一种使用功能化分子筛隔膜的超高容量锂氧气电池

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/20817.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！

一种使用功能化分子筛隔膜的超高容量锂氧气电池。
2022年11月9日，吉林大学徐吉静教授团队在Matter期刊上发表了一篇题为In situ construction of glass fiber-directed zeolite microtube woven separator for ultra-high-capacity lithium – oxygen batteries的研究成果。

该工作受生物矿物组织自组装的启发，采用前驱体支架-固相结晶方法，成功开发了一种具有定制化表面的、三维网络微米管结构的分子筛隔膜。该隔膜可以结合捕获和转化放电中间体两个步骤，从而将放电反应区域由正极拓展至隔膜，大幅提高了锂氧气电池的放电容量。采用定制化表面的分子筛隔膜的锂氧气电池表现出超高的放电容量、优异的循环寿命和良好的安全性，展示出其在未来储能电池领域广阔的应用前景。

文章的第一作者为吉林大学在读博士生郑丽君和白璞博士，通讯作者为吉林大学徐吉静教授。

续航里程短和充电速度慢是限制电动汽车发展的核心难题。可充电锂氧气电池的理论能量密度远远高于最先进的锂离子电池(~3 kWh kg − 1，基于O2 + 2Li+ + 2e − ↔Li2O2)，有望为解决这一问题提供有效方案。目前，锂氧气电池发展面临的主要挑战是正极上不规则堆积的绝缘性放电产物Li2O2堵塞氧气、离子和电子的传质通道，最终限制了电池的比容量。为了使正极能够容纳更多的放电产物，提高实际的放电容量，众多研究人员将重点放在了正极材料的微观结构设计和电解液添加剂上，以调节Li2O2的生长行为和形貌，实现大功率放电下的高容量。然而，在正极表面堆积过多的放电产物会导致过高的充电过电位，进而导致电池能量效率低和循环性能差。因此，如何保证放电产物数量的同时，又不产生对正极钝化的负面影响，是一个看似矛盾但又亟需解决的难题。如果通过设计一种功能化隔膜，将电池放电反应区域由正极拓展至隔膜，则可很好地解决这一矛盾。分子筛是一类微孔硅铝酸盐，由于其有序的微孔、优异的热稳定性和表面的可设计性，这些优势完全符合功能性隔膜设计的所有要求。传统的分子筛隔膜通常采用将分子筛生长在隔膜基底上或作为无机添加剂引入到复合隔膜中，这会堵塞隔膜的离子传输通道，且隔膜本身不会参与到正极放电反应的过程。因此，制备一种具有引导放电产物沉积行为功能且自身具有自支撑结构的分子筛隔膜至关重要。

