

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峰和研究员王兆翔等，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（R_{ct}）相比，Li⁺通过界面相输运的阻抗（R_{SEI}）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。

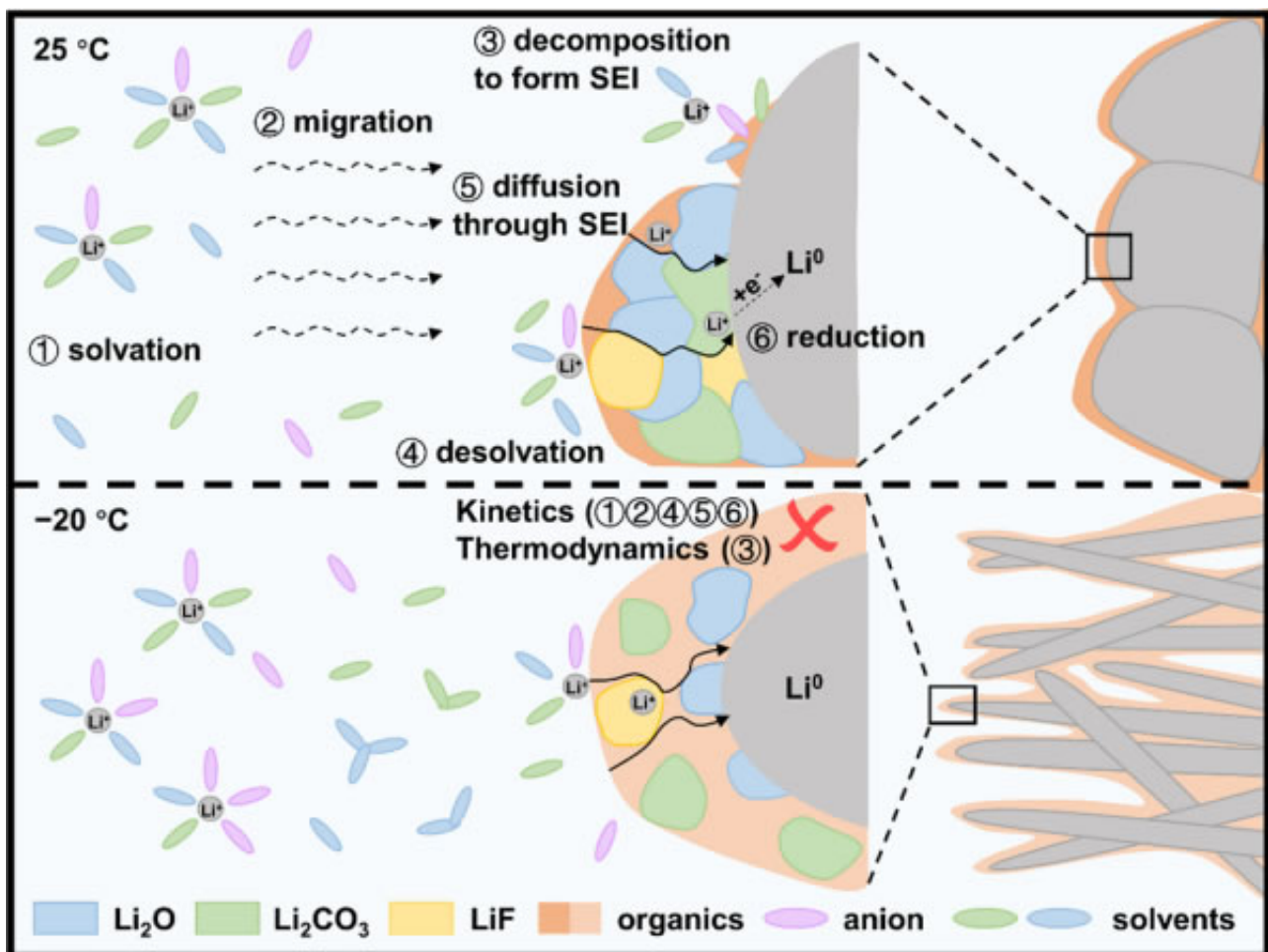


图1. 常温/低温锂沉积过程中离子扩散和电荷转移示意图。低温不仅会降低Li⁺通过电解液和界面相（SEI膜）的传输速度，而且会导致电解液分解不完全，形成富含亚稳态有机中间产物构成的SEI膜。因此，金属锂在低温时容易形成锂枝晶。

