

创新 务实 多元

科研动态

当前位置: 首页 > 新闻动态 > 科研动态

上海硅酸盐所提出锂金属电...
中国建筑材料联合会党委书...
上海硅酸盐所第一届知识产...
上海硅酸盐所组织召开国家...
上海硅酸盐所在金属卤化物...
上海硅酸盐所研制的多种材...
上海硅酸盐所在氟基固态电...
上海硅酸盐所在表面增强拉...
上海硅酸盐所多名研究员入...
中科院文献情报中心党委书...
上海硅酸盐所在机器学习辅...
上海硅酸盐所联合上海巴斯...
上海硅酸盐所在弛豫铁电陶...
上海硅酸盐所承办第六期标...
上海硅酸盐所所长宋力听一...

上海硅酸盐所提出锂金属电池负极的非消耗型氟化流体界面调控策略

发布时间: 2021-05-11 12:32 | [【小中大】](#) | [【打印】](#) | [【关闭】](#)

为了满足下一代高比能电池的能量密度要求,具有高理论容量和低电化学电位的锂金属,是未来可充电电池(比如Li-S和Li-FeF₃)的理想负极。然而,负极锂枝晶不可控生长引起的固态电解质界面(SEI)不稳定、循环过程中锂的体积膨胀以及“死锂”的产生、电池短路等问题,严重阻碍了锂金属电池(LMBs)的发展。自从采用LiF作为电解液添加剂增强SEI性能以来,锂金属电池的循环寿命和库仑效率(CE)得到有效提高,致使富氟材料受到特别关注。同时,氟原子具有强的吸电子性,氟掺杂还能够扩大电解质的最高已占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)之间的差距,促进电解质的抗还原能力。因此,许多策略聚焦于诱导SEI中氟元素的富集,以改善锂金属电池的性能。但是,目前的氟化策略仍然面临一些问题,比如,含F的锂盐或添加剂必须降解或消耗,方能释放出足够含量的F,如此便造成了含F锂盐和添加剂的不可逆损失,如果没有后续补充,电池性能将不可避免地衰减。另外,用氟化剂在锂金属表面进行LiF层构建的方法通常需要额外的制备工序,会在一定程度上增加大规模应用的成本,同时在表面氟化过程中可能会释放出有毒气体(F₂或HF),环境条件要求严格。

基于目前含氟电解液添加剂和表面氟化策略面临的问题,中国科学院上海硅酸盐研究所李驰麟研究员团队提出了一种“非消耗性”和“可流动性”氟化界面的新概念,通过将一种全氟聚醚(PFPE)油滴分散到电极表面,以调控锂离子沉积行为和稳定锂金属负极。与通常分散在电解液并在循环过程中被消耗的添加剂不同,该油滴可作为液体聚合物界面改性剂,与锂负极和电解液接触均不具有反应性(非消耗性),从而可在不降级锂离子扩散率的条件下,持久地保护锂负极,免于其与电解液发生副反应,减少锂盐的损耗。相关研究成果发表在Energy & Environmental Science上。

该富含C-F基团的PFPE((CF(CF₃)CF₂O)_x(CF₂O)_y)具有极性、低摩擦系数、良好润滑性、低表面能和高化学惰性等特点,可实现油滴对锂金属的“动态”分层铺设保护,并作为异相成核位点,可显著降低锂镀层的成核过电势(10mV, 1mAcm⁻²)。该种油滴的低表面能有利于C-F结构单元在锂负极表面的分散吸附,以及抑制随后电沉积过程中的锂枝晶生长,由于其出色的可铺展性,极少量的PFPE油滴即可产生显著的稳定锂负极变形的效果。鉴于氟化油滴的优异流动性和惰性,它很容易填充到金属电极表面凹低处以覆盖不平坦的锂-电解质界面,实现锂沉积过程中电极表面“热点”(hot-spots)区域的动态愈合,这一填充行为不降级锂离子渗透性和锂成核动力学。在电化学过程中,PFPE中间层可以很好地分隔电解液和锂负极,能够灵活变形以适应锂的沉积形态,从而为新形成的SEI提供进一步保护。在SEI表面修饰富含C-F的官能团有利于提高其LUMO能级,在电场作用下,锂表面附近的PFPE分支的边缘区域可碎裂以促进C-F和Li-F成分的界面富集,增强SEI的结构稳健性和电化学稳定性,从而有利于锂电镀层的致密化(从马赛克铺砖堆叠到无枝晶的紧密互连的网络结构)。这一氟化流体策略有助于显著提高NMC811/Li等全电池的循环寿命(超过700个循环)和倍率性能(高达10C)。该研究通过使用不混溶的氟化液体中间层作为永久性调节剂,为实现高性能锂金属电池提供了一条新途径。