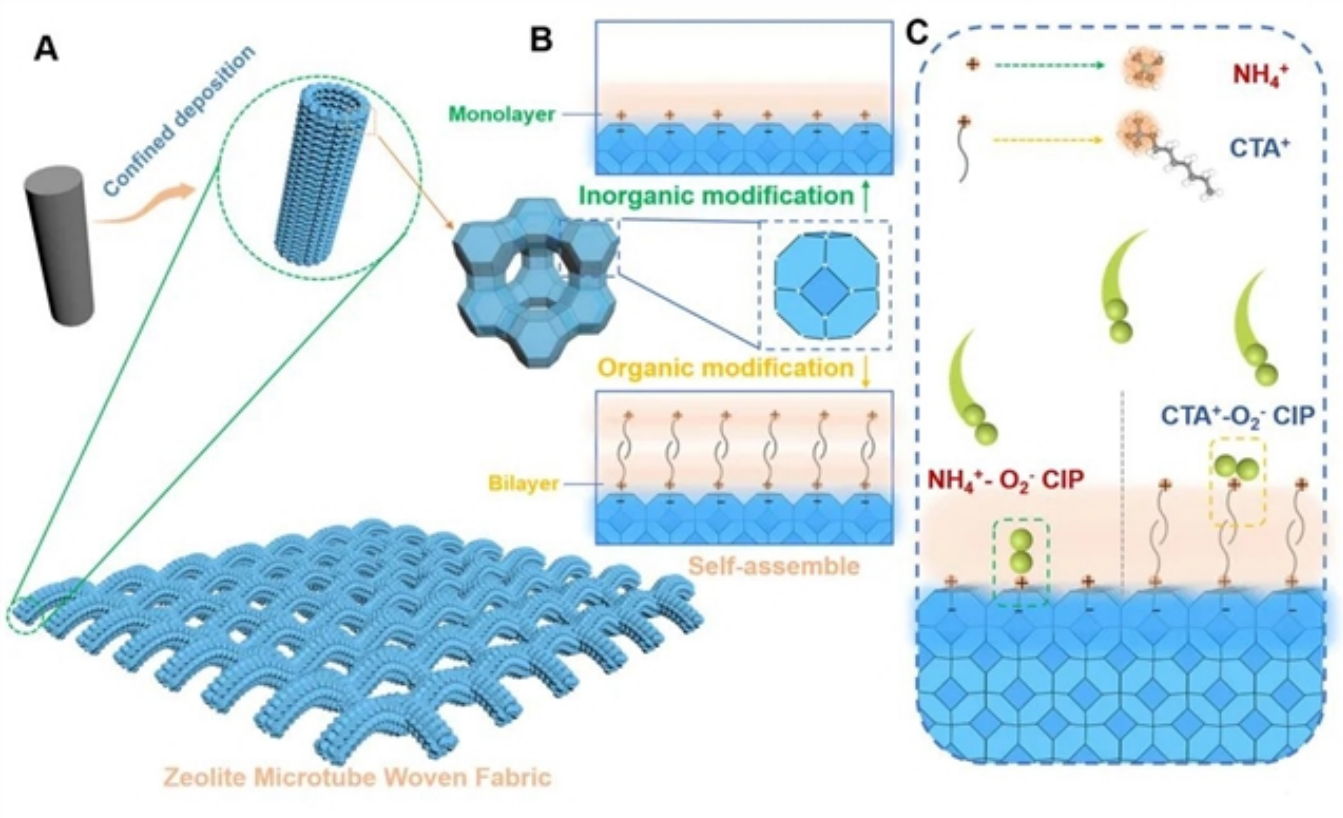


图1：分子筛隔膜的合成方法和工作机理

鉴于此，吉林大学徐吉静教授团队以玻璃纤维为支架模板，通过前驱体支架-固相结晶合成新策略，成功制备了具有独特三维网络微米管无纺布结构的自支撑分子筛(ZMT WF)隔膜，实现了具有超高容量的锂氧气电池。该隔膜得益于分子筛中丰富的天然埃级孔隙和微米管无纺布结构形成的有序离子输运通道，展现出高达2.2× 10 − 2 S cm − 1的离子传导率(图1)。特别是，分子筛隔膜可以结合捕获和转化放电中间体两个步骤，从而将放电反应区域由正极拓展至隔膜，大幅提高了锂氧气电池的放电容量。此外，隔膜优异的热稳定性可有效防止电池短路而引起的着火和爆炸，提升了电池的安全性。采用定制化表面的分子筛隔膜的锂氧气电池表现出超高的放电容量、优异的循环寿命和良好的安全性，展示出其在未来储能电池领域广阔的应用前景。

