

苏州纳米所在无锂枝晶电池研究中获进展

储能技术能够改善人们的生活方式,促进便携式智能电子产品、新兴的电动汽车等行业的快速发展。金属锂电池因其高比容量 (3860 mA h g^{-1}) 和较低的标准电压 (-3.04 V vs. SHE) 而备受关注。然而,锂金属电池的实际应用仍然面临严峻挑战,如锂离子溶剂化后的不可控沉积导致锂枝晶生长,体积膨胀致使SEI的反复破裂和修复会不断消耗电解液,使电池的循环寿命缩短甚至出现严重的安全问题。中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所研究员蔺洪振团队在前期研究中发现,构筑有序结构的SEI人工层能够有效抑制枝晶的生长 (Chem. Eng. J. 2022, 446, 137291; Adv. Funct. Mater. 2021, 31, 2007434; Adv. Funct. Mater. 2022, 31, 2110468; ACS Appl. Mater. Interface 2019, 11, 30500),通过催化剂/活化剂可以降低锂离子/原子扩散势垒有助于提高锂动力学行为及加快多硫化物的转化,能获得长的锂电池循环寿命 (Chem. Eng. J. 2022, 429, 132352; Nano Lett. 2021, 21, 3245; Energy Storage Mater. 2019, 18, 246; Energy Storage Mater. 2020, 28, 375; ChemSusChem 2020, 13, 3404; J. Mater. Chem. A 2020, 8, 22240)。另外,利用缺陷工程是实现催化剂内部电子再分配、产生本征活性位点或协同位点提升催化活性的有效方法 (Adv. Energy Sustainability Res. 2022, 2100187; Chem. Eng. J. 2020, 417, 128172; Energy Storage Mater. 2019, 18, 246; Energy. Environ. Mater. 2021)。

针对不可控锂离子/原子动力学行为引起的枝晶生长的问题,蔺洪振联合西安理工大学与德国亥姆赫兹电化学研究所研究人员,从表界面功能化角度出发,首次提出利用高活性电催化剂去调控锂离子动力学行为,具体而言,采用肖脱基缺陷调控氧化铈的4f中心电子结构 (SDMECO@HINC),产生大量活性位点提升其催化活性。SDMECO@HINC在Li去溶剂化和Li扩散动力学方面表现出了优异的电催化活性,平滑锂镀层实现了无枝晶长寿命的锂金属电池。

通过引入肖特基缺陷,氧化铈中4f电子结构具有可调性和轨道杂化的特性,催化中心的电子态发生显著变化 (图2)。随后,4f电子态与Li原子相互作用后通过电荷转移得到了显著的恢复,这是初始成核过程中Li原子均匀捕获的关键因素。另外,吸附能随电子调控强度的增加而增大,这表明肖特基缺陷浓度越高,越有利于Li的捕获及均匀形核。

肖脱基缺陷调控的氧化铈被均匀锚定在N掺杂的三维碳纳米管骨架中 (SDMECO@HINC),有利于催化过程中离子/电子的快速传导,同时,在HINC上通过化学法原位生长SDMECO的方式可以在二者之间形成更兼容和稳定的界面,促进电化学反应中离子/电子的输运。联合Raman、XPS等多种手段验证了SDMECO@HINC中肖特基缺陷引起的4f中心电子密度转移诱导形成了价带重组。

由于Ce的4f中心电子结构重排,产生大量活性位点,提升了SDMECO@HINC的催化活性,降低了锂原子的形核势垒 (图3)。SDMECO@HINC调控后的Li后成核势垒降至11 mV。在后续循环过程中,SDMECO@HINC使Li原子的扩散更快并且沉积更均匀,其过电位稳定在~13 mV并持续稳定1200 h没有枝晶形成。即使提升电流密度和面容量至 2 mA cm^{-2} 和 2 mA h cm^{-2} ,SDMECO@HINC-Li电极在700 h内仍保持不超过100 mV的低过电位。同时,SDMECO@HINC催化层还能显著提升Li电极的充放电库伦效率至98%左右。