该研究成果的第一作者为上海硅酸盐所在读博士生杨启凡,相关研究工作得到了国家重点研发计划、国家自然科学基金等项目的资助和支持。

相关链接: <https://doi.org/10.1039/D0EE03952G>

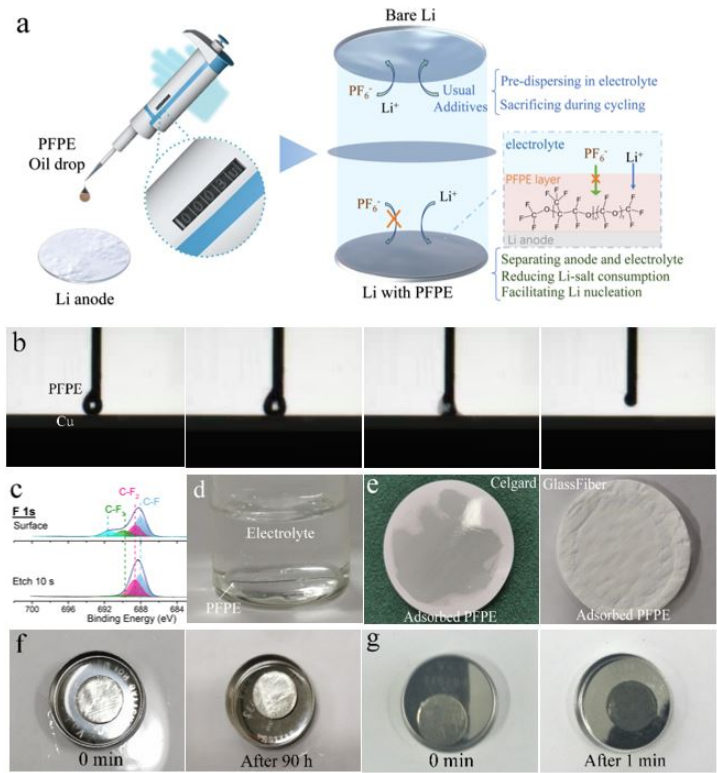


图1. PFPE油滴策略说明, 及其润湿性和稳定性实验

