

中国科学家解析高电压锂金属电解液设计新原则

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20920.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！

中国科学家解析高电压锂金属电解液设计新原则。2020年11月17日，浙江大学的范修林研究员团队联合腾讯优图实验室在Chem期刊上发表了一篇题为Deciphering and modulating energetics of solvation structure enables aggressive high-voltage chemistry of Li metal batteries的新研究。

该成果报道了如何调节溶剂化结构的动态稳定性来设计新型高电压锂金属电解液。作者利用实验和理论计算证实了稀释剂-阴离子相互作用与电解液氧化稳定性之间的关系，为下一代高电压电解液的开发提供了一个可行性方案。

第一作者是浙江大学吴遵纯硕士研究生和李如宏博士，论文通讯作者是浙江大学范修林研究员。本文还受到浙江大学陈立新教授、范利武研究员的大力支持。

锂金属负极具有最高的理论比容量(3860 mAh g^{-1})和最低的电位，因此，从能量密度角度来说，锂金属电池代表了化学储能的极致。近年来，高浓度和局部高浓度电解液体系将锂金属的镀/剥离库仑效率提高到了99.1%以上，同时可以在4.3 V高电压正极下稳定循环。因此，LMBs的研究再次被工业界和学术界所关注。尽管这些工作在改善锂负极(LMA)沉积形貌及库仑效率，提高电池循环性能方面取得了非常不错效果，但关于正极一侧的抗氧化机制仍缺乏深入的研究。另外，伪高浓电解液形成条件也缺乏系统性的阐述。上述关键问题限制了LMB高电压电解液的进一步发展。

在这项工作中，范修林研究员团队基于LiFSI/DME的局部高浓电解液体系，分析阐述了电解液氧化稳定性的根源。通过剖析多种非溶剂作为稀释剂的可行性，发现稀释剂-阴离子相互作用是避免相分离的关键。对于DME体系来说，稀释剂的静电势需要 $>25 \text{ kcal/mol}$ 。在保证电解液均相的前提下，一个较弱的稀释剂-阴离子相互作用可以提高溶剂化结构的稳定性，进而提高电解液的抗氧化性。换句话说，稀释剂可以通过影响溶剂化结构的稳定性来影响电解液体系的抗氧化性。基于上述分析，研究组筛选出了2H, 3H-十氟戊烷(HFC)作为一种新型稀释剂，与DME配成新型醚基LHCE后，除了可以稳定负极循环外，在实用条件($20 \mu\text{m Li}$, NMC/LCO正极载量 $3.7\sim 4 \text{ mAh/cm}^2$, N/P=1~1.08)下的LMBs中，新型电解液体系可以以 $>99.9\%$ 的库仑效率稳定循环超过180圈(容量保持率 $>90\%$)。

