

上海硅酸盐所锂金属电池双功能电解液设计研究获进展

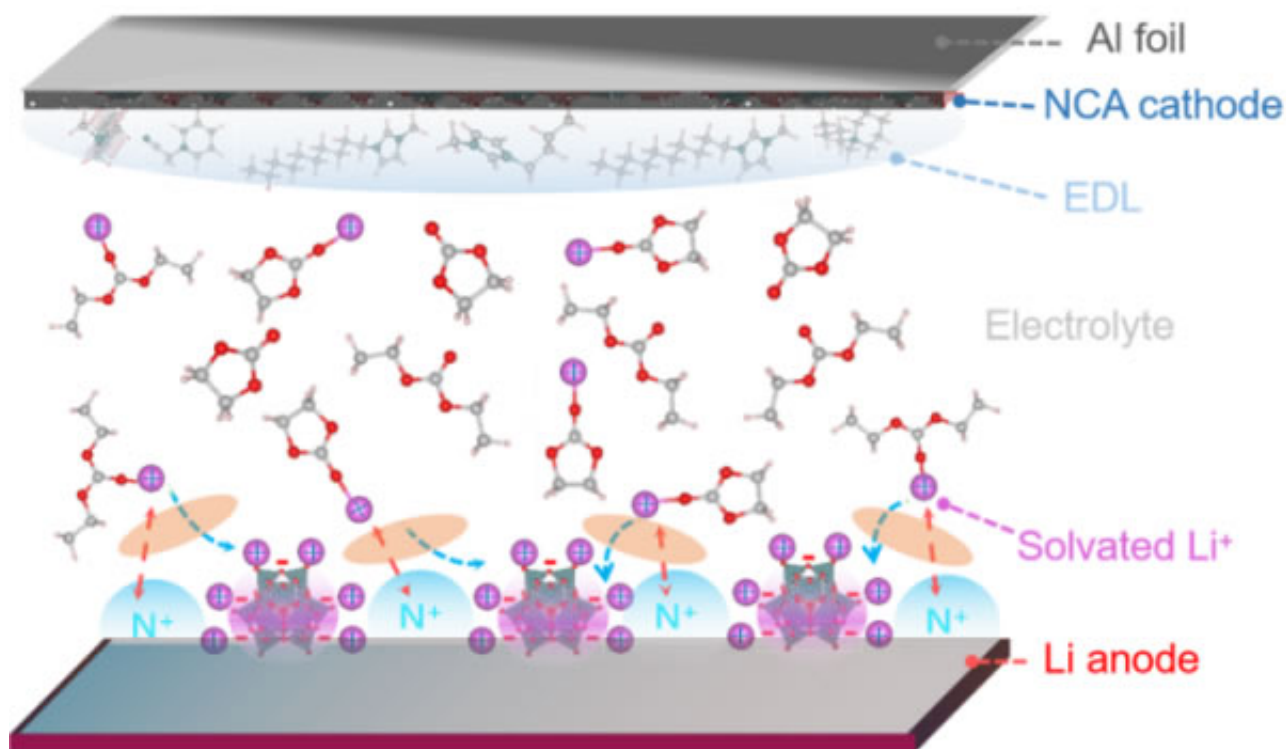
与传统的石墨负极相比，锂金属负极具有高的理论比容量（3860 mAh/g）和极低的电化学位，有望助力实现锂金属电池500 Wh/kg的能量密度目标。然而，不可逆的电极-电解质界面副反应、不可控的枝状锂生长、“死锂”积累以及过大的极化电位，导致电池安全和失效问题。匹配高镍三元正极有利于高能量密度的实现，而正极界面的不稳定易造成过渡金属溶解，致使活性物质损失和容量衰减。合理的电解液配方可以衍生出稳定的正负极/电解质界面，驱动高比能锂金属电池的长效运行。

