
中科院物理所水系电解液取得新突破

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/16076.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中科院物理所水系电解液取得新突破。2021年10月11日，中国科学院物理研究所的索鏊敏研究员与美国陆军实验室的许康博士合作在Nature Chemistry上发表了一篇题为Aqueous interphase formed by CO₂ brings electrolytes back to salt-in-water regime的新研究。

该研究首次发现LiTFSI与CO₂存在特殊的强相互作用，这种新的锂盐-气体-水的化学结合态可以诱导Li₂CO₃还原形成SEI膜，实现水系电解液电化学窗口拓宽。该研究发现使得宽电位水系电解液不再单纯依赖超高盐浓度，成功实现由高盐浓度向低盐浓度的转变，在提升了电池动力学性能同时又大幅降低了电解液成本，为未来实现低成本长寿命高性能水系电池提供了一条全新解决思路。

论文通讯作者是许康，索鏊敏；第一作者是岳金明。

近年来，水系二次电池因为安全、绿色和低成本受到研究人员广泛关注，但受限于水系电解液电化学窗口窄，水系二次电池存在输出电压低，能量密度低，自放电高以及循环寿命差等问题，从而大大限制了其广泛应用。为了实现宽电位水系电解液，超高盐浓度Water-in-salt电解液被提出，通过提高盐浓度实现溶剂-离子相互作用调制降低水的电化学活性和实现SEI离子导体钝化膜，成功将水系电解液电化学窗口拓宽至3V及以上（Science 350, 6263, 2015, JACS 139, 51, 2017）。但是于此同时，伴随着电解液盐浓度的不断提升，电解液粘度急速上升，电导率快速下降，固液转化温度趋于室温，导致超高盐浓度WIS电解液动力学性能和低温性能变差、电解液成本升高等一系列问题。因此，如何在宽电位电解液中实现优异的动力学性能和低温性能和低成本，成为了水系电解液和水系二次电池面临的关键技术挑战。

近期，中国科学院物理研究所研究员索鏊敏课题组通过研究不同溶解气体对SEI膜形成和稳定影响过程中（图1-图2），发现LiTFSI水溶液与CO₂之间存在特殊的强相互作用，该相互作用可以促使形成富CO₂电解液体系，并在随后的电化学过程中在负极还原形成Li₂CO₃，进而实现SEI膜动力学保护，从而实现电解液电化学窗口的拓宽。

