

物理所揭示温度调控锂金属电池界面相和Li+输运

锂离子电池(LIBs)在低温(<-20)下的稳定运行,对于电动汽车的推广和应用至关重要。在低温下,锂离子 (Li+)迁移速率降低、反应速率减慢,导致电池内阻增大、可逆容量下降、电动汽车的续航里程减少,甚至可能诱 发锂枝晶生长,增加安全隐患。与石墨负极相比,金属锂负极具有更高的能量密度(3860 mAh g-1),是LIBs的理想 负极材料。探讨金属锂的微观结构和性能随温度的变化规律,是突破LIBs低温反应动力学瓶颈、提升其低温性能的关 键。

近期,中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心特聘研究员王雪锋和研究员王兆翔等,利用冷冻高分辨透射电子显微镜(cryo-HRTEM)、电子能量损失谱(EELS)、X射线光电子能谱(XPS)和电化学阻抗谱(EIS)等多种测试分析方法,探究了在锂金属电池中Li+在不同温度条件下的传输行为及界面相演化规律,并揭示其与电化学性能之间的构效联系。

结果显示,在动力学上,降低温度增大了锂沉积过程中的反应动力学能垒,减缓了Li+通过电解液和界面相(SEI膜)输运过程,并减慢了电荷转移速率,包括去溶剂化、电解液分解和锂沉积过程。这将导致在低温下电池极化增大和 锂枝晶生长。此外,在热力学上,降低温度会改变电解液中锂盐和溶剂的分解反应路径,导致锂盐和溶剂的不完全分 解/反应,形成富含亚稳有机中间产物的界面相,不利于Li+在其中传输。与去溶剂化过程相关的电荷转移阻抗(Rct)相比,Li+通过界面相输运的阻抗(RSEI)是限制低温下反应速率的主要步骤。通过调控电解液中Li+的溶剂化结构 ,如采用具有较低的最低未占据轨道(LUMO)能级和极性基团的电解液溶剂,生成富含无机物的界面相,提高其对 温度的耐受性(指SEI膜组分和结构随温度变化影响较小)。上述研究有助于剖析温度调控锂沉积/溶解过程中的Li+ 行为和界面相演变,加深科学家对电池内部反应动力学瓶颈的理解,并为低温电池设计和性能改善提供理论依据。

相关研究成果以Temperature-dependent interphase formation and Li+ transport in lithium metal batteries为题,发表在《自然-通讯》(Nature

Communications)上。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金和北京市自然科学基金的支持。



图1. 常温/低温锂沉积过程中离子扩散和电荷转移示意图。低温不仅会降低Li+通过电解液和界面相(SEI膜)的传输速度,而且会导致电解液分解不完全,形成富含亚稳态有机中间产物构成的SEI膜。因此,金属锂在低温时容易形成锂枝晶。

王王王

china-nengyuan .com



图2. 溶剂化结构与电化学性能。(a)LiPF6-EC/DMC、(b)LiFSI-EC/DMC和(c)LiFSI-MTFA/FEC电解液的溶剂化结构示意图;(d)在25 时三种电解液的拉曼光谱;(e)LiPF6、LiFSI、EC、DMC、FE C和MTFA的分子结构、HOMO能级和LUMO能级示意图;在(f)25、(g)0和(h)-20 时,LillCu电池的库伦效率随循环周数的演变。





图3. 沉积锂形貌。在(a-c)25、(d-f)0和(g-i)-20 时,在不同电解液中沉积锂的形貌(大图)和厚度(插图)。



图4. 锂沉积动力学。(a)在不同温度下三种电解液的离子电导率变化;LTO85(代表锂化到85 mAhg-1的Li4Ti5O 12电极)||LTO65三电极电池(b)装置及(c)电化学阻抗谱和等效电路示意图;(d)利用图c中的等效电路拟合得 到的LTO85||LTO65三电极电池的电荷转移阻抗(Rct)值(大图)及Arrhenius关系(插图);Li||Cu电池首周沉积锂后 的(e)欧姆阻抗(Rb)、(f)界面阻抗(Rinterface)和SEI阻抗(RSEI,图f中插图)。



物理所揭示温度调控锂金属电池界面相和Li+输运

链接:www.china-nengyuan.com/tech/200193.html 来源:物理研究所





物理所揭示温度调控锂金属电池界面相和Li+输运 链接:www.china-nengyuan.com/tech/200193.html

来源:物理研究所



图6. LiFSI – MTFA/FEC电解液中的游离SEI成分和结构表征。(a、b)Cryo-HRTEM图像;(c)Cryo-EELS面扫;(d)Cryo-EDS元素定量结果;(e)Li的K吸收边的EELS谱线。



1s的XPS谱图分析;(c)锂盐和溶剂的可能分解路径和对应产物。

原文地址:<u>http://www.china-nengyuan.com/tech/200193.html</u>