针对负极锂枝晶生长及高镍三元正极界面不稳定的问题，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟团队提出了一种协同作用的离子“壳-核”型复合物作为醚类和酯类电解液添加剂，通过高LUMO能级的有机阳离子基团（“壳”）对溶剂化锂离子的排斥作用和具有丰富氧端基及非局域电荷分布的Keggin型多金属氧酸盐POM（“核”）对锂离子的富集作用，实现了对锂离子流的定向引导及锂金属的受控核化生长。研究利用有机阳离子基团的高HOMO能级及强吸附特性可以通过预先氧化成膜进一步稳定电解液/LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂正极的界面。相关研究成果以Lithium Ion Repulsion-Enrichment Synergism Induced by Core – Shell Ionic Complexes to Enable High-Loading Lithium Metal Batteries为题，发表在《德国应用化学》上。

在锂离子电镀过程中，表面带正电荷的添加剂易吸附在突起的电子集中分布的尖端上，靠近这些区域的锂离子受到一定程度的排斥，从而使锂离子在负极上的流动分布趋于均匀化。逐渐释放的具有非定域负电荷和丰富O官能团的无机POM核将收集从尖端排斥至周围的锂离子或在电解液中溶剂化的锂离子。在重复充放电过程中的电场力作用下，POM聚阴离子和反电荷离子之间的动态可逆和非锚定的静电相互作用使POM的释放具有可持续性。在捕获电子后，这些POM核将和被吸收的锂离子共组装，类似特殊的成核调节器，因此，Li离子流和Li金属沉积被进一步引导和均化。这一斥锂-富集协同机制促进LiF和LiN_xO_y组分在负极界面层（SEI）的富集，利于对锂枝晶的抑制作用。

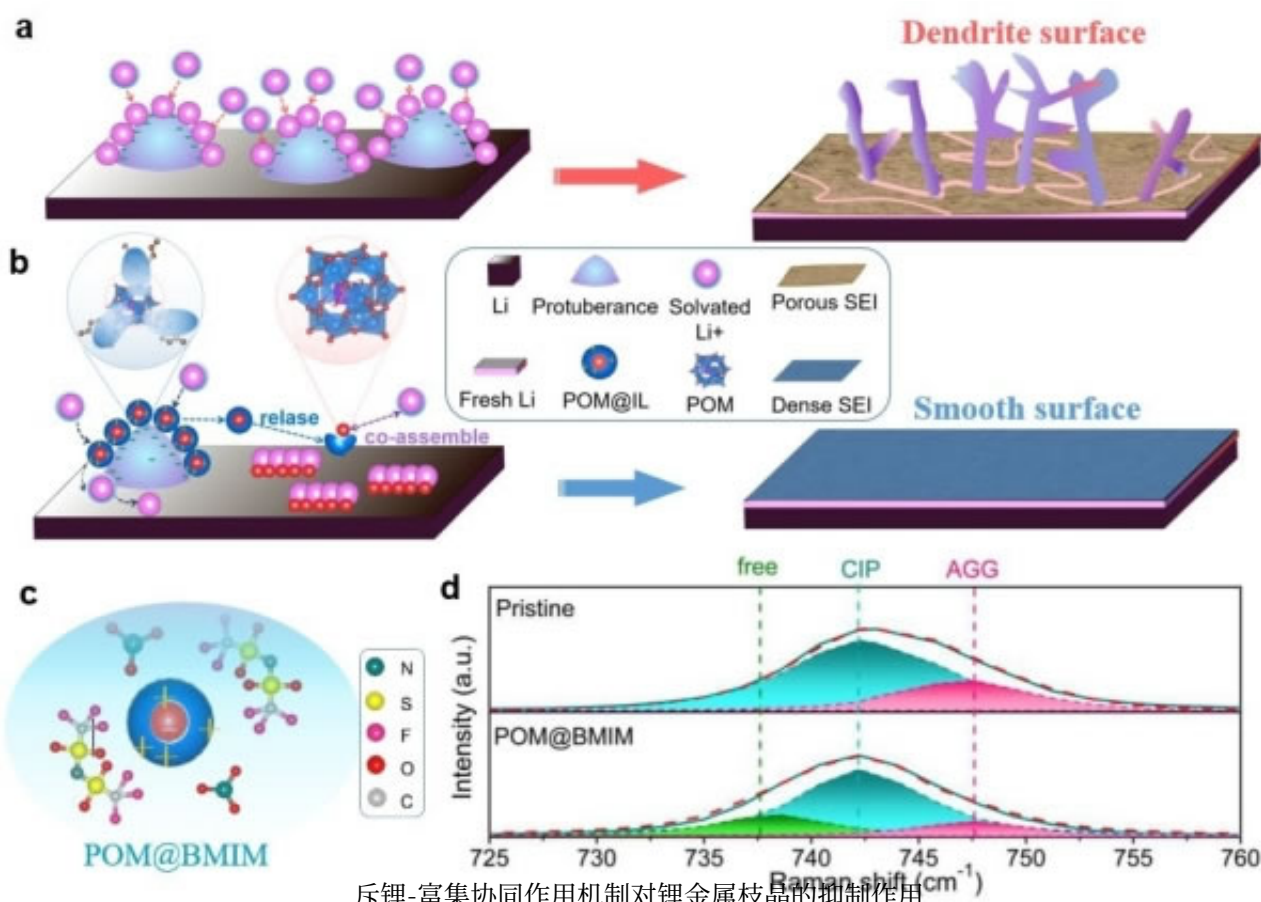
这类离子复合物改性的电解液可以使对称锂金属电池在3和5 mA/cm²的高电流密度下分别具有超过500和300个周期的长循环寿命。差分电容测试表明，控制SEI形成的双电层中吸收的离子发生了重排。在电解液中只添加POM盐后，锂沉积物即可组装成凹形的土坯堆积；进一步的复合添加剂改性可促进表面光滑、排列紧密的球形锂镀层的形成。DFT计算验证了负极侧斥锂-富集协同机制的合理性以及正极侧改性固态电解质界面（CEI）的预先形成。双向功能化的电解液实现了对高电位LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂正极的兼容，使其在20 mg/cm²的高载量下仍可长效循环上百次。