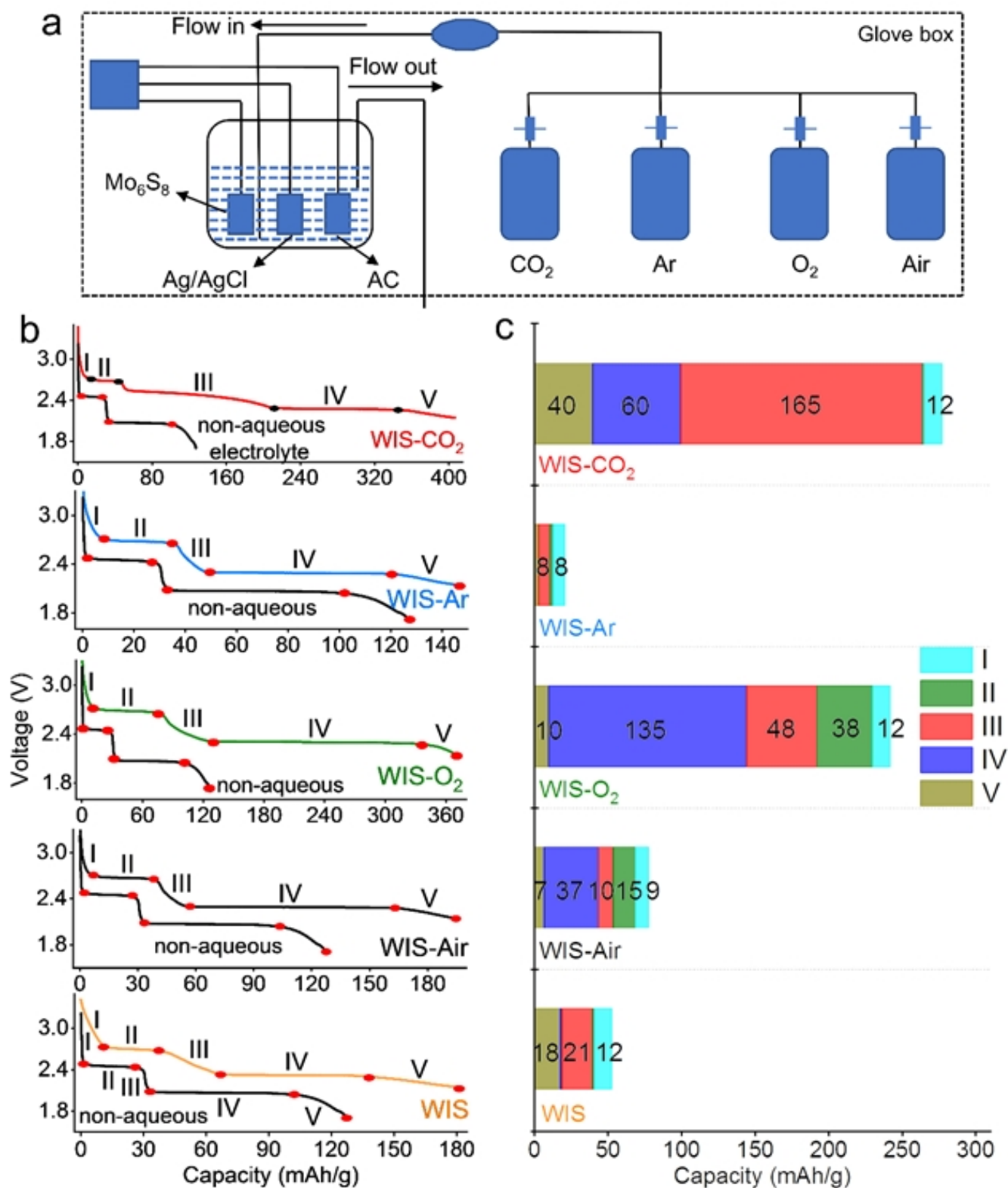


图1：不同气体氛围下WIS电解液中首周放电容量的定量分析。a) 三电极装置工作环境示意图，其中AC代表活性炭。b) 三电极装置下，Mo₆S₈在不同气体处理后的WIS电解液中的首周放电曲线，其中Mo₆S₈在有机体系扣式电池中的首周放电曲线用作对比。c) 与Mo₆S₈在有机体系中的结果相比，不同放电阶段气体还原贡献的容量。

图2：三电极装置下，Mo6S8在不同气体氛围下的WIS电解液中所形成的固态电解质界面SEI膜的成分分析。a) 三电极装置下，Mo6S8在不同气体处理后的WIS电解液中的首周放电曲线汇总。XPS及Ar离子刻蚀后的XPS联合TEM的结果来表征不同气体氛围下WIS电解液中循环后的Mo6S8的界面化学及结构，b) CO₂，c) Ar，d) O₂，e) Air。

进一步研究发现这种强相互作用对盐的浓度具有依赖性，并呈现先增后减的趋势，在低盐浓度5 m LiTFSI (Salt-in-Water, SIW) 时最强 (图3)。