通过SEM观察到循环后裸锂电极表面出现了明显的裂纹、沟壑和Li枝晶 (图4)。SDMECO@HINC改性后金属锂表面均匀光滑且没有出现明显的体积变化。研究利用界面敏感的原位和频率光谱(SFG)进一步验证了SDMECO@HINC修饰层的催化去溶剂化作用,有效地促进了从溶剂化的Li⁺中生成自由的Li⁺,实现均匀锂沉积。

由此看来,经调控的4f中心电子密度使催化剂具有更强的催化能力,可促进锂在水平方向的沉积和多硫化锂的转化而抑制穿梭效应,将SDMECO@HINC-Li电极与硫正极匹配的Li-S全电池表现出优异的倍率性能 (5C, 653 mA h g^{-1}) 和高容量保持率 (81.4%, 3C),并实现了高能量密度 (2264 W h kg^{-1}) 软包电池的初步应用。这项工作提供了一种通过调节催化剂的本征电子结构提升催化活性获得长寿命锂电极的新策略。

相关研究成果以 Tuning 4f-center Electron Structure by Schottky Defects for Catalyzing Li Diffusion to Achieve Long-term Dendrite-free Lithium Metal Battery 为题发表在 Advanced Science 上。研究工作得到江苏省自然科学基金、国家重点研发计划、国家自然科学基金及德国 Alexander von Humboldt Foundation (洪堡基金) 等项目的支持。

