

青岛能源所设计阴离子选择透过性聚合物电解质解决双碳电池瓶颈问题

基于阴离子（脱）嵌入石墨正极的双离子电池因其成本低、工作电压高和输出功率大等优点，有望在下一代大规模储能设备中广泛应用。目前，双离子电池中使用的电解液以碳酸酯类电解液为主，这类溶剂难逃高电压的“魔爪”，极易在正极/电解液界面处氧化分解，降低了电池的库伦效率（ $< 90\%$ ）和循环稳定性。除此之外，还有一个瓶颈问题——溶剂共嵌，即在充电过程中，由于阴离子和溶剂之间存在氢键相互作用，溶剂会跟随阴离子共嵌于石墨层间。这种共嵌入行为易导致石墨结构剥离和溶剂的氧化分解，严重影响电池寿命，阻碍了双离子电池的商业化进程。目前，提升双离子电池循环性能的报道主要是通过构筑物理阻隔层来抑制电解液的氧化分解，专门研究阴离子-溶剂共嵌入行为及解决方法的工作却鲜有报道。

近几年，中国科学院青岛生物能源与过程研究所固态能源系统技术中心在双离子电池高电压界面问题以及抗氧化电解液研究等科学领域开展深入研究，初步取得了研究进展（Adv. Energy Mater. 2019, 9, 1804022；J. Mater. Chem. A, 2020, 8, 1451–1456）。团队在钛酸锂包覆石墨的实验中发现物理涂覆层可以阻挡溶剂嵌入，那么，能否找到简单高效且主动抑制溶剂共嵌的方法呢？在深入调查阴离子-溶剂配位关系的基础上，研究人员提出了通过调控阴离子溶剂化结构，弱化阴离子与溶剂的相互作用和促进阴离子去溶剂化的解决方案。研究团队受到生物细胞膜选择透过性功能的启发，设计了一种具有“阴离子选择透过性”的聚合物电解质。该电解质由两种分别含有季铵盐阳离子基团的单体（MTMA-PF6）和环状碳酸酯基团的单体（CUMA）原位聚合而成，有效抑制了溶剂共嵌和电解液的氧化分解，维持了循环过程中石墨结构完整性，进而大幅度提升了电池的循环稳定性和库伦效率。通过光谱表征和理论计算证明，季铵盐阳离子基团可以与阴离子形成强静电作用，参与了阴离子的溶剂化结构，进而减弱阴离子和碳酸酯溶剂的相互作用，并在阴离子嵌入石墨过程中“锚定”溶剂分子，促进阴离子去溶剂化（图1）。V型管渗透试验和XPS刻蚀等方法证明了聚合物骨架有效抑制了溶剂共嵌和分解。研究发现，CUMA单体有助于提高界面兼容性，构筑了一层牢固的有机无机复合界面层，对提高电解液稳定性和电池长循环性能起到协同作用。得益于聚合物设计策略的合理性，在截止电压5.4V和2C的条件下，电池循环2000圈，容量保持率为87.1%，平均库伦效率达99%，经过多年技术革新，双碳电池库伦效率提升了14%，性能优于大多数文献报道（表1）。该研究为双离子电池电解液的开发和阴离子-溶剂共嵌入的问题提供了新的解决思路。