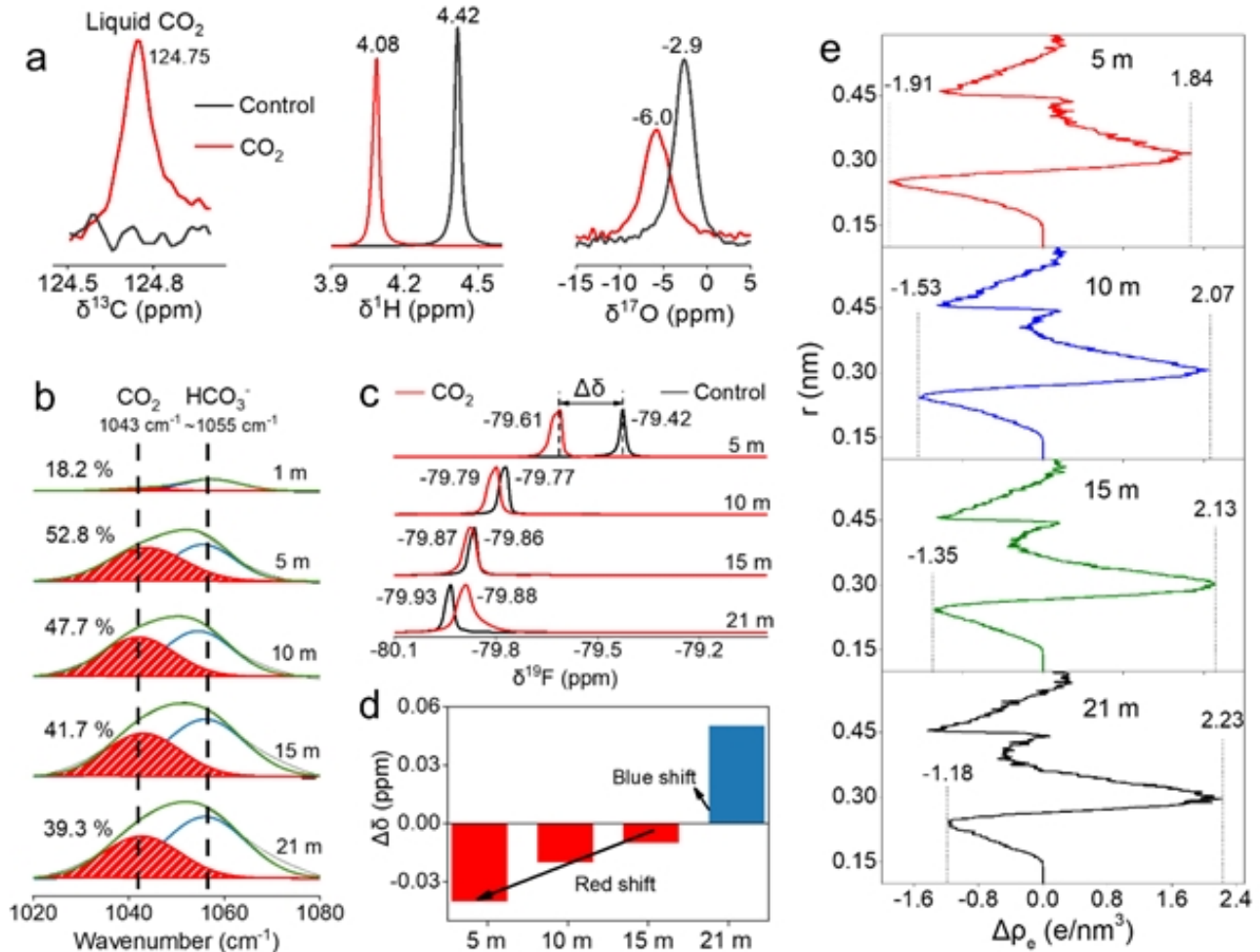


图3：CO₂气体处理前后CO₂与TFSI阴离子的相互作用。a) CO₂处理前后5 m LiTFSI溶液的¹³C，¹H和¹⁷O核磁共振谱。b) 不同浓度电解液用CO₂气体处理后的红外光谱对比。c) 不同浓度LiTFSI电解液用CO₂气体处理前后¹⁹F的NMR化学位移对比。d) 给出了c)中相应的偏移值。e) TFSI阴离子中F元素周围电子云密度变化的分子动力学模拟分析 ($\Delta\rho_e = \rho_{e,CO_2-dealt} - \rho_{e,control}$)。c) -e) 的结果显示CO₂与TFSI阴离子之间具有较强的相互作用。

研究人员随后进一步发现，与传统超高盐浓度WIS (21 LiTFSI-H₂O) 电解液相比，CO₂-SIW电解液不但具有相当的宽电化学窗口，而且离子电导率是前者的10倍，粘度减低了一个数量级，固-液转变温度下降了50度 (为-40 °C)，且成本降低了44 % (图4)，这些明显的物理化学变化都将为未来设计低成本高性能高电压水系电池提供更大的空间。

