宁波材料所在高比能锂金属负极保护方面取得系列进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/9717.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！

针对能源储存应用迫在眉睫的问题，开发高能量密度电池体系成为过去20年科研界及工业界关注的重要课题。锂金属是锂电池负极的“圣杯”材料，具有超高的比容量（3860 mAh g^{-1}）和最低的氧化还原电势（-3.040V vs. 标准氢电极），在未来高能量密度储能体系（全固态锂电池、锂硫、锂氧电池）中扮演着重要角色。目前，以锂金属为负极、三元高镍材料为正极的液态锂二次电池是实现500 Wh kg^{-1}中短期储能目标的最佳候选材料之一。然而，锂金属与应用最为广泛的碳酸酯类电解液热力学不匹配，动力学性能较差，极易在锂金属负极表面形成物理化学不稳定的界面膜（Solid Electrolyte Interphase，SEI膜），加速锂枝晶生长和界面副反应，尤其在高倍率循环条件下失效更为严重。因此，开发锂金属负极保护技术，同时寻找动力性能优异且与锂金属负极稳定的电解液是当前行业发展的关键问题。针对以上问题，中国科学院宁波材料技术与工程研究所新型储能材料与器件团队长期以来进行了大量的界面保护结构设计，已在前期取得了一定进展（*Nano Energy* 2017, 39, 662-672；*Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1805638；*Nano Energy* 2019, 59, 110-119；*Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1802912）。在此基础上，团队基于锂金属负极的界面循环机理开展了更深入的基础及应用研究，并在近期取得了一系列进展。

负极保护技术方面，研究团队与美国太平洋西北国家实验室（Pacific Northwest National Laboratory）教授张继光、许武课题组共同合作，基于一种简单有效的离子置换反应在锂金属表面制备了一种银-氟化锂人工界面（图1a）。锂离子在银颗粒表面具有较高的吸附能，可有效降低锂离子在还原过程中的传质能垒，由此获得的锂金属成核过电势为2.2 mV，仅为其在常规锂负极表面沉积过电势的3%，可实现锂金属在沉积过程中的有序成核，避免局部的枝晶生长。得益于银颗粒-氟化锂交联的人工界面层的保护，在使用常规碳酸酯电解液的情况下，以1.8 mAh cm^{-2}三元材料（$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$）为正极的锂金属二次电池实现了500周以上的稳定循环，在第500周时的容量保持率高于80%。值得指出的是，此类保护方法同样适用于其它碱金属的负极保护，其中对于钠金属负极的有效保护也在本工作中得到证实（*Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1901764）。团队还与法国欧洲膜材料研究所（Institut Europeen des Membranes）合作，通过升温过程中硅铝合金中的体相共晶转变，获得了一种Al_2O_3-SiO_2的核壳结构（图1b），并基于此结构特殊的界面和体相成分，在锂化过程中快速形成了具有大量Li_xAl位点的铝基宿主结构用于高效存储锂金属，并与负载量高达4.5 mAh

cm^{-2}的过度金属氧化物正极构筑了稳定的锂金属全电池（*Nano Energy* 2020, 73 , 104746）。此外，团队人员还与江西理工大学教授欧阳楚英团队合作，发现在石墨烯表面容易沉积一层金属锂，且对后续沉积反应具有电子扰动作用，使得锂金属沉积极化显著增高，迫使锂离子通过缺陷沉积于石墨烯底层，原位形成人工SEI膜（图1c）。基于此理论认识开发的少层石墨烯-三维储锂结构，不仅能够显著提高液态电解质下锂金属的循环稳定性，还能够改善硫化物固态电解质与锂金属的界面稳定性（*Adv. Sci.* 2020, 2000237）。

电解液方面，腈类有机溶剂氧化窗口可达～5V，可覆盖现有主流电池材料的工作电压窗口，且介电常数高、粘稠度低、解离效果好，可形成动力性能极佳的电解液体系，已被广泛应用于超级电容器。但是腈类溶剂极度腐蚀锂金属，一直无法被应用于锂金属电池。近期，团队与美国太平洋西北国家实验室张继光、许武课题组共同合作，首次开发出了应用于高比能锂金属电池的腈类高盐浓度电解液（图1d）。此类高盐浓度电解液不但兼具了腈类溶剂的高氧化稳定性，同时对锂金属的库伦效率可达99.2%以上，且具有优异的大电流性能，能在4 mA cm^{-2}的电流密度下实现致密的锂金属沉积。使用腈类高盐电解液，可实现高负载（2 mAh cm^{-2}以上）4.5V锂金属电池的稳定循环（*Adv. Funct. Mater.* 2020, 2001285）。

以上工作获得宁波市2025项目（2018B10061）以及国家重点研发计划（2018YFB0905400）的支持。

图1
基于（a）银-氟化锂人工界面，（b）富Li_xAl位点铝基宿主结构和（c）少层石墨烯-三维储锂结构的锂金属负极保护；（d）对锂稳定的新型腈类电解液

研究团队单位：宁波材料技术与工程研究所

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