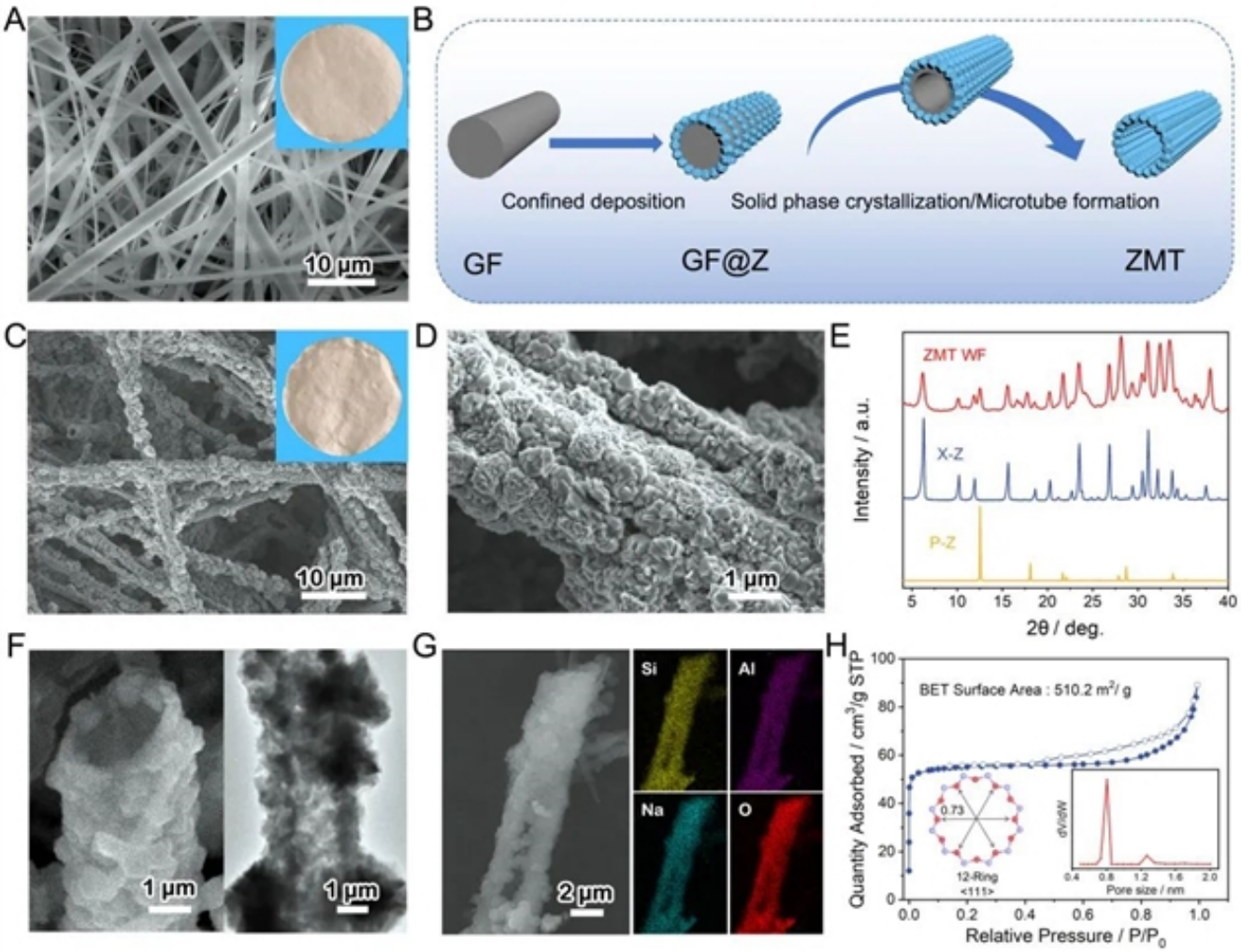


图2：原位合成的分子筛微米管无纺布隔膜的特征

扫描电镜、高分辨透射电镜、X射线衍射和傅里叶红外光谱等表征技术均证明了微米管支架和三维网络结构的ZMT WF隔膜的成功制备(图2)。随后，使用交流电化学阻抗谱评估了ZMT WF隔膜在25 °C下的离子电导率，其离子电导率高达2.2× 10 − 2 S cm − 1，这得益于分子筛具有丰富的天然埃级孔隙，能够优先控制大尺寸TFSI − 的迁移;此外，微米管结构中分子筛之间的空隙也为Li+离子的扩散提供了快速传输通道。