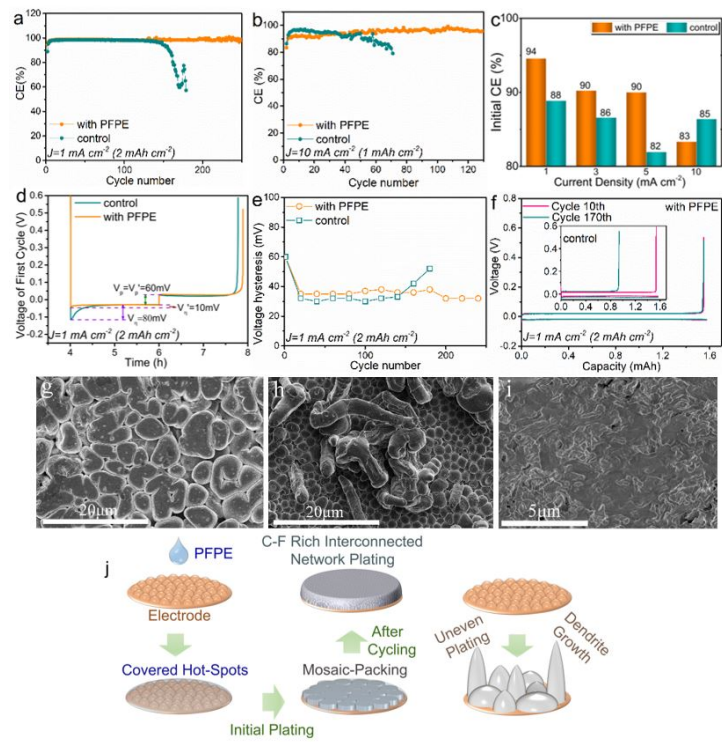


图2. 锂铜非对称电池的电化学性能、锂在铜表面的沉积形貌和沉积演化

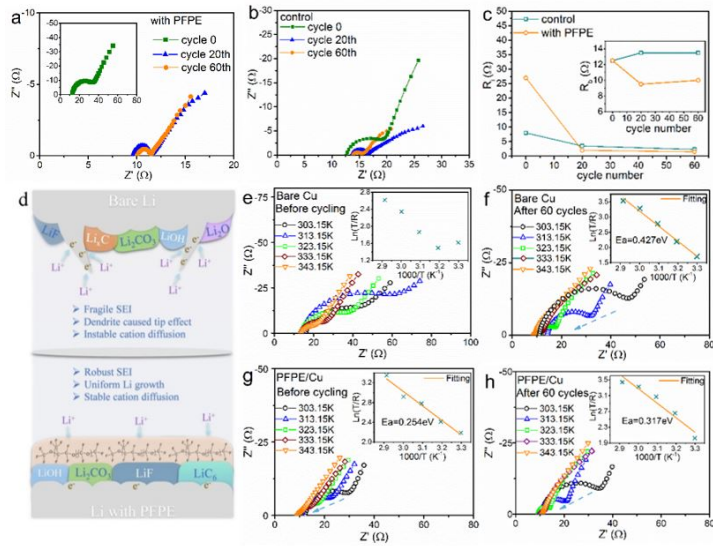


图3. 基于电化学阻抗的界面分析

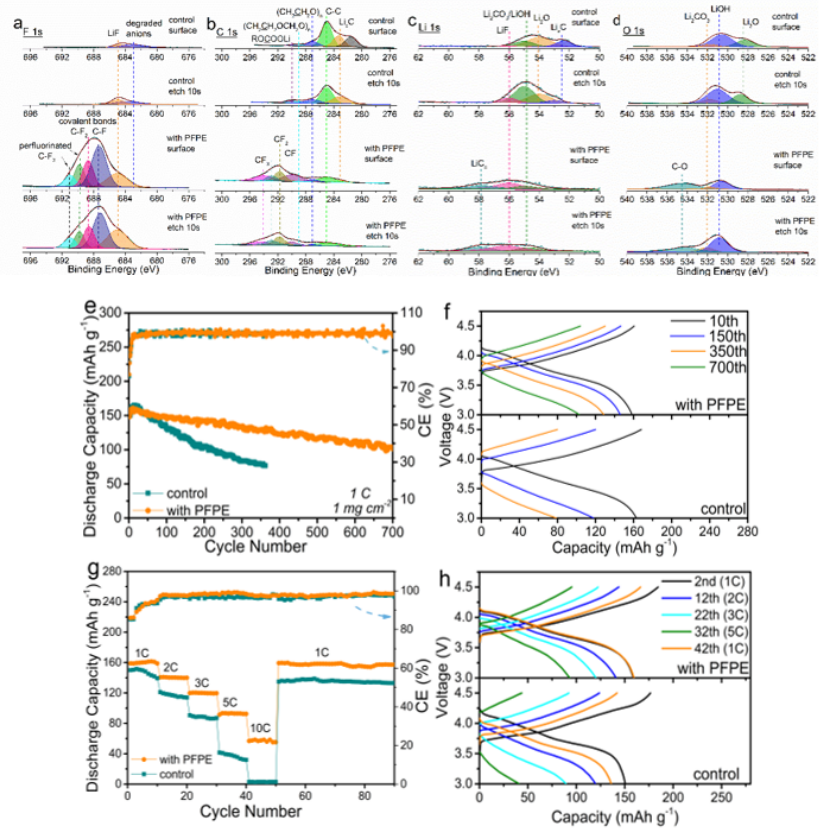


图4. 界面层组分的XPS分析和NMC811电池性能