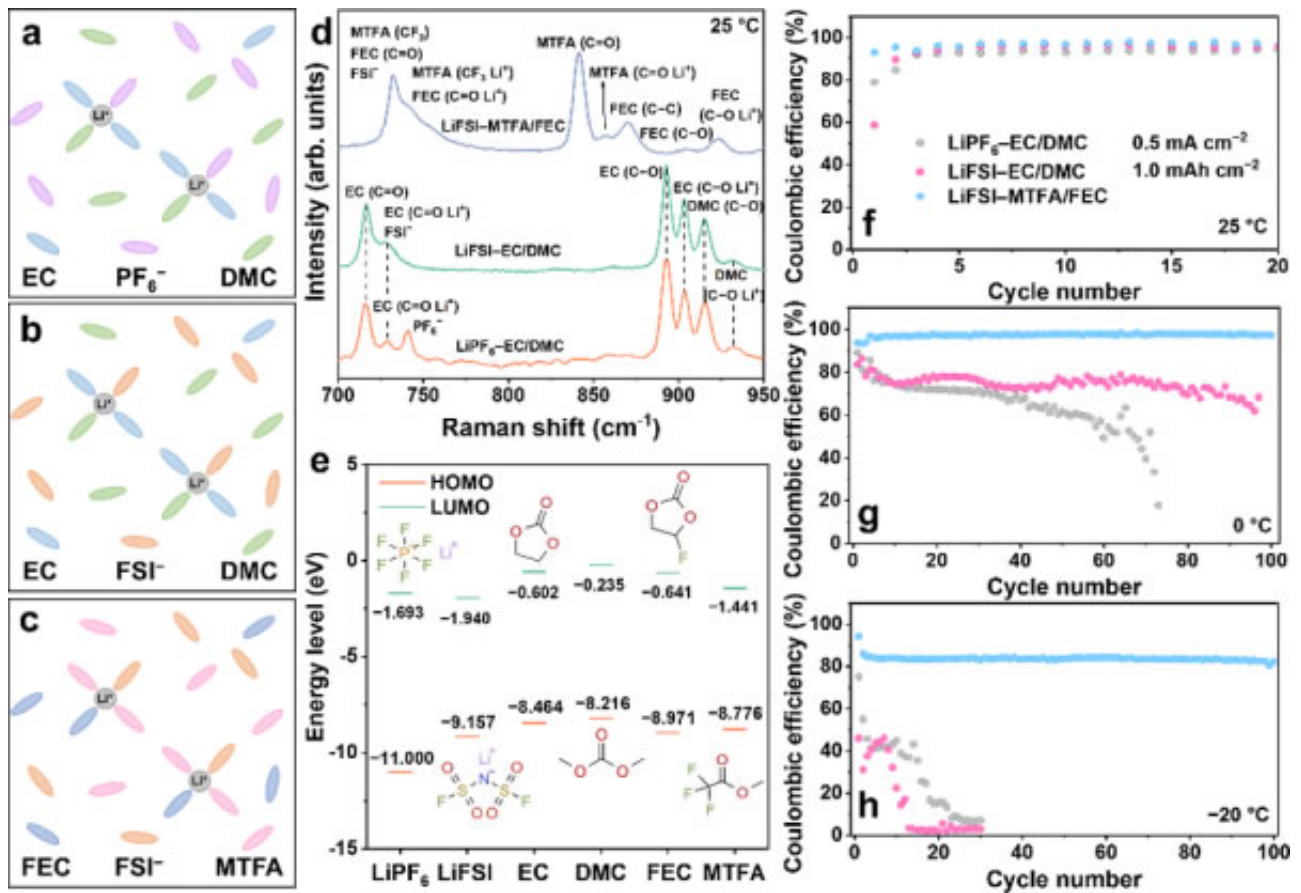


图2. 溶剂化结构与电化学性能。(a) LiPF₆-EC/DMC、(b) LiFSI-EC/DMC和(c) LiFSI-MTFA/FEC电解液的溶剂化结构示意图；(d)在25 °C时三种电解液的拉曼光谱；(e) LiPF₆、LiFSI、EC、DMC、FEC和MTFA的分子结构、HOMO能级和LUMO能级示意图；在(f) 25、(g) 0和(h) -20 °C时，Li||Cu电池的库伦效率随循环周数的演变。