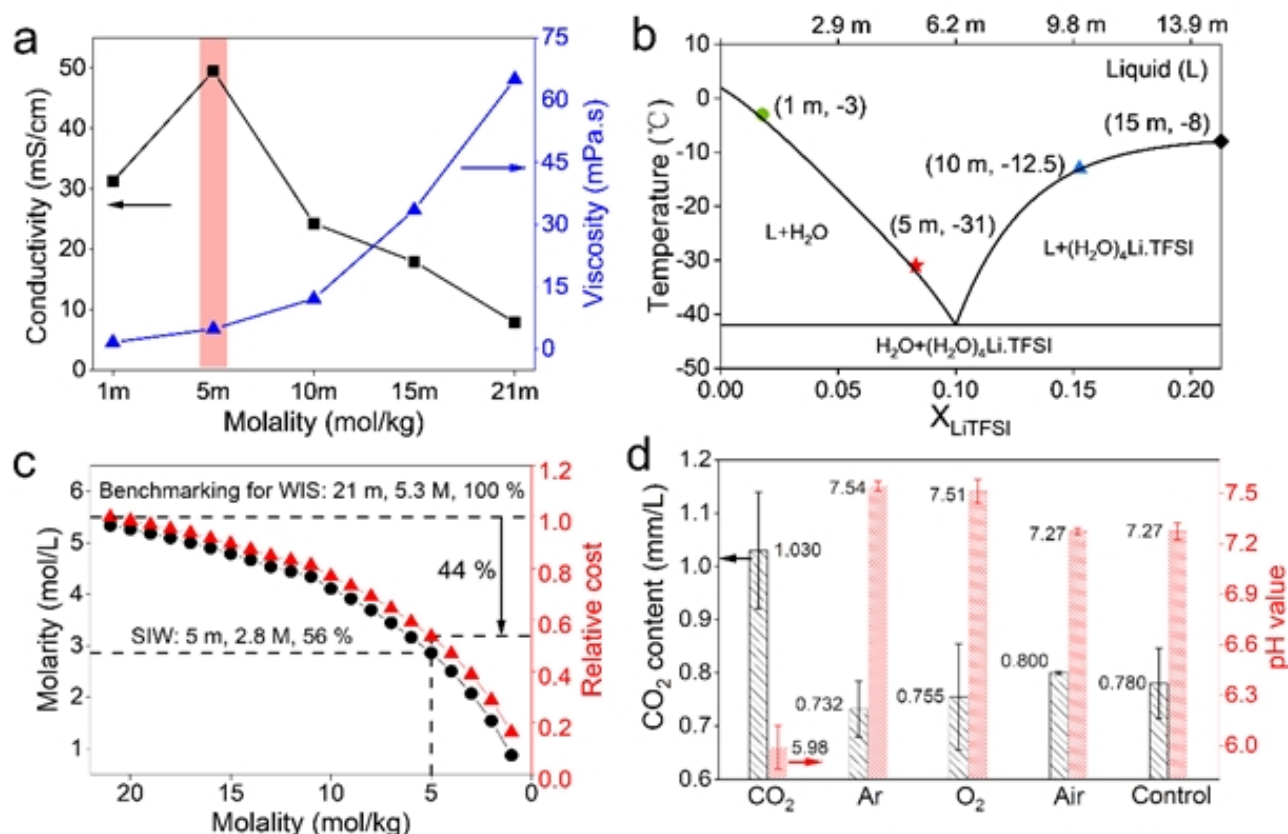


图4：5 m LiTFSI溶液的物理化学性质。a) LiTFSI水溶液电导率和黏度随浓度的变化，正如粉红色阴影所展示的，5 m表现出最高的电导率和最小的黏度。b) 依据1 m，5 m，10 m和15 m的DSC结果给出的LiTFSI-H₂O的两相分布相图，很显然，5 m具有更低的液相点温度（-31）。c) 由21 m到1 m溶液成本的变化趋势以及M（mol/L）与m（mol/kg）的对应关系。d) 不同气体处理后5 m LiTFSI溶液的CO₂含量及pH的对比，control是指没有处理过的5 m LiTFSI溶液，所有样品都测试了三次以求取平均值，相应的标准偏差以误差条的形式给出。

受到上述重要研究发现启示，研究者进一步提出采用富CO₂的低盐浓度电解液（5 m LiTFSI）（CO₂-SIW）来实现高电压水系锂离子电池（> 2 V），采用该类电解液的2V水系锂离子电池（LiMn₂O₄-Mo₆S₈）表现出优良的电化学性能，且循环过后的Mo₆S₈负极表面形成了有效的SEI钝化膜（图5）。

