苏州纳米所在非对称凝胶电解质助力无枝晶金属锂电池研究方面取得进 展

中国新能源网

china-nengyuan.com

具有高理论比容量、低氧化还原电位的金属锂负极,有望助力下一代高能量电池的实现。然而,液态电解液体系中 金属锂负极的枝晶问题饱受诟病。枝晶生长不但能够导致锂的不可逆容量损失,还可能引发电池短路乃至爆炸。科学 家们对枝晶生长机理进行了广泛研究,其中得到广泛认可的Chazalviel模型指出,枝晶成核时间受到电解质离子浓度、 阴/阳离子迁移率和有效电流密度的影响。提高电解质的锂离子迁移率,降低阴离子迁移率,将有效延长成核时间, 抑制枝晶生长。

近期,中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所从枝晶生长机制出发,设计了一种促进锂离子快速传输和均匀沉积的非对称凝胶聚合物电解质(Asymmetric GPE)膜,用于无枝晶生长的金属锂电池。

首先,经分子动力学(MD)模拟结果证明,PVDF分子链上极性单元能以离子-偶极子作用力结合电解质中的PF6-(图1c),而Li+则在体系中表现出更高的扩散系数(图1e)。利用聚合物这种性质,该团队设计了独特的膜结构用 于调节电解质离子分布。其中,占主要部分的竖直孔道层,能够缩短内部传输路径,实现离子快速传导;与锂负极接 触面的纳米孔层,起到重新分布和均匀化锂离子流的作用。充电过程中,PF6-被束缚在聚合物基体上,而Li+能够快 速传导至负极并均匀沉积,从而实现无枝晶金属锂电池。

这种非对称结构的聚合物膜由冷冻铸造结合相转化法制得(图2a)。将PVDF-HFP的DMSO溶液在铜板上刮膜并转 移至低温的铜冷却器上,利用温度梯度下溶剂冰晶的成核与定向生长形成独特的非对称结构,并在非溶剂中完成固化 。经SEM表征,该膜主体部分呈平行排列的孔道结构,而底层为相对致密的纳米孔结构,上下表面相应呈现多孔和致 密的形貌。此非对称PVDF-HFP膜经电解液(1 M LiPF6 in EC/DEC)活化后即得到Asymmetric GPE。与基于多孔膜的Porous GPE相比,Asymmetric GPE具有更高的孔隙率、电解液吸附率,更低的内部曲折度,以及更优秀的力学性能。

经测试,Asymmetric GPE具有与计算结果相符的高锂离子迁移数t+(0.66),明显优于液态电解质(0.34)。同时, 独特孔道结构的Asymmetric GPE表现出优异的离子传输性能。20 下,其离子电导率为3.36 mS cm-1,接近于纯液态电解质,优于Porous GPE和商用Celgard隔膜。Asymmetric GPE优秀的锂离子传导性能将有助于无枝晶锂负极和高性能金属锂电池的实现。

研究人员对金属锂的沉积形貌进行表征。Asymmetric GPE下的锂沉积层致密且平滑,而液态电解质下则出现众多不均匀的锂枝晶(图5a-d)。同时,GPE沉积过程具有更低的成核和稳态电位,意味着优秀的沉积动力学(图5e)。Li| Li对称电池也印证了这一结论(图5f)。在1 mA cm-2,1 mAh cm-2条件下,GPE电池循环过电位更低,稳定循环250 小时以上;而液态电池循环60小时后即开始不稳定,200小时后失效。这些结果证明了Asymmetric GPE对锂枝晶生长的有效抑制。

研究人员组装磷酸铁锂(LFP)为正极的金属锂电池,进一步验证了Asymmetric GPE的优异性能。首先,GPE电池 具有较低的界面阻抗(图6a),说明电极与电解质更紧密的贴合和更均匀的离子分布。30 下,GPE电池在0.2 C倍率下表现出156 mAh g-1的高放电比容量,而在0.5 C,1 C和5 C下也具有149,140和101 mAh g-1比容量,远高于等量电解液的液态电池(图6b)。在2 C循环测试中,GPE电池稳定循环600圈后,平均库伦效率达 到99.5%;而液态电池循环300圈后容量便快速衰减,且平均库伦效率只有97.9%(图6c)。LFP|Li电池结果说明,具有 快速锂离子传导和抑制锂枝晶功能的Asymmetric GPE,有助于实现金属锂电池保持高库伦效率和稳定循环。

以上研究成果以Asymmetric Gel Polymer Electrolyte with High Lithium Ionic Conductivity for Dendrite-free Lithium Metal Batteries 为题发表在Journal of Materials Chemistry A上(doi.org/10.1039/D0TA01883J)。第一作者为中国科大硕士研究生李麟阁,通讯作者为项目研究员刘美男。

苏州纳米所在非对称凝胶电解质助力无枝晶金属锂电池研究方面取得进展 链接:www.china-nengyuan.com/tech/154269.html 来源:苏州纳米技术与纳米仿生研究所



王美

china-nengyuan .com

图1.(a)不对称结构Asymmetric GPE以及(b)离子传输示意图。计算模拟(c)PF6-和(d)Li+与PVDF的径向分 布函数,(e)离子在PVDF中扩散系数。



苏州纳米所在非对称凝胶电解质助力无枝晶金属锂电池研究方面取得进展 链接:www.china-nengyuan.com/tech/154269.html 来源:苏州纳米技术与纳米仿生研究所



图3. 聚合物膜SEM图像。(a)非对称聚合物膜与(b)多孔膜对比样横截面,(c,d)平行孔道层和(e,f)纳米孔层的截面与表面。

苏州纳米所在非对称凝胶电解质助力无枝晶金属锂电池研究方面取得进展 链接:www.china-nengyuan.com/tech/154269.html



来源:苏州纳米技术与纳米仿生研究所



图4. 电解质离子传输性能表征。(a) Asymmetric GPE锂离子迁移数测试,(b) 拉曼光谱,(c) 离子电导率Arrhenius曲线与(d) 离子传输性能。





GPE与Celgard+LE在铜箔表面沉积锂形貌SEM图像,(e)金属锂的沉积电位,(f)Li|Li对称电池循环过电位。

中国新能源网 china-nengyuan.com

苏州纳米所在非对称凝胶电解质助力无枝晶金属锂电池研究方面取得进展 链接:www.china-nengyuan.com/tech/154269.html 来源:苏州纳米技术与纳米仿生研究所



GPE与Celgard+LE的(a)电池阻抗测试,(b)倍率性能,(c)长循环性能与库伦效率。

原文地址: <u>http://www.china-nengyuan.com/tech/154269.html</u>