

## 青岛能源所高电压固态锂电池研究获系列进展

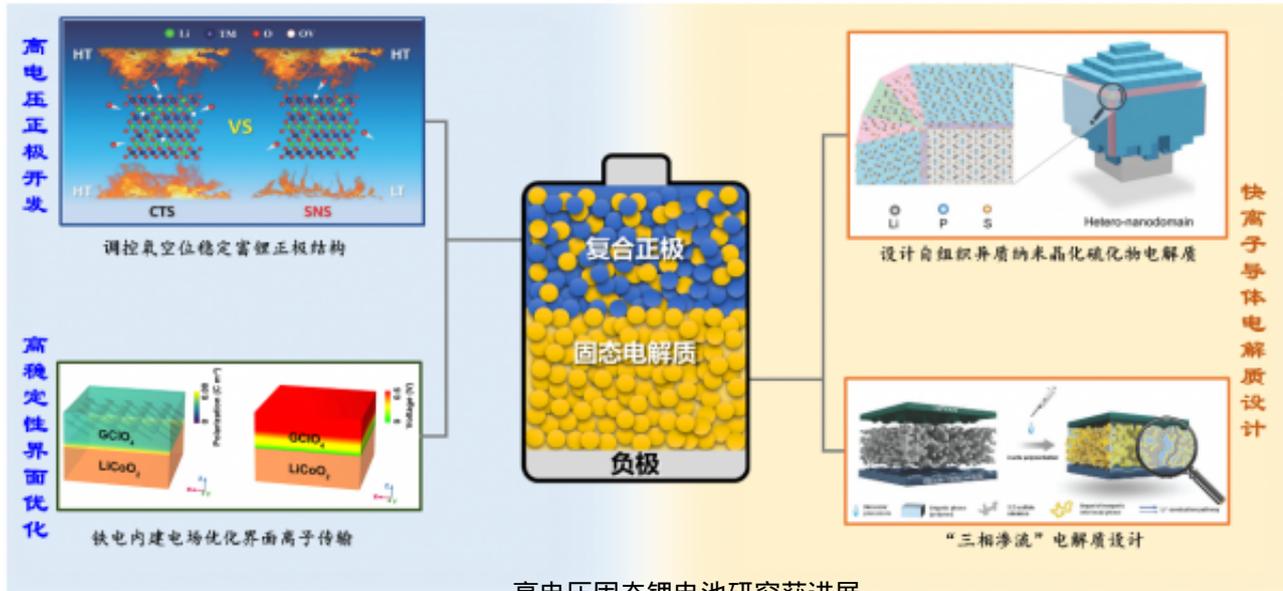
近日，中国科学院青岛生物能源与过程研究所固态能源系统技术中心在高电压固态锂电池关键材料研究方面取得进展。相关成果分别发表在《自然-通讯》、《先进能源材料》、《先进功能材料》和《化学学会评论》等期刊上。

采用高电压氧化物正极材料和硫化物固态电解质的全固态锂电池具有高能量密度和高安全性的优势，可显著提升电池续航能力，是新型储能技术领域的重要研究方向，对于发展新能源汽车、智能电网、深海电源等具有重要意义。然而，氧化物正极材料在高工作电压时存在反应动力学较差的O<sub>2</sub>-氧化还原反应，产生非稳态O<sub>2</sub>p空穴和O<sub>2</sub>并引发结构相变，导致电池在大电流时容量低且衰减迅速，倍率性能和循环寿命难以满足实际应用需求。而且，硫化物固态电解质的室温锂离子电导率还有待继续提高，以加速高负载、高倍率型高电压固态锂电池的发展。

为解决高电压正极材料中氧缺陷化学导致的结构相变问题，该团队在前期改进材料制备技术的研究基础上，进一步开发了一种Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>表面修饰的过渡金属离子从材料内核到外壳呈全浓度梯度分布的富锂锰基正极材料。其中，内核0.5LiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>·0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>高浓度Mn、低浓度Ni元素的分布起到提供高容量的作用，外壳0.5LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>·0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>低浓度Mn、高浓度Ni的元素分布起到稳定材料表面结构的作用。与非浓度梯度设计的富锂锰基正极材料相比，该材料在循环150圈后，其放电比容量、容量保持率分别由189.1 mAh g<sup>-1</sup>、87.6% 提高到205.1 mAh g<sup>-1</sup>、95.3% (25 °C)。更重要的是，Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>表面修饰与全浓度梯度设计的复合策略使材料的热分解温度从289.6 °C 提高到332.2 °C。因此，采用全浓度梯度设计策略制备的富锂锰基正极材料具有优异的结构稳定性、循环稳定性和热稳定性。同时，该研究在揭示O<sub>2</sub>-较差氧化还原反应动力学诱导的锂离子异质传输机制的研究基础上，进一步发现了过渡金属离子/O<sub>2</sub>-离子空间异步活化的反应机制，验证了富锂锰基正极(1-x)LiMO<sub>2</sub>·xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>微结构设计在提升O<sub>2</sub>-氧化还原反应动力学方面的显著作用。根据上述研究工作，研究人员撰写综述，对氧化物正极材料中氧缺陷的热力学和动力学问题进行系统分析，并提出了启发性见解。

为提升固态锂电池的倍率性能，该团队在纳米离子学中晶界促进载流子输运的理论基础上进行创新，研发了一系列三相渗流结构固态电解质并提出微区相分离结构加速锂离子传输的新策略，开发出一种自组织异质纳米晶化的固态电解质制备技术，获得了室温离子电导率高达13.2 mS cm<sup>-1</sup>的硫化物电解质Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>。相较传统硫化物玻璃陶瓷电解质，其电导率提高了约100倍，保证了在高活性物质负载量时高电压固态电池的快速离子输运，实现了室温下固态电池能量密度400 Wh kg<sup>-1</sup>的突破。在多年工作积累下，研究团队将分子铁电材料应用于固态锂电池以提高其界面锂传输能力。分子铁电材料解决了界面副反应和空间电荷层阻碍锂传输的瓶颈问题，而且在2.6-4.6 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li) 的电压范围内，0.1 C倍率下LiCoO<sub>2</sub>基固态锂电池的初始放电比容量达到210 mAh g<sup>-1</sup>，比不含铁电材料的电池容量显著提升。在1 C倍率时，放电容量达到124 mAh g<sup>-1</sup>，使该高电压固态锂电池表现出较好的快充能力。

上述工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、中国科学院战略性先导科技专项、中国博士后基金、山东省自然科学基金，以及中国科学院青年创新促进会等的支持。



原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/209282.html>