研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、上海市科学技术委员会等的支持。

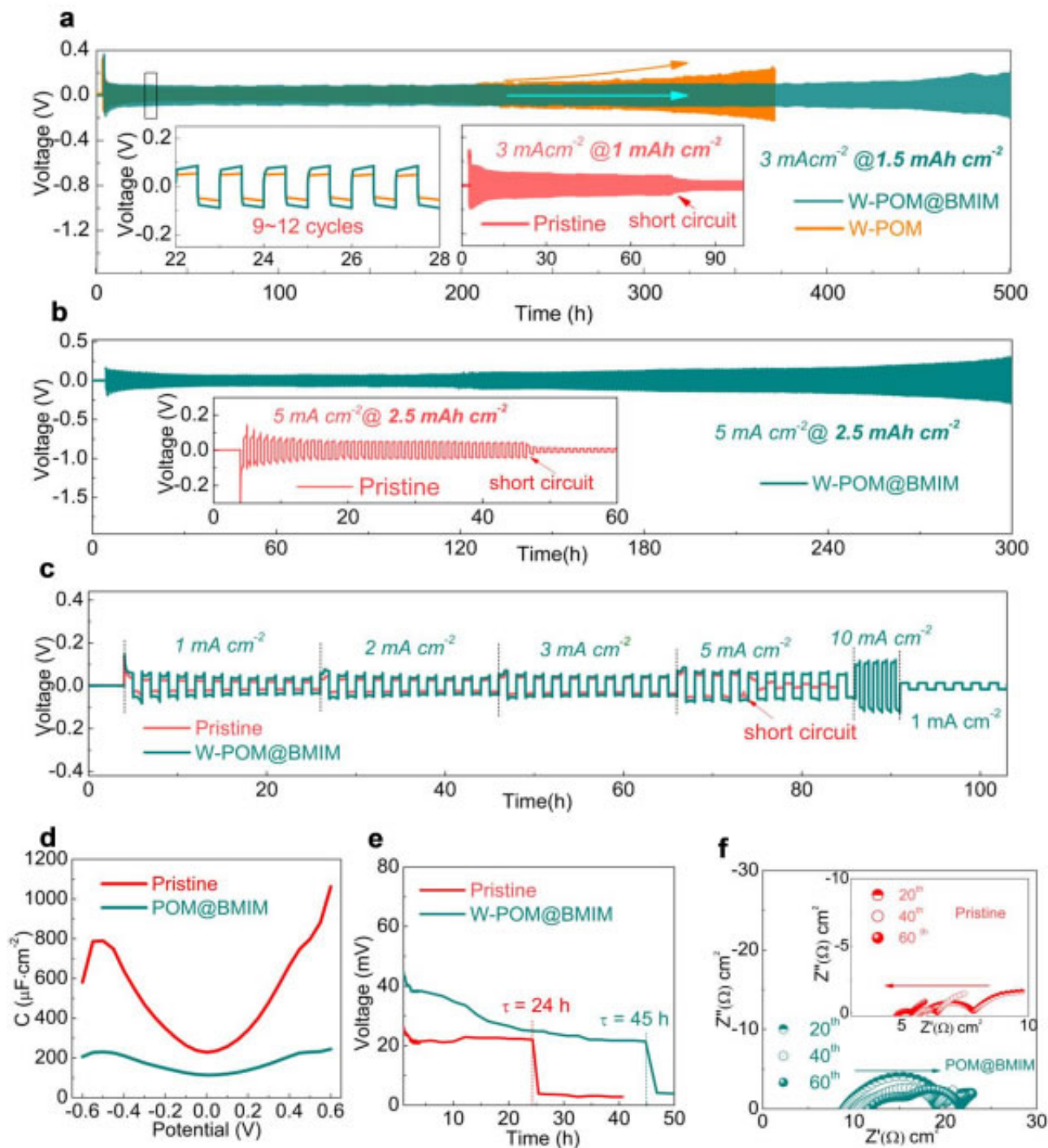


Li⁺ Repulsion-Enrichment Synergism