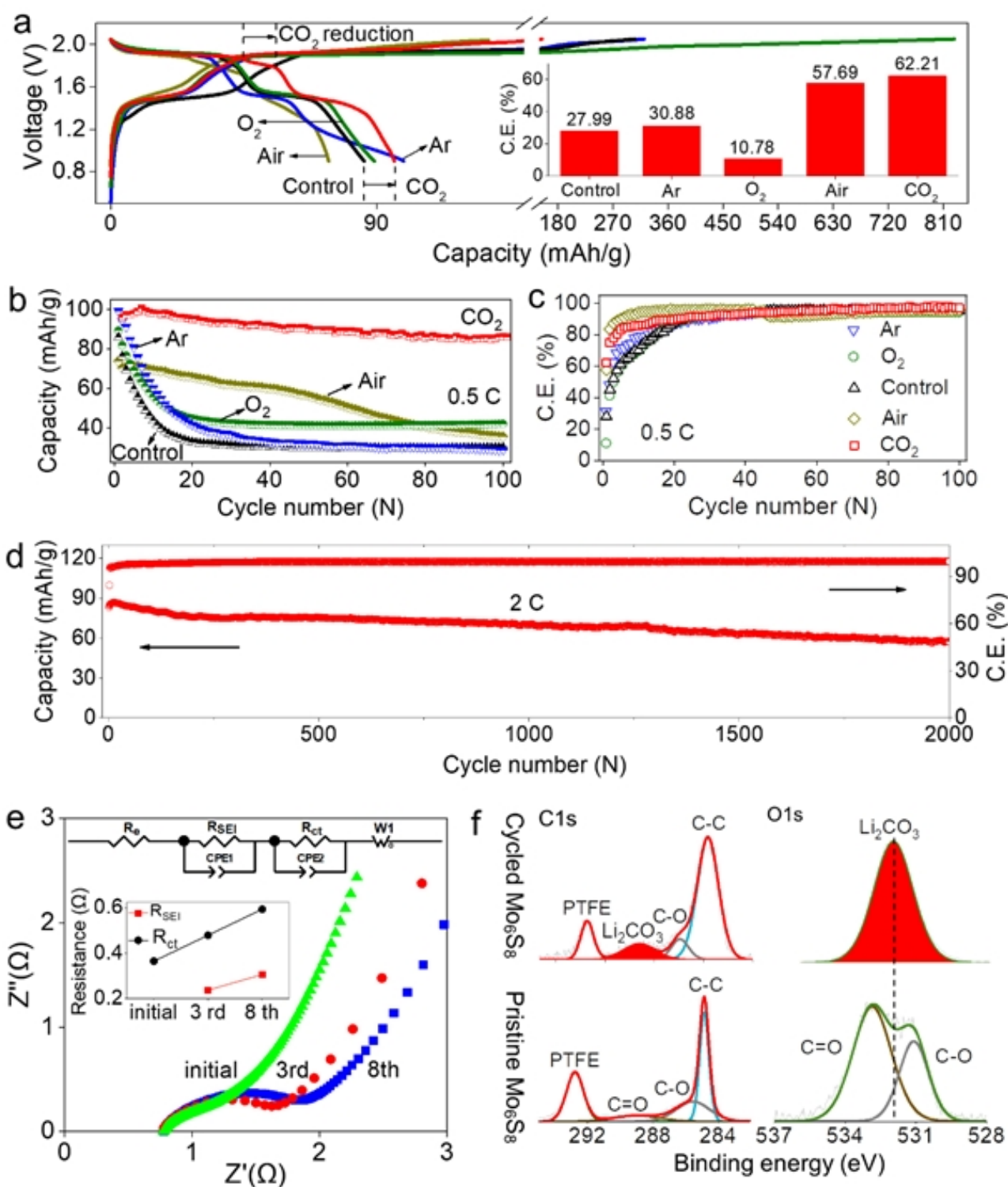


图5：水系全电池（LiMn₂O₄/CO₂-SIW/Mo₆S₈）的电化学性能，其中LiMn₂O₄与Mo₆S₈的质量比是2：1，比容量的计算是依据负极的质量来计算的。a) 全电池在CO₂-SIW电解液以及对比电解液中的首周充放电电压曲线，库伦效率被标注在图内。b) 全电池在0.5 C下的循环性能以及对应的库伦效率c)。d) 全电池在2 C下的长循环性能。e) CO₂-SIW电解液下全电池的电化学阻抗谱及对应的拟合结果。f) Mo₆S₈电极循环前后的XPS（C1s和O1s）图谱。

更重要的是，得益于低盐浓度电导率高，粘度低，液相点温度低等优势，水系锂离子全电池动力学性能和低温性能得到了大幅提升，主要表现为在超厚和高载量电极（334 μm ，40 mg/cm^2 ）以及-40