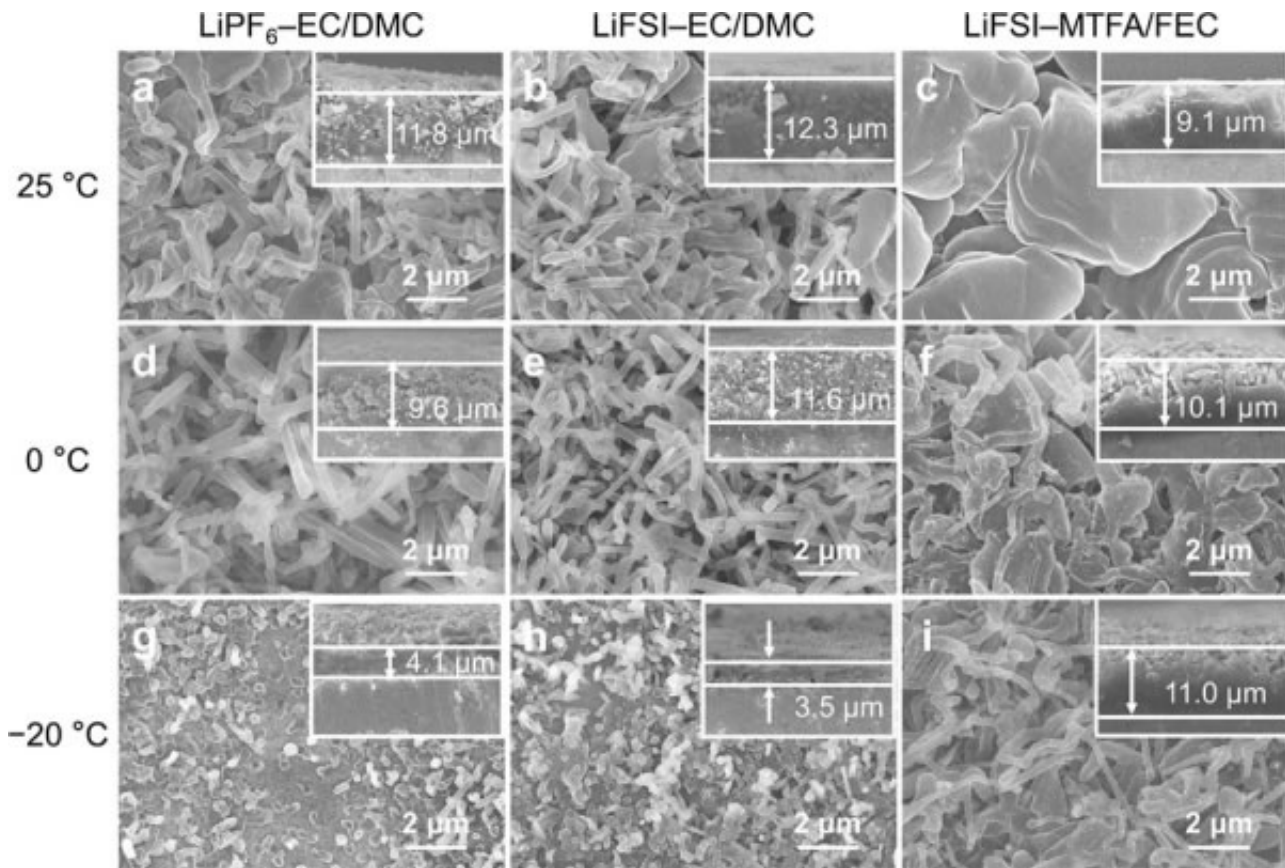


图3. 沉积锂形貌。在 (a-c) 25、(d-f) 0和 (g-i) -20 时，在不同电解液中沉积锂的形貌 (大图) 和厚度 (插图)。

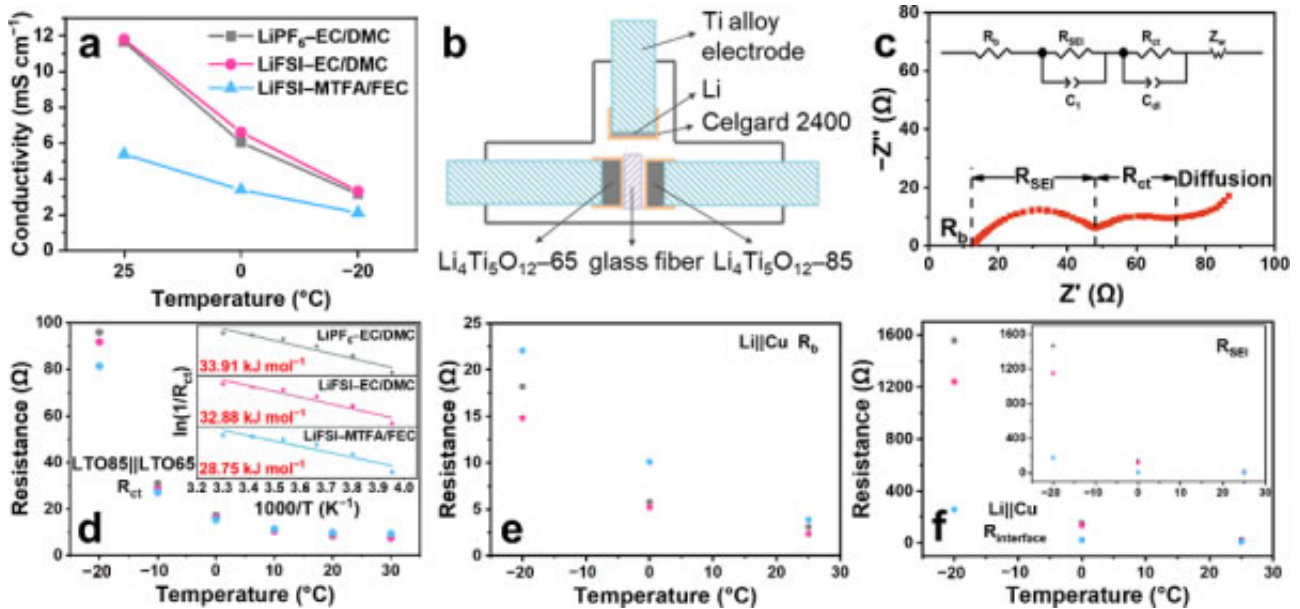


图4. 锂沉积动力学。(a) 在不同温度下三种电解液的离子电导率变化；LTO85 (代表锂化到85 mAh g⁻¹的Li₄Ti₅O₁₂电极)||LTO65三电极电池 (b) 装置及 (c) 电化学阻抗谱和等效电路示意图；(d) 利用图c中的等效电路拟合得到的LTO85||LTO65三电极电池的电荷转移阻抗 (R_{ct}) 值 (大图) 及Arrhenius关系 (插图)；Li||Cu电池首周沉积锂后的 (e) 欧姆阻抗 (R_b)、(f) 界面阻抗 ($R_{interface}$) 和SEI阻抗 (R_{SEI} , 图f中插图)。