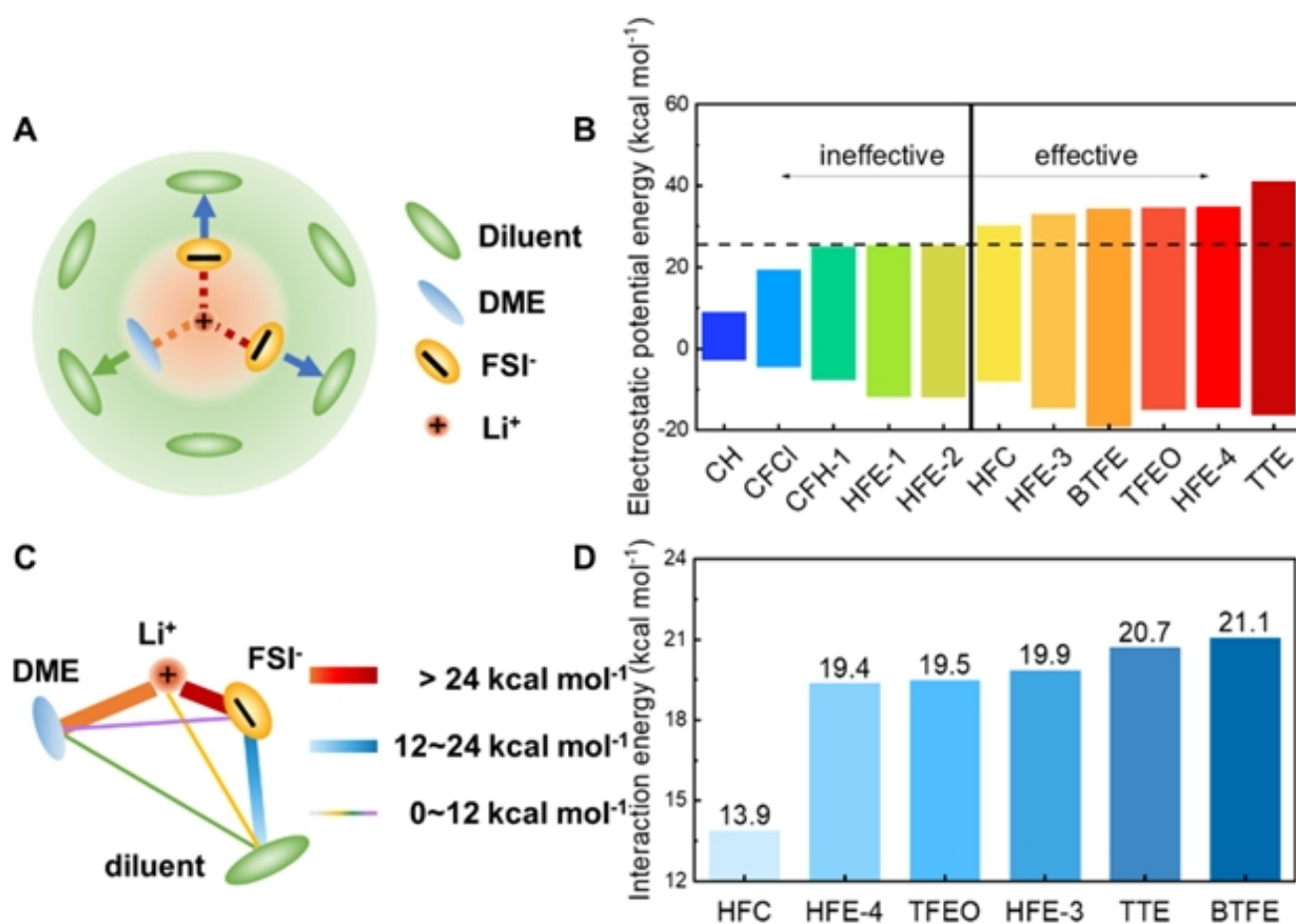


图1：伪高浓电解液(LHCE)中电解液组分间潜在的非共价相互作用

根据电解液成分之间的相互作用来筛选稀释剂。稀释剂与锂离子溶剂化结构的相互作用力会对电解液体系的稳定性产生一定影响，稀释剂-阴离子相互作用力越大，DME就越容易从Li⁺的配位结构中脱配。为了验证这个机理，研究组从一系列的惰性非溶剂中挑选了相互作用力较弱的HFC，并与目前报道的氟醚类稀释剂做比较，以三(三氟乙氧基)甲烷(TFEO)为例。

