

上海硅酸盐所在高性能锂氧气电池研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/6407.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！

上海硅酸盐所在高性能锂氧气电池研究中取得进展。锂金属具有极高的理论比容量和金属电极中最低的氧化还原电位，在锂氧气、锂硫、固态锂金属电池等高比能储能体系中得到了广泛的研究。目前，在锂金属面临的一些主要挑战中，稳定的固体电解质界面膜(SEI)的生成以及无枝晶的锂沉积在其中占据了主要地位。SEI膜的组分是决定锂金属负极稳定性的关键因素。因此，需要合理控制有机-无机复合的SEI膜中的有机成分，以及研究SEI膜在与活性氧、多硫化物或氧化还原介质相互作用下的结构演变过程。锂氧气电池是现有锂金属电池体系中理论比容量最高的，研究SEI膜在氧化环境中的生长机制，获得高能量利用效率、长循环寿命的锂氧气电池，具有重要意义。

以合理调控锂氧气电池负极SEI膜有机组分，解决可溶性催化剂(也称作氧化还原电对或氧化还原媒介体，RMs)在锂氧气电池中发生穿梭效应导致能量利用效率降低这一核心问题为目标，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员张涛团队提出采用有机碘作为双功能可溶性催化剂。有机碘通过还原性乙基脱离以及随后的氧化过程在锂金属表面原位生成SEI膜，显著提高了能量利用效率，改善了电池的循环性能。相关研究成果以Anode Interfacial Layer Formation via Reductive Ethyl Detaching of Organic Iodide in Lithium-Oxygen Batteries为题发表在《自然-通讯》上(Nature Communications, 2019, DOI: 10.1038/s41467-019-11544-8)。论文第一作者为上海硅酸盐所在读博士研究生张晓平，导师为张涛。

有机碘种类丰富，和有机基团结合的碘既能够以离子键形态存在，也能够以共价键形态存在。在该工作中，通过和上海硅酸盐所集成计算材料研究中心研究员孙宜阳在理论计算方面开展合作，筛选出三乙基碘代硫(TESI)作为双功能可溶性催化剂。三乙基碘代硫的有机阳离子TES⁺在锂金属表面通过还原乙基脱离生成二乙基硫醚(DES)，脱离的乙基自由基在氧气存在条件下演化为CH₃CO₂Li。DES和CH₃CO₂Li作为SEI膜的主要有机组分，表现出了良好的柔韧性，并且与锂金属具有极好的亲和性。由有机组分(DES、CH₃CO₂Li)以及无机组分(Li₂CO₃、Li₂O、Li₂S)复合的SEI膜作为锂离子导体和电子绝缘体，不仅能够抑制可溶性催化剂的氧化态与锂金属反应，而且能够快速传导锂离子，显著抑制锂枝晶的生成，使得电池的能量利用效率和循环性能获得了显著提升。

近期，张涛团队在抑制锂氧气电池中可溶性催化剂的穿梭效应方面的研究已取得系列进展，如：提出一种新型的双功能可溶性催化剂——碘代三甲基硅烷(TMSI)。在充放电过程中，一方面，TMSI可自释放I⁻离子形成氧化还原电对，降低充电过电势；另一方面，其阳离子基团TMS⁺可与锂负极表面经预处理形成的LiOH发生硅烷化反应，原位形成稳定的LiOSi(CH₃)₃保护层，有效抑制了I₃⁻/I⁻的穿梭效应和循环过程中电解液对金属锂的腐蚀(J. Mater. Chem. A., 2019, DOI: 10.1039/c9ta04268g, 封面热点论文)。此外，在前期的工作中率先设计了可视化的锂氧气电池，观察到可

溶性催化剂氧化态在充电过程中向锂金属的扩散，揭示了锂氧气电池中氧化还原电对的穿梭效应。同时提出自我防御型氧化还原电对概念，采用 InI_3 作为可溶性催化剂，在锂负极表面原位生成一层锂-铟合金层，能够显著抑制可溶性催化剂氧化态 I_3^- 与锂负极的反应，提高了电池的能量利用效率和循环寿命(Energy Environ. Sci., 2016, 9, 1024-1030)。

相关研究工作得到国家自然科学基金、中科院和上海市等的资助。

(a)三乙基碘代硫(TESI)有机阳离子的HOMO、LUMO轨道;(b)三乙基碘代硫在锂负极表面原位生成SEI膜示意图。

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