低温条件下可以稳定高效工作，这是原有超高盐浓度WIS电解液无法实现的（图6）。

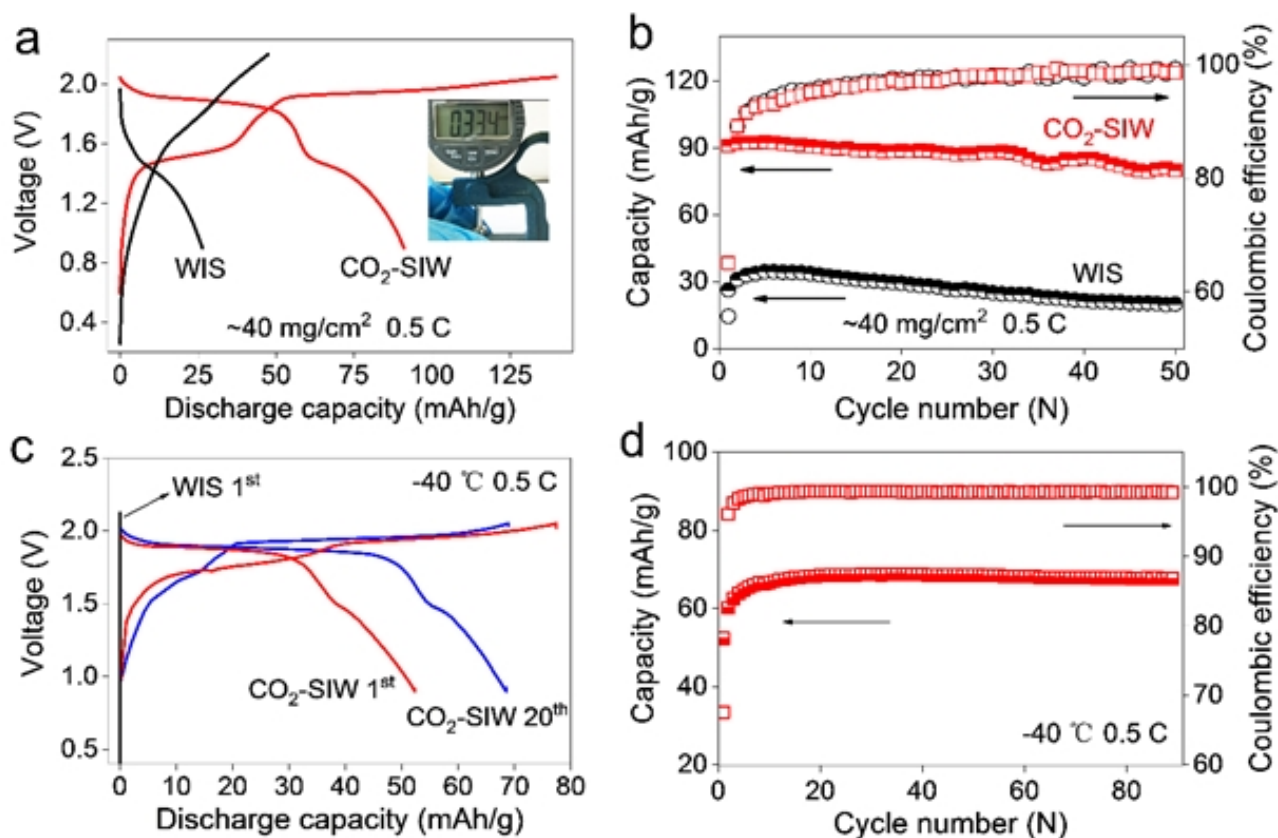


图6：CO₂-SIW电解液和WIS电解液下LiMn₂O₄-Mo₆S₈全电池的动力学性能，LiMn₂O₄与Mo₆S₈的质量比为2：1，比容量的计算是依据Mo₆S₈负极的质量来计算的。厚电极（40 mg/cm^2 ，300 μm ）下的a) 首周充放电曲线以及b) 循环性能。低温（-40 °C）下的c) 首周充放电曲线以及d) 循环性能。

总结来看，该工作首次发现了LiTFSI-CO₂之间存在特殊相互作用，这种存在于锂盐-气体-水间的新化学态，为实现高电压水系电池提供了一种全新的界面调控手段，从而使得开发宽电位水系电解液不再单纯依赖超高盐浓度来实现，为宽电位水系电解液的设计开发提供了新思路。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-021-00787-y>

作者：索鏊敏等 来源：《自然-化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发