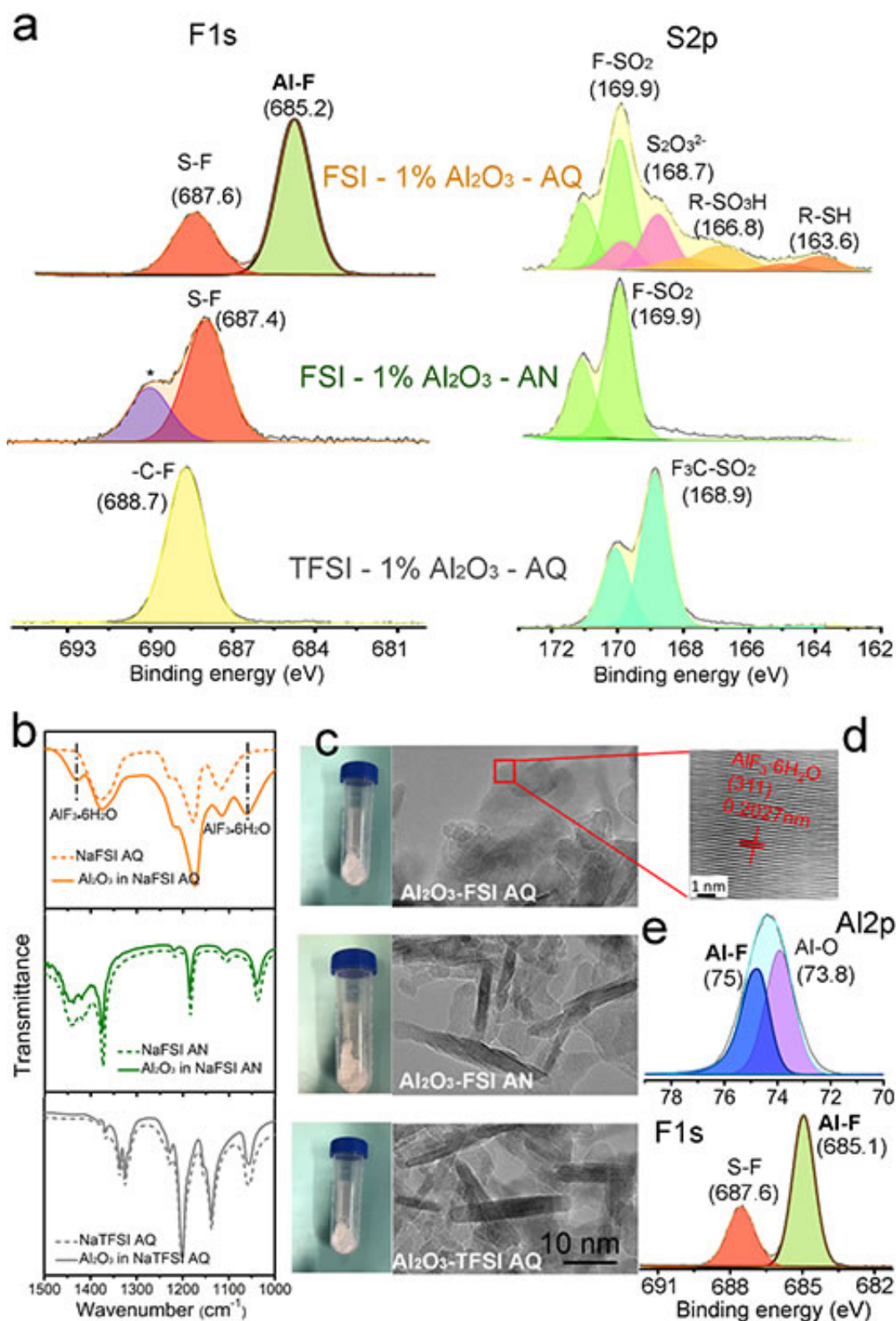


图2. (a) FSI-1%Al₂O₃-AQ、FSI-1%Al₂O₃-AN和TFSI-1%Al₂O₃-AQ电解质膜的XPS图谱；(b) Al₂O₃分别在NaFSI水溶液、NaFSI乙腈溶液和NaTFSI水溶液中反应后的红外光谱；(c) Al₂O₃分别在NaFSI水溶液、NaFSI乙腈溶液和NaTFSI水溶液中反应离心后的照片和TEM图；(d-e) Al₂O₃在NaFSI水溶液中反应离心后的高分辨TEM图(d)和XPS图谱(e)

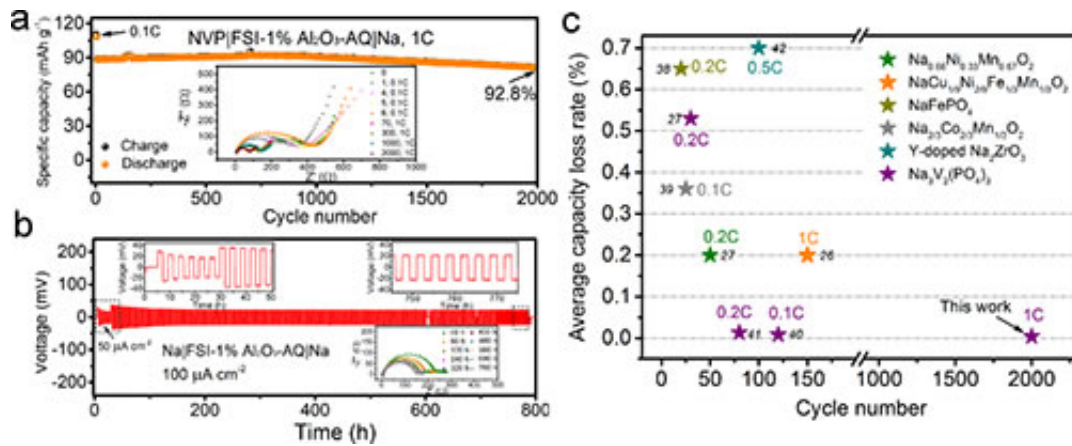


图3. (a) NVP|FSI-Al₂O₃-AQ|Na的长循环性能及其循环过程中的阻抗变化；(b) Na|FSI-Al₂O₃-AQ|Na的循环性能及其循环过程中的阻抗变化；(c) 聚合物固态钠电池的平均容量衰减率总结

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/143830.html>