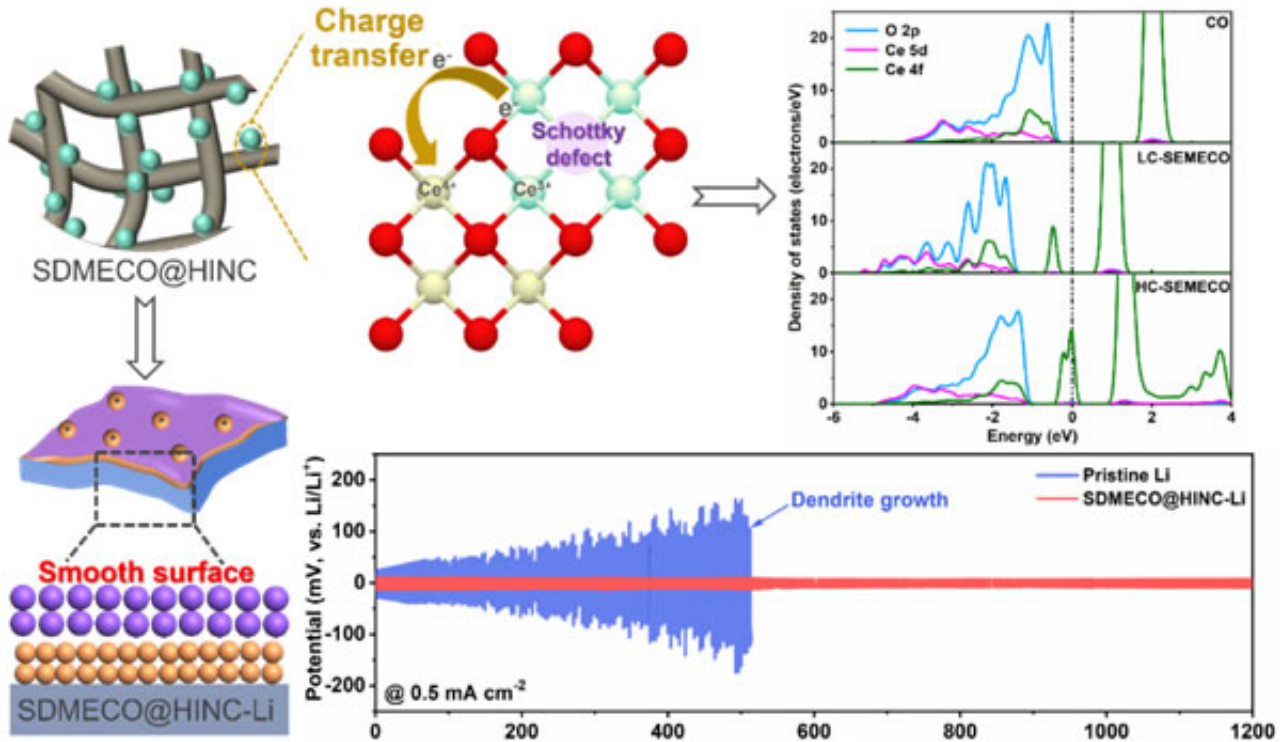


图1 肖脱基缺陷调控氧化铈4f中心电子结构实现无枝晶镀锂

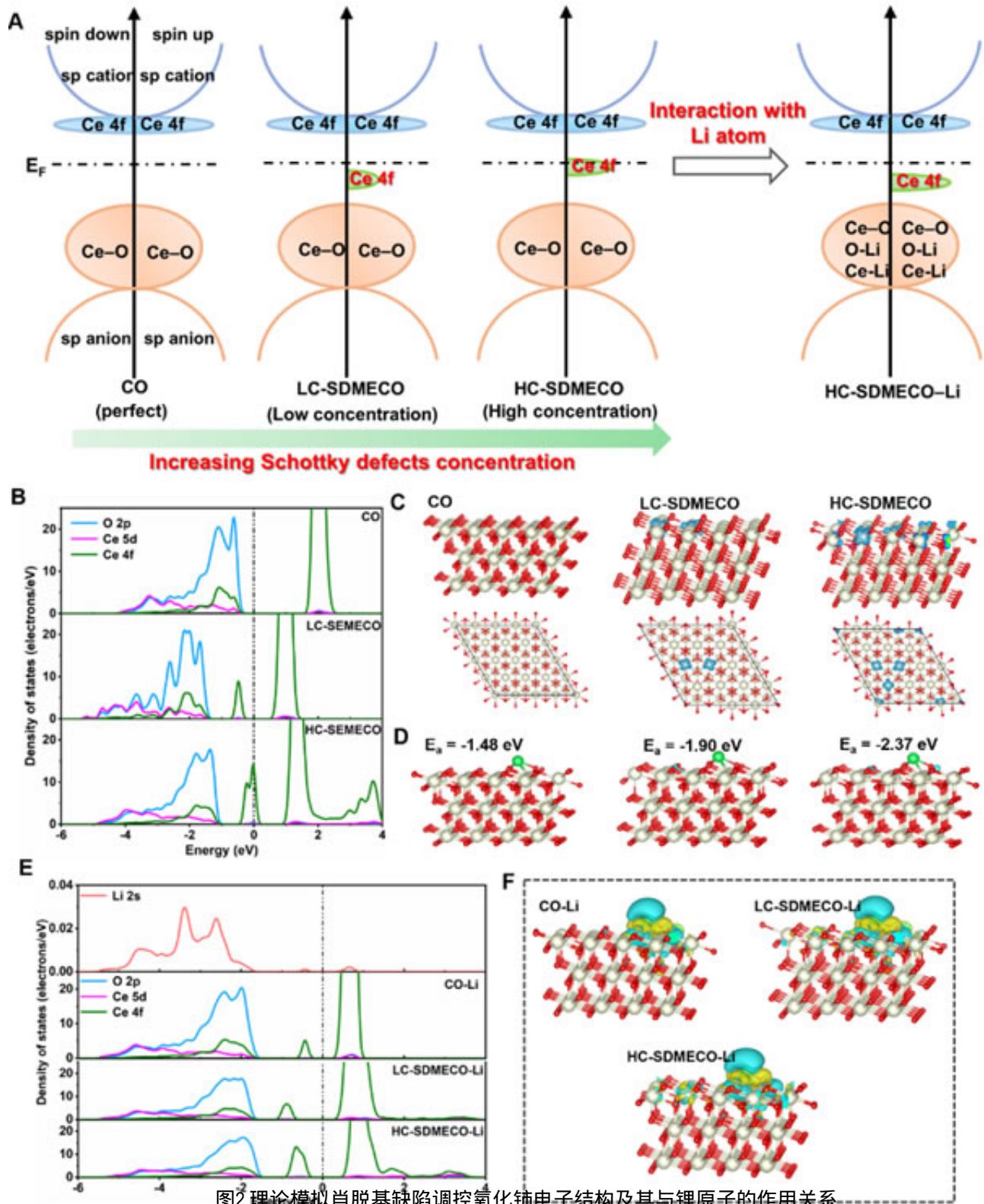