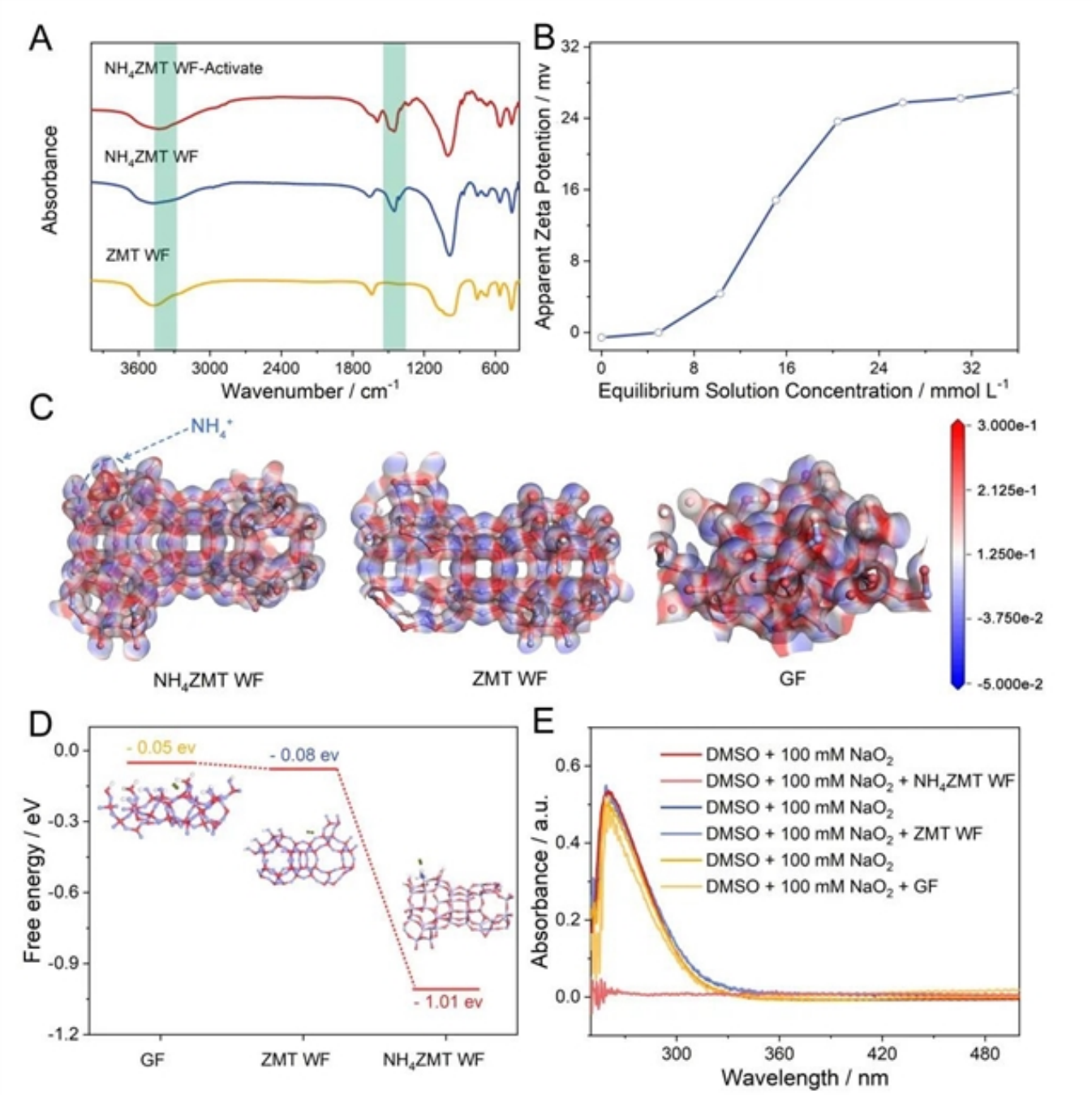


图3：ZMT WF隔膜的表面改性

分子筛具有优异的阳离子交换能力和表面可设计性，通过阳离子交换作用对ZMT WF隔膜进行改性，使其表面电荷性质发生逆转。溴化铵改性分子筛微米管无纺布隔膜的功能化定制表面富含带正电荷的NH4+，反应中间体O2－可通过与NH4+作用形成离子对NH4+-O2－CIP而被捕获在分子筛隔膜的表面，然后在放电过程中发生歧化反应并转化为最终放电产物Li2O2(图3)。