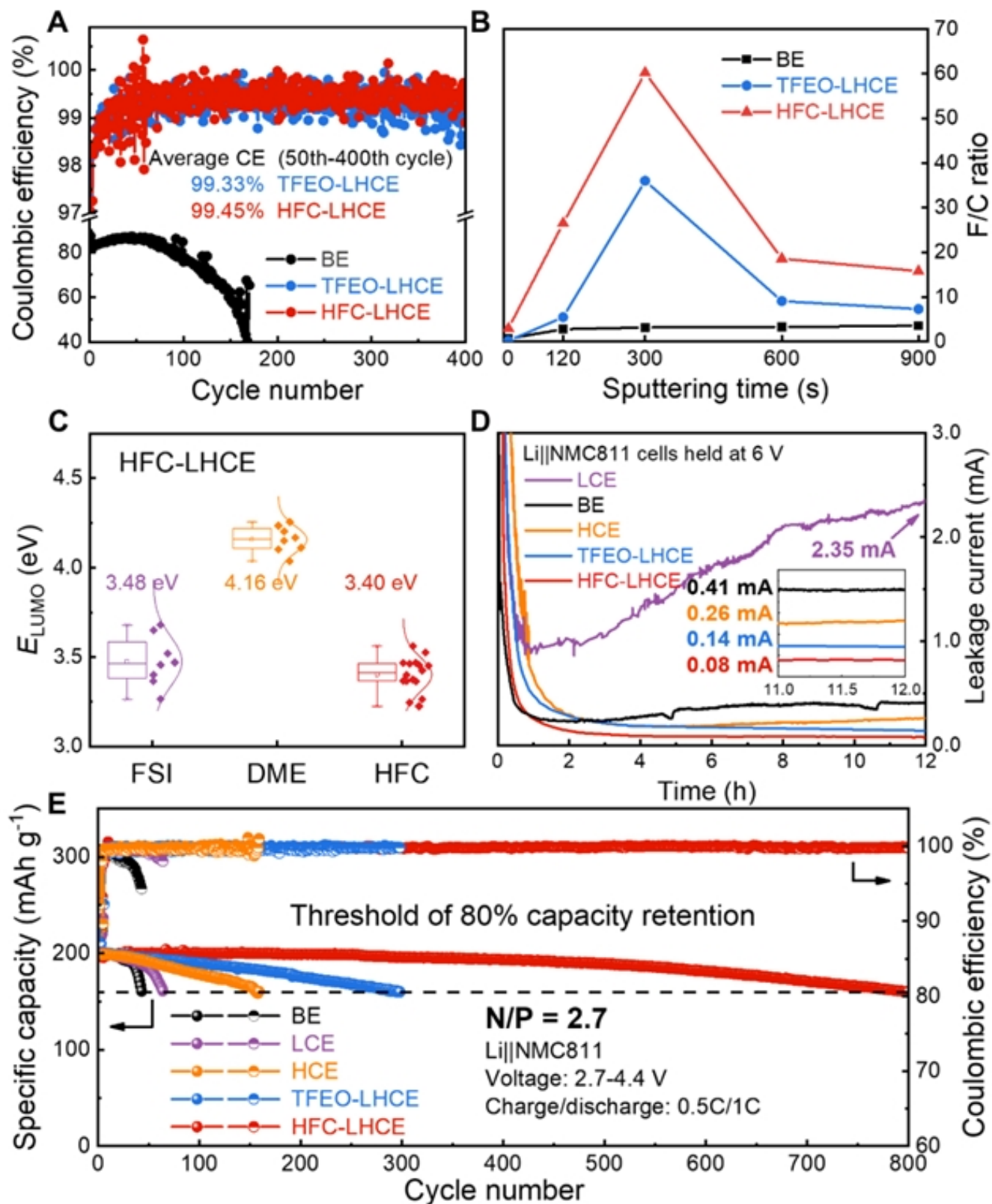


图2：不同电解液的电化学性能

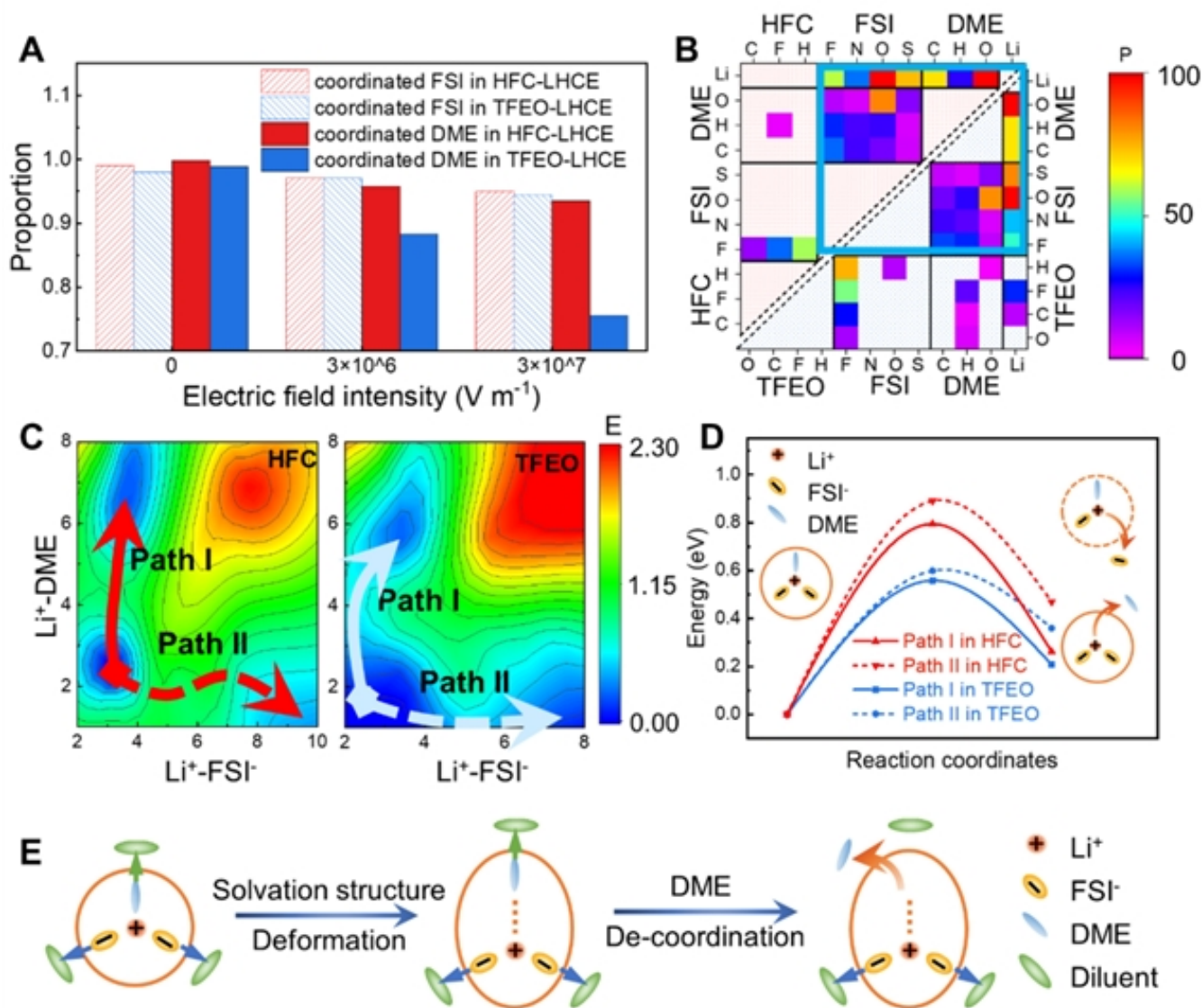


图3：HFC-LHCE和TFEO-LHCE中去配位行为的能量学研究

溶剂化结构的静态及动态稳定性分析。在拉曼光谱和分子动力学模拟中，这两种局部高浓电解液都具有类似的Li⁺-溶剂-阴离子的配位结构。但是当施加一个类似双电层的电场时，阴离子和溶剂的配位稳定性在HFC-LHCE和TFEO-LHCE中表现出一定差异。通过对去配位过程的二维势能面扫描分析发现，HFC-LHCE中的DME和FSI阴离子的去配位能垒要高于TFEO-LHCE。

