青岛能源所等发现高能量密度锂金属电池体系中单线态氧界面演化新机制

链接:www.china-nengyuan.com/tech/178877.html

来源:青岛生物能源与过程研究所

青岛能源所等发现高能量密度锂金属电池体系中单线态氧界面演化新机 制

锂-空气电池具有超高的理论能量密度,被誉为二次锂电池的"圣杯",受到广泛关注。目前,锂-空气电池在循环过程中发生较多副反应,导致电池性能迅速衰减,限制了锂-空气电池的应用。例如,锂-空气电池在充放电过程中产生一系列含氧中间体,这些中间体使碳基催化剂被氧化,并致使电解液的分解并持续攻击锂负极等,使锂-空气电池的可逆性受到挑战。尽管锂-空气电池的充放电反应需要含氧中间体介导被广泛认可,但中间体的生成路径以及其诱发锂-空气电池的性能衰退的机理尚不清晰。

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锂-空气电池界面反应机制方面开展长期研究,并获得了系列研究结果。

在新型电解质方面,通过共晶转变和原位聚合制备了深共晶溶剂型聚合物电解质(DES-

PE),降低了界面阻抗,有效抑制了含氧中间体等对锂负极的攻击(Energy Storage Mater.);进一步通过置换反应和聚合反应相结合的方法在锂金属负极上修饰一层均匀致密的含碘多功能聚合物/合金界面层(IPA),可提供致密有效的保护层从而减少含氧中间体等对锂负极的侵蚀,并可提供有利的氧化还原中间体(RM),降低充电过电位从而减少含氧自由基对催化电极的腐蚀(Adv. Funct. Mater.)。

单线态氧(1O2)诱导的电解液链式分解反应,导致电池老化,这是制约高能量密度电池发展的瓶颈。针对该问题,固态能源系统技术中心借鉴自然界中生物体中活性氧清除系统的工作机制,构筑出一种具有单线态氧清除能力的光稳定剂(PS)作为高压锂电池的正极粘结剂添加剂,从而明显地减少循环中电解液的分解(J. Am. Chem. Soc.),同时,科研团队还解析了单线态氧诱导副反应的反应路径。

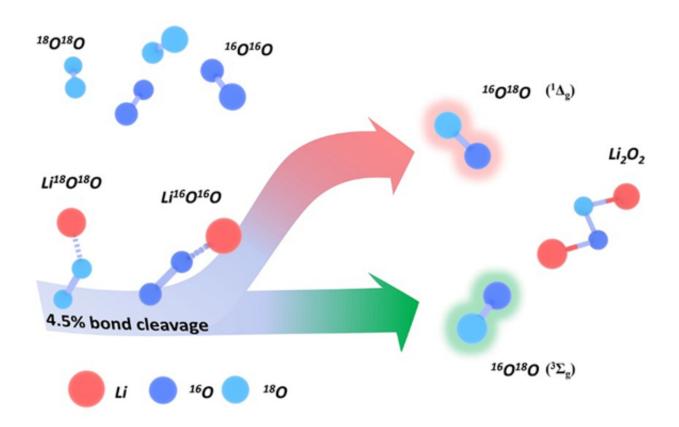
锂-空气电池的电极反应为两电子反应,学术界普遍认为该过程不会发生O-O键断裂,而单线态氧的产生通常需要O-O键的断裂重排,因而锂氧电池中单线态氧的生成路径困扰学术界。固态能源系统技术中心与英国牛津大学合作,剖析锂-空气电池中单线态氧的形成机制。通过同位素标记结合在线质谱(DEMS)分析,研究团队首次清晰表征出锂氧电池中O-O断裂的行为,发现放电的歧化反应过程中发生O-O键断裂和原子无序排列,而歧化反应中的这些O-O键断裂会产生1O2。研究表明,通过调控歧化路径,可提高高能量密度锂空电池的综合性能。近日,相关研究成果发表在Joule上。

研究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的支持。



链接:www.china-nengyuan.com/tech/178877.html

来源:青岛生物能源与过程研究所



锂-空气电池放电过程中单线态氧的生成路径示意图

原文地址: http://www.china-nengyuan.com/tech/178877.html