图2 理论模拟肖脱基缺陷调控氧化铈电子结构及其与锂原子的作用关系

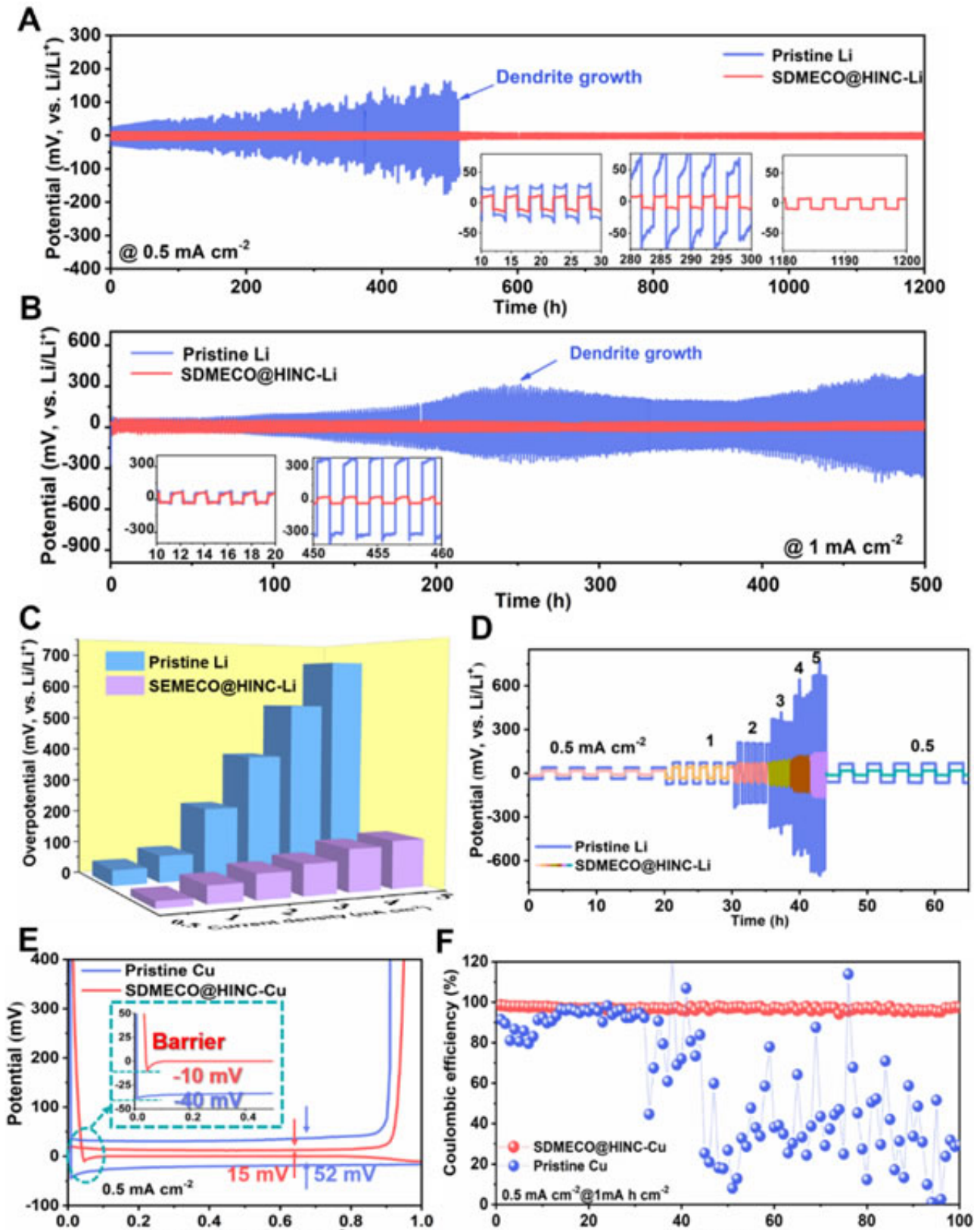


图3 电子重构的SDMECO@HINC对锂金属电极的电化学稳定性和寿命的促进作用