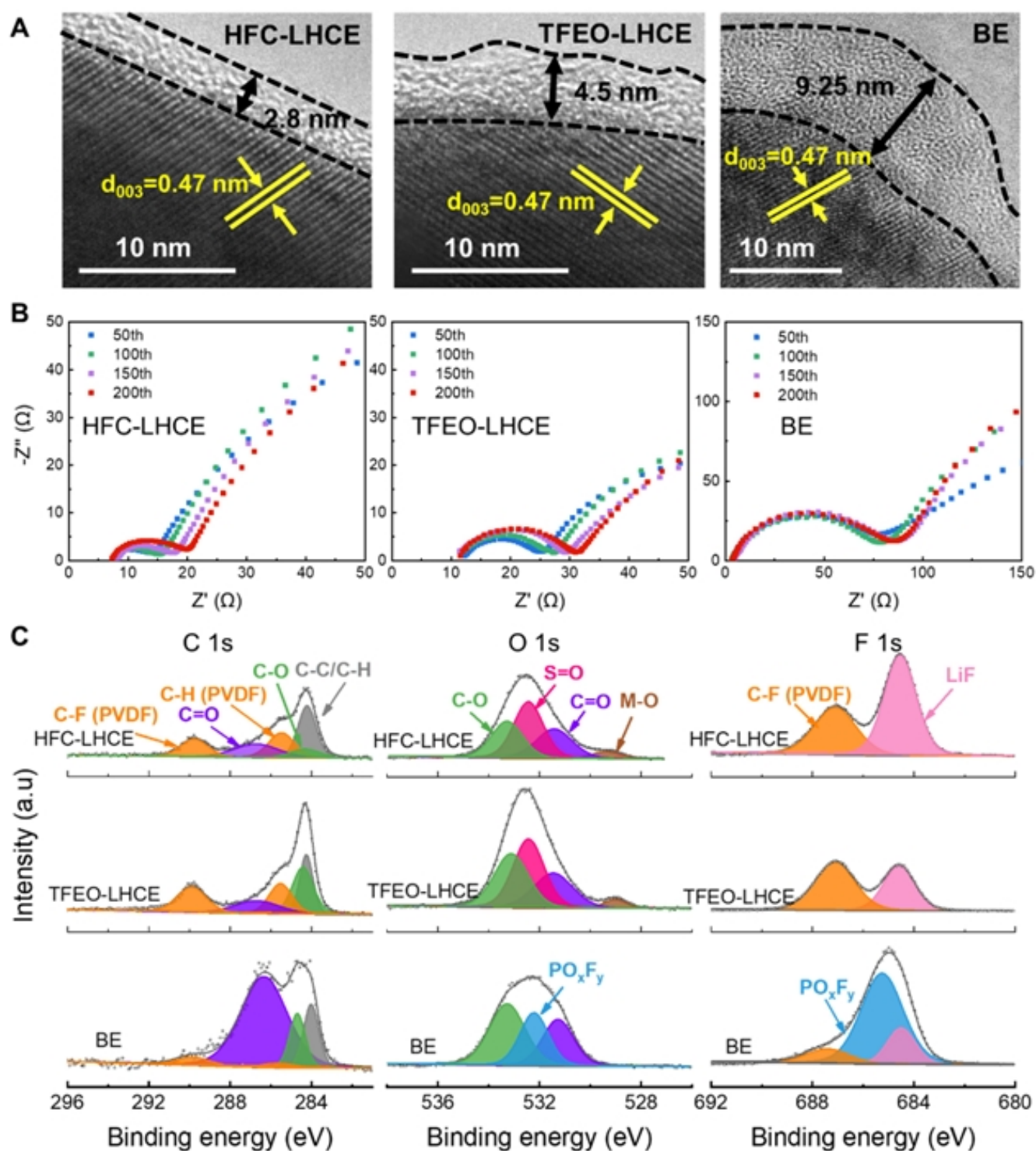


图4：NMC811正极上CEI的表征结果

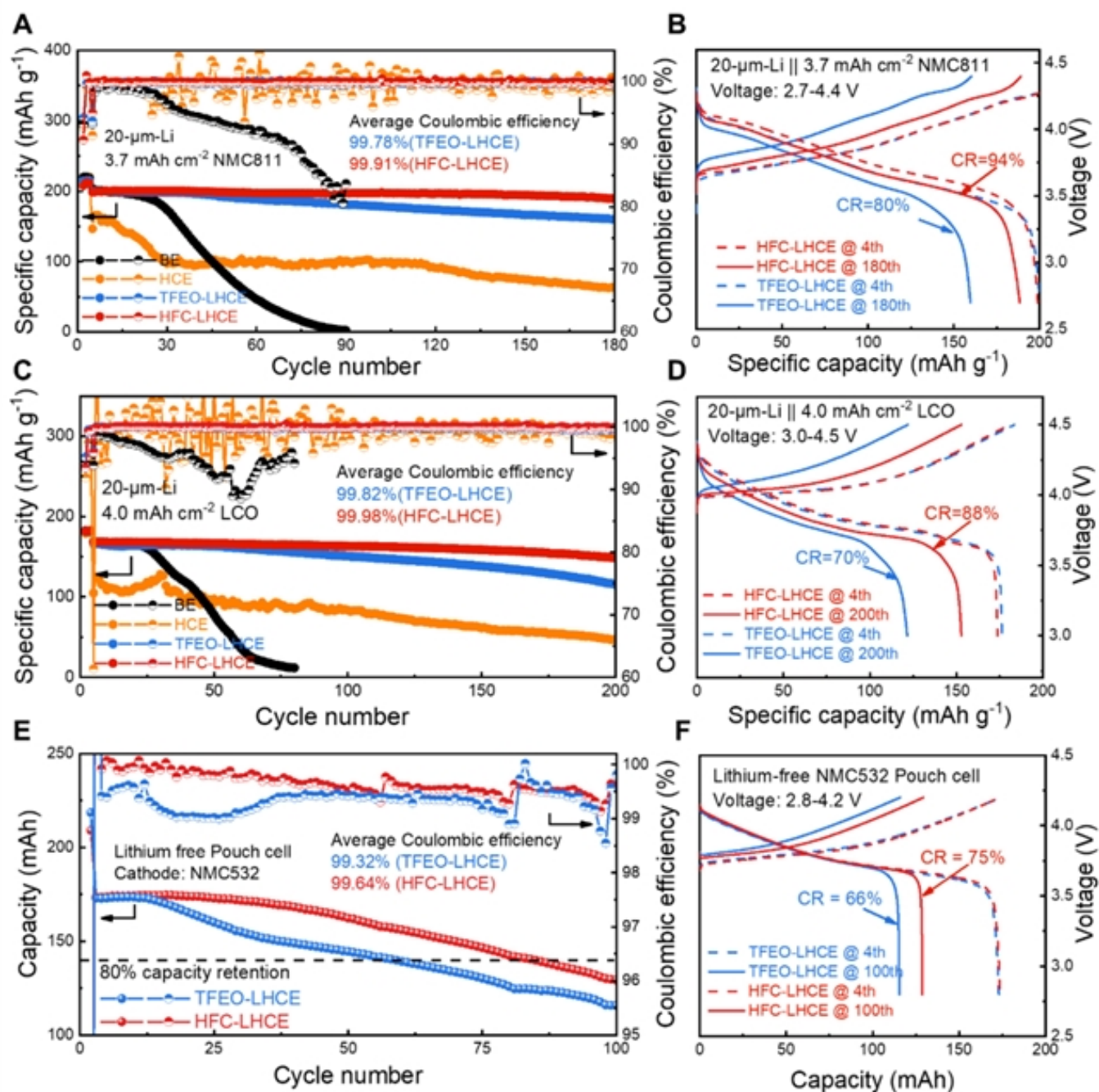


图5：锂金属全电池电化学表现

氧化稳定性提升的实验验证。由于HFC-LHCE中DME去配位过程得到抑制，溶剂分解被抑制，形成更薄且无机物含量更高的CEI界面层，在降低界面阻抗的同时增强了对正极的保护作用，进一步延长了锂金属电池的循环寿命。