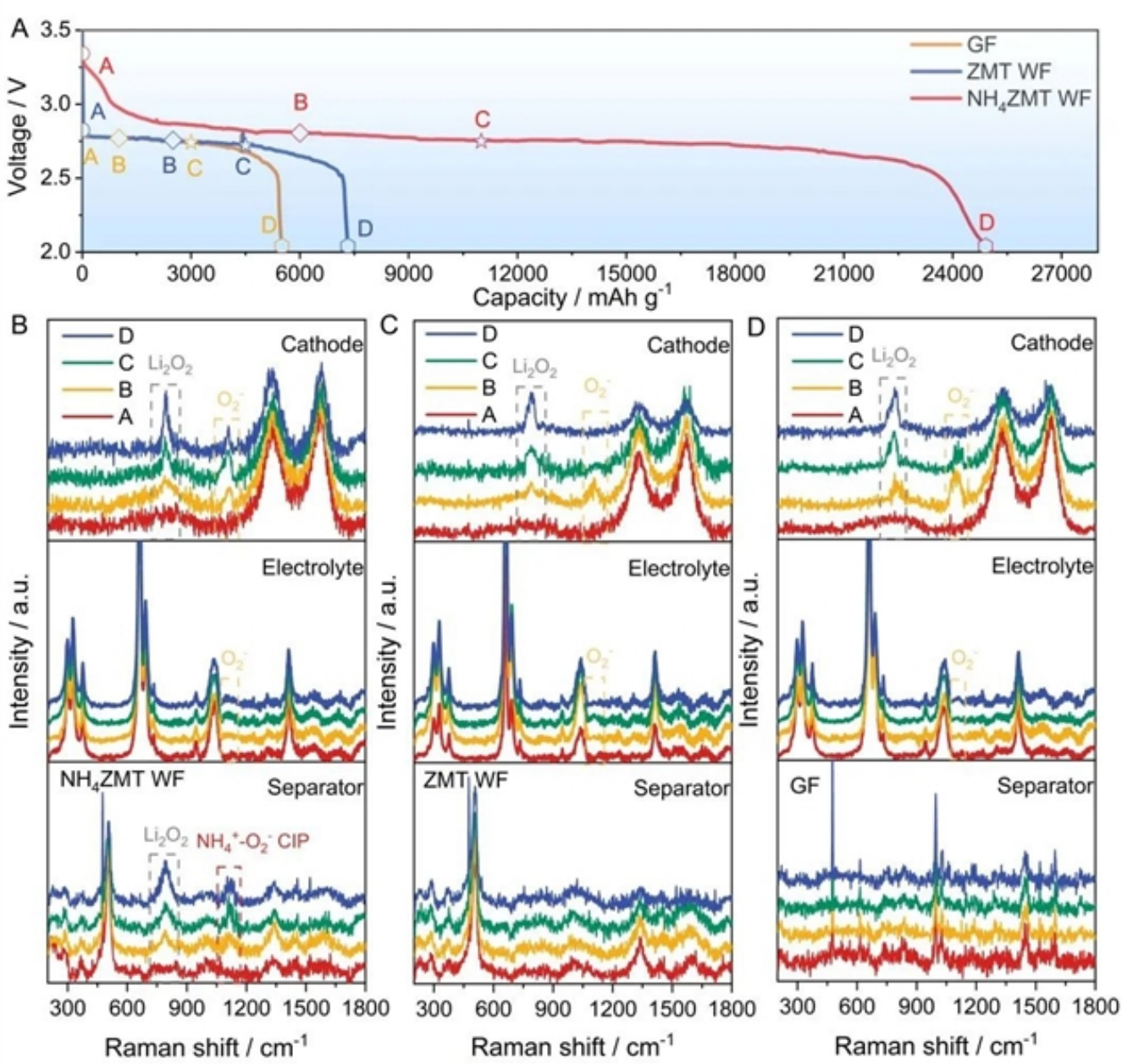


图4：ZMT WF隔膜表面的放电反应过程

原位电化学拉曼光谱显示，在分子筛隔膜表面可以明显观察到NH4+-O2－CIP(1125 cm－1)和Li2O2(790 cm－1)存在的证据，说明溶解在电解液中的O2－被吸附并形成NH4+-O2－CIP，随后迅速发生歧化反应，在分子筛隔膜表面快速生成Li2O2。表面功能化分子筛隔膜结合了捕获固定和转化两个步骤，从而使放电反应区域由空气正极延伸到隔膜，大幅提高了电池的放电容量(图4)。基于该隔膜的锂氧气电池的放电容量高达25100 mAh g－1，远高于商用玻璃纤维隔膜的5500 mAh g－1。此外，通过合理选择改性基团的大小、结构和电荷性质，可以实现人为调控放电反应过程，进而可控调节最终放电产物的组成和形态，可进一步提升电池的放电容量。