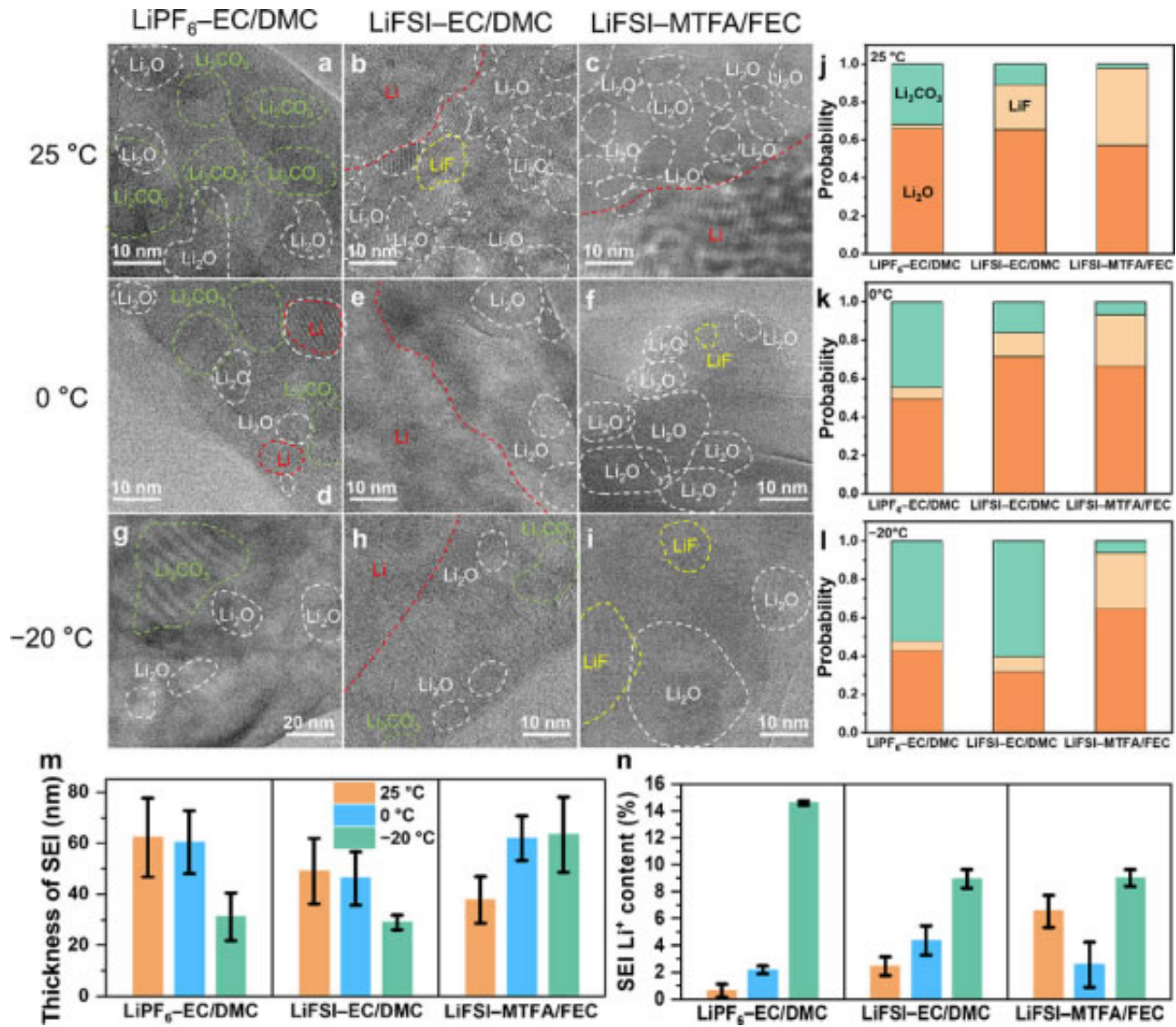


图5. 沉积锂表面SEI膜表征。(a-i) Cryo-HRTEM图像；(j-l) SEI膜中无机组分(Li₂O、LiF和Li₂CO₃)出现频率的统计分析；(m) SEI膜厚度；(n) 形成SEI膜消耗的活性锂的量。