相关成果于近日发表在Advanced Materials上。该工作得到国家自然科学基金、中科院战略性先导科技专项、山东省重点研发计划等项目的支持与资助。

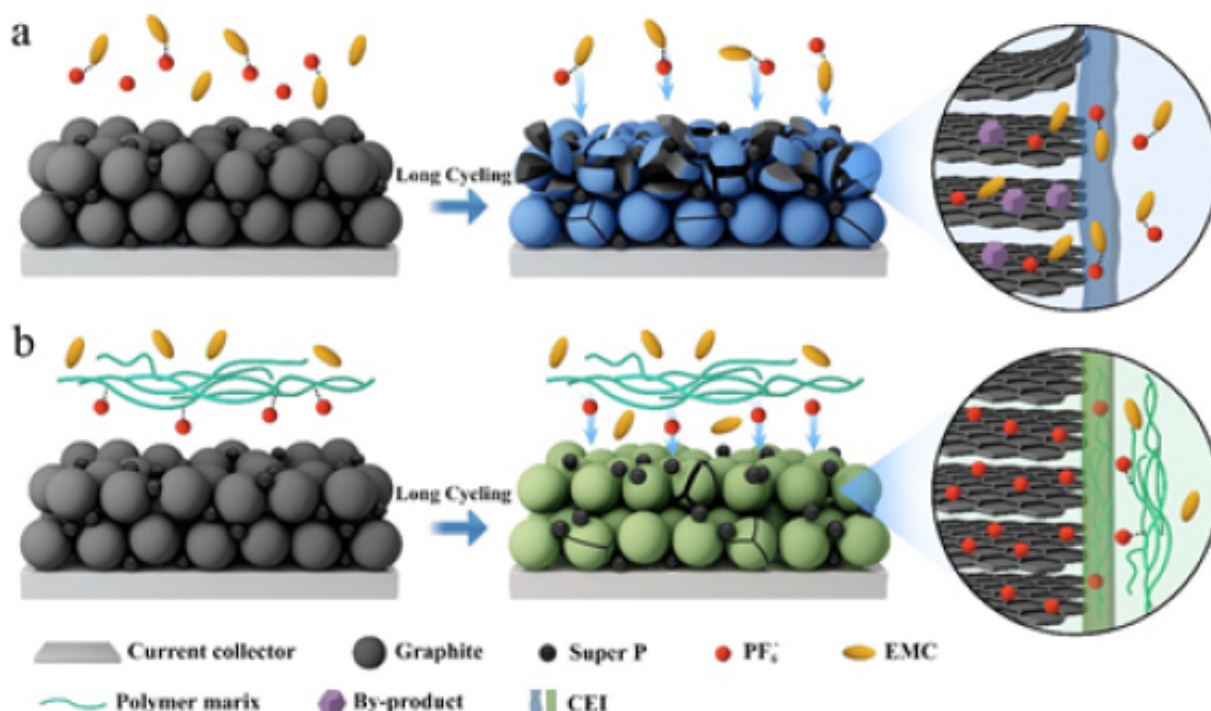


图1. 液态电解液与聚合物电解质中溶剂共嵌行为对比示意图

Cathode/Anode	Electrolyte	Voltage range (V)	Coulombic efficiency	Ref.
Graphite Li	PCME	3.0-5.4	99.0% (200 mA g ⁻¹)	This work
Graphite Li	PVDF/PVAc	3.0-5.35	96% (200 mA g ⁻¹)	<i>J. Mater. Chem. A</i> 2020 , <i>8</i> , 1451
CEI-modified graphite Li	1M LiPF ₆ in EMC	3.0-5.0	94% (200 mA g ⁻¹)	<i>Adv. Mater.</i> 2019 , <i>31</i> , 1804766.
CEI-modified graphite Li	3M LiPF ₆ in EMC+ 0.5wt% LiDFOB	3.0-5.1	98.4% (500 mA g ⁻¹)	<i>Adv. Funct. Mater.</i> 2021 , <i>31</i> , 2102360.
Graphite Li	3M LiPF ₆ in EMC/5% FEC	3.0-5.1	99.0% (500 mA g ⁻¹)	<i>J. Power Sources</i> 2020 , <i>471</i> , 228466
Graphite Li	1 M LiTFSI in Pyn ₄ TFSI + 2 wt% ES	3.0-5.2	97.8% (50 mA g ⁻¹)	<i>Energy Environ. Sci.</i> 2014 , <i>7</i> , 3412.

表1. 不同电解液体系截止电压及库伦效率

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/177515.html>