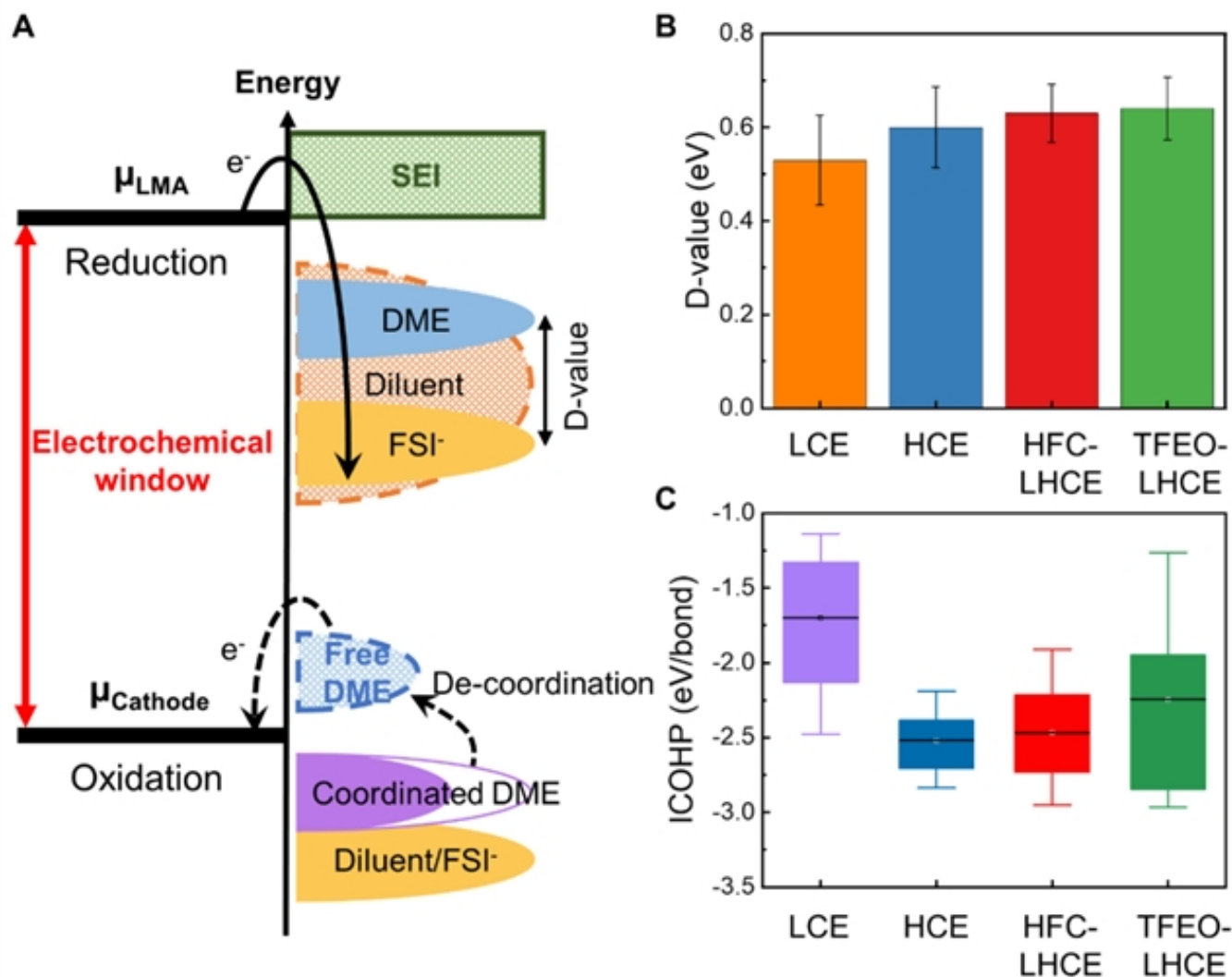


图6：描述LHCE在正极和负极电化学性能的参数

概括来说，LMB中负极循环的稳定性取决于电解液分解形成的SEI，而正极循环的稳定性取决于溶剂化结构的稳定性。晶体轨道哈密顿布局(ICOHP)可以反映Li⁺配位的紧密程度。这个值越低，锂离子的配位结构就越稳定，进而去配位态的DME含量减少，电解液的氧化稳定性提高。因此，对于后续筛选理想稀释剂，应该遵循以下原则：1)极性足够弱，不溶解任何锂盐；2)静电势足够强，足以与电解液混溶；3)与锂离子溶剂化结构的作用足够弱(尤其是与阴离子)，在施加外加电场的情况下，尽量不影响溶剂化结构。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.10.027>

作者：范修林等 来源：《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