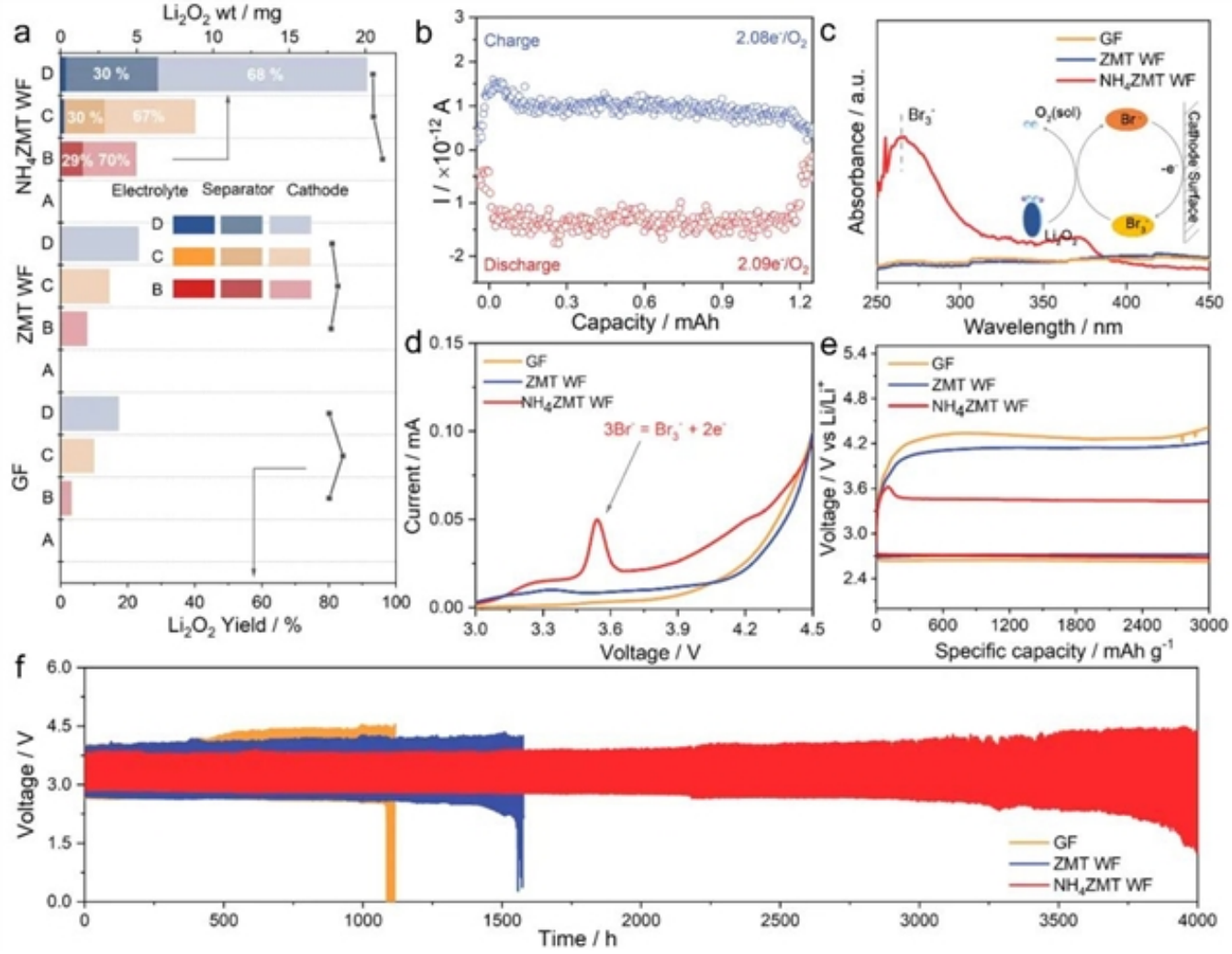


图5：锂氧气电池的电化学性能

得益于ZMT WF隔膜独特的三维网络微米管结构和可设计的表面性质，使用ZMT WF隔膜的锂氧气电池在保持超高放电容量的同时也展现出4000次的超长循环寿命(图5)，展示了表面功能化定制的分子筛隔膜在未来储能系统中广阔的应用前景。(来源：科学网)

相关论文信息：https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.10.013

作者：徐吉静等 来源：《物质》

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转发