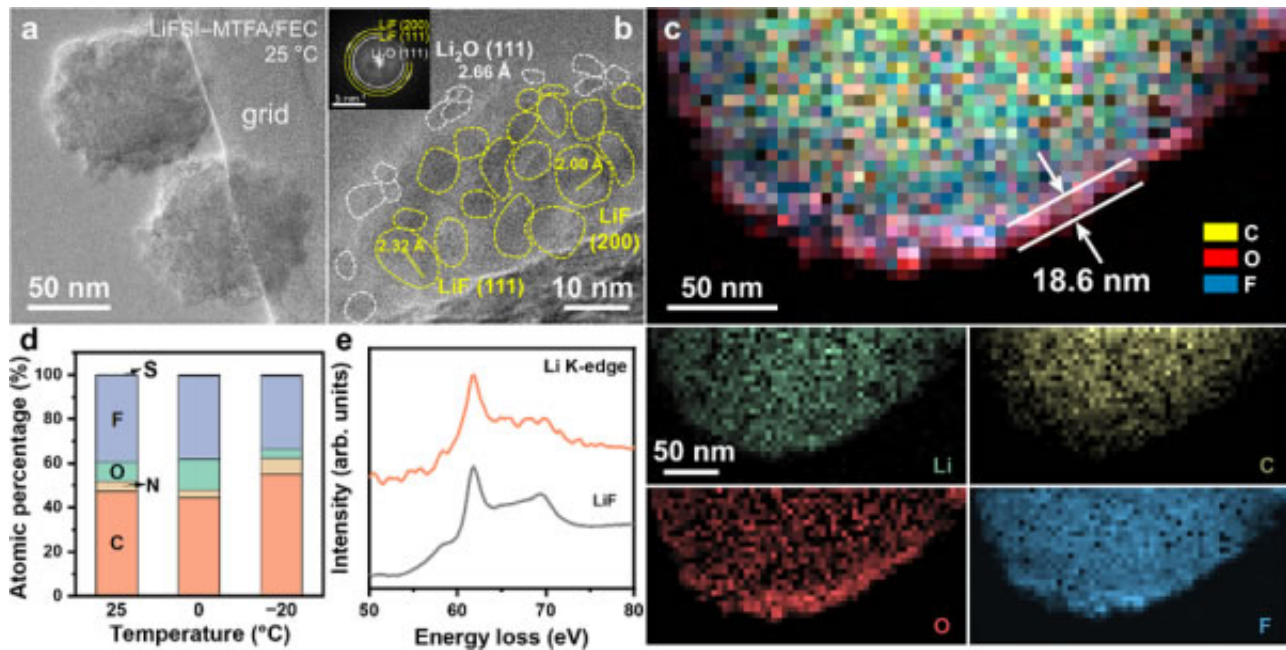


图6. LIFSI – MTFA/FEC电解液中的游离SEI成分和结构表征。(a、b) Cryo-HRTEM图像；(c) Cryo-EELS面扫；(d) Cryo-EDS元素定量结果；(e) Li的K吸收边的EELS谱线。

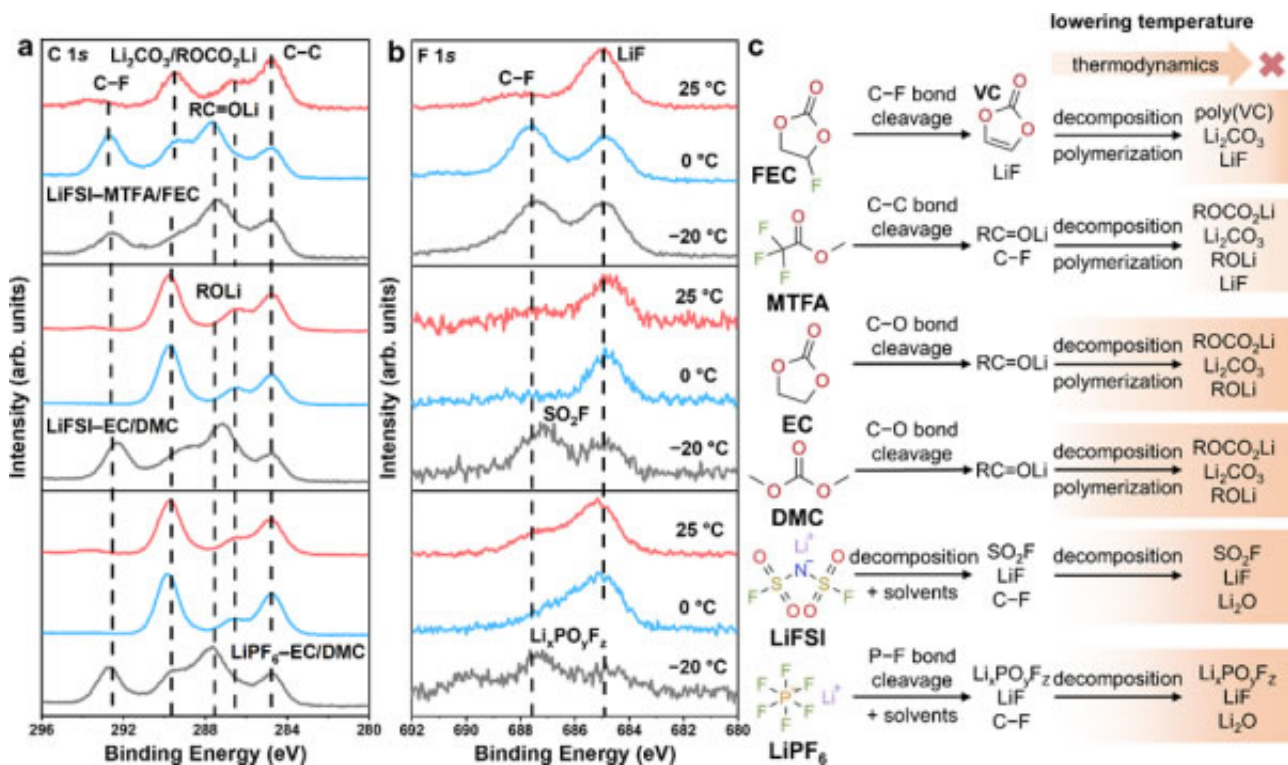


图7. 三种电解液还原反应路径。不同条件下沉积锂表面SEI膜的(a) C 1s和(b) F 1s的XPS谱图分析；(c) 锂盐和溶剂的可能分解路径和对应产物。

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