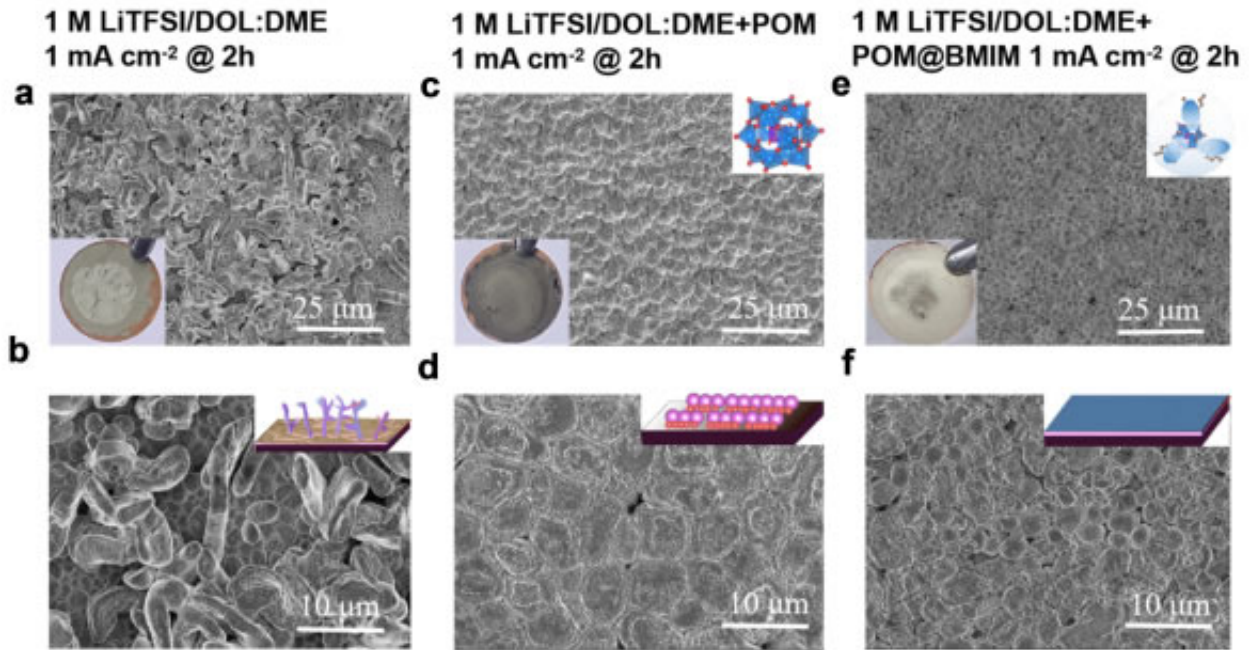
离子“壳-核”型复合物添加剂对高镍三元锂金属电池正负极的改性作用

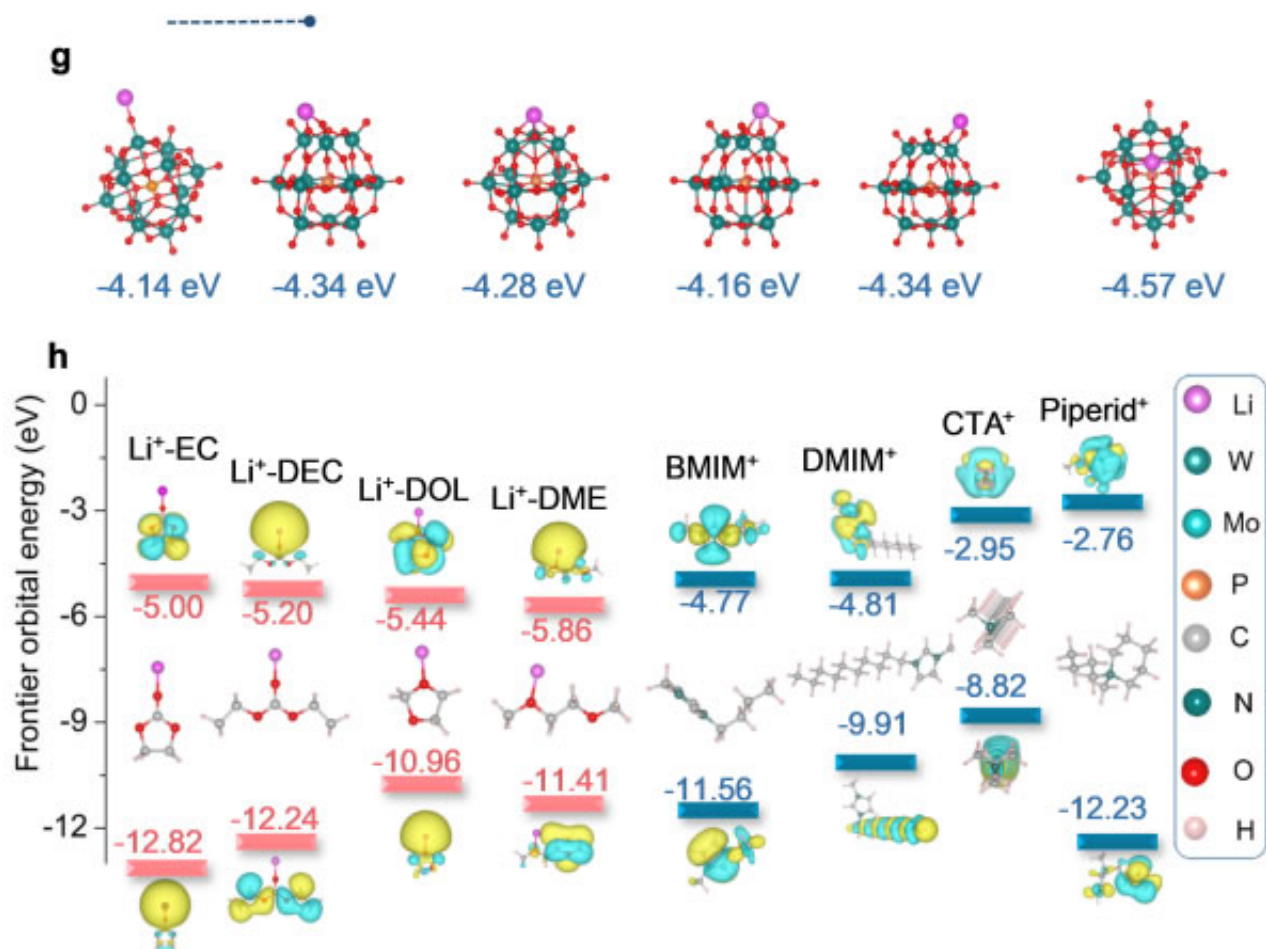


斥锂-富集协同作用机制对锂金属枝晶的抑制作用



离子“壳-核”型复合物添加剂对锂金属电池电化学性能的改进





Fi

协同作用调控的锂沉积形貌改进和DFT计算验证

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/178876.html>