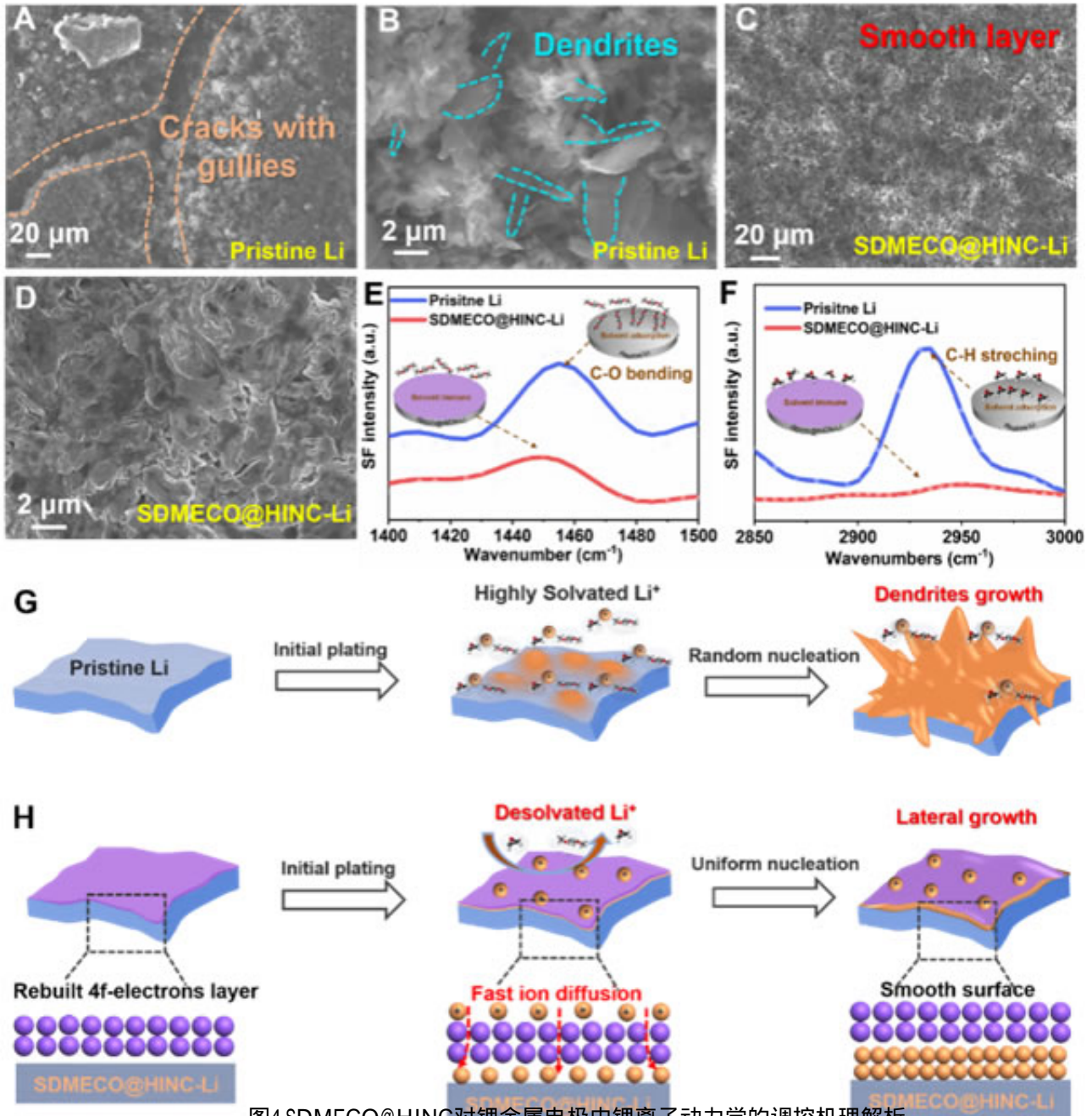


图4 SDMECO@HINC对锂金属电极中锂离子动力学的调控机理解析

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/183845.html>