



苏州纳米所蒋洪振研究团队Energy Storage Mater.: 疏水型锂加速扩散层构筑促进长寿命空气稳定的锂金属负极

发布时间: 2022-08-18 | 文章来源: 创新实验室 蒋洪振 | 【大】 【中】 【小】 | 【打印】 【关闭】



电子设备和电动汽车日益增长的需求激发了人们对获取高能量密度电池的兴趣。锂离子电池(LIBs)具有超高的理论容量(3860mAh g^{-1})和极低的相对电势(-3.04V vs. SHE)，将引领下一代可充电电池的发展方向。然而，锂金属表面离子通量分布不均匀、体积变化、固体电解质界面相(SEI)不稳定导致枝晶生长不可控，库仑效率且锂利用率较低，甚至存在严重的安全问题。更重要的是，金属锂负极的工业规模应用受到高成本的无水制造环境的限制，要求避免任何潮湿的空气暴露，否则循环性能和寿命显著下降甚至失效。这种严格的无水无氧装配环境对其实际的广泛应用提出了挑战。蒋洪振研究团队在前期研究中发现，构筑有序结构的SEI人工层能够有效抑制枝晶的生长(Adv. Funct. Mater. 2022, 31, 2110468; Adv. Sci. 2022, 2202244; Chem. Eng. J. 2022, 446, 137291; Adv. Funct. Mater. 2021, 31, 2007434; ACS Appl. Mater. Interface 2019, 11, 30500)，通过催化剂/活化剂可以降低锂离子/原子扩散势垒有助于提高锂动力学行为及加快多硫化物的转化，能获得长的锂电池循环寿命(Chem. Eng. J. 2022, 429, 132352; Nano Lett. 2021, 21, 3245; Energy Storage Mater. 2019, 18, 246; Energy Storage Mater. 2020, 28, 375; ChemSusChem 2020, 13, 3404; J. Mater. Chem. A 2020, 8, 22240)，另外，利用缺陷工程是实现催化剂内部电子再分配、产生本征活性位点或协同位点提升催化活性的有效方法(Adv. Energy Sustainability Res. 2022, 2100187; Chem. Eng. J. 2020, 417, 128172; Energy Storage Mater. 2019, 18, 246; Energy. Environ. Mater. 2021, DOI: 10.1002/eeem2.12250)。而理想的SEI层应该具有快速的离子/原子扩散，同时有较强的抗溶剂和潮湿空气腐蚀的能力。

针对锂金属表面不耐潮湿空气腐蚀和不可控枝晶生长的问题，中科院苏州纳米所蒋洪振研究员联合德国亥姆赫兹电化学研究所王健博士，从表面多功能化设计角度出发，首次提出了一种通用的疏水型锂加速层，并通过简便的制备方法制备了Polymer-LiF-Alloy的结构层。并对疏水复合人工层(MASPLA-Li)修饰的锂金属进行了界面敏感的SFG、XRD、SEM和TOF-SIMS等手段表征，全面探究了电极表面/界面的分子水平信息，解析MASPLA层在抵抗潮湿空气腐蚀和加速离子扩散中的作用机制。提升了锂金属负极在潮湿空气中的实用化和规模化生产的能力，制备的电池可稳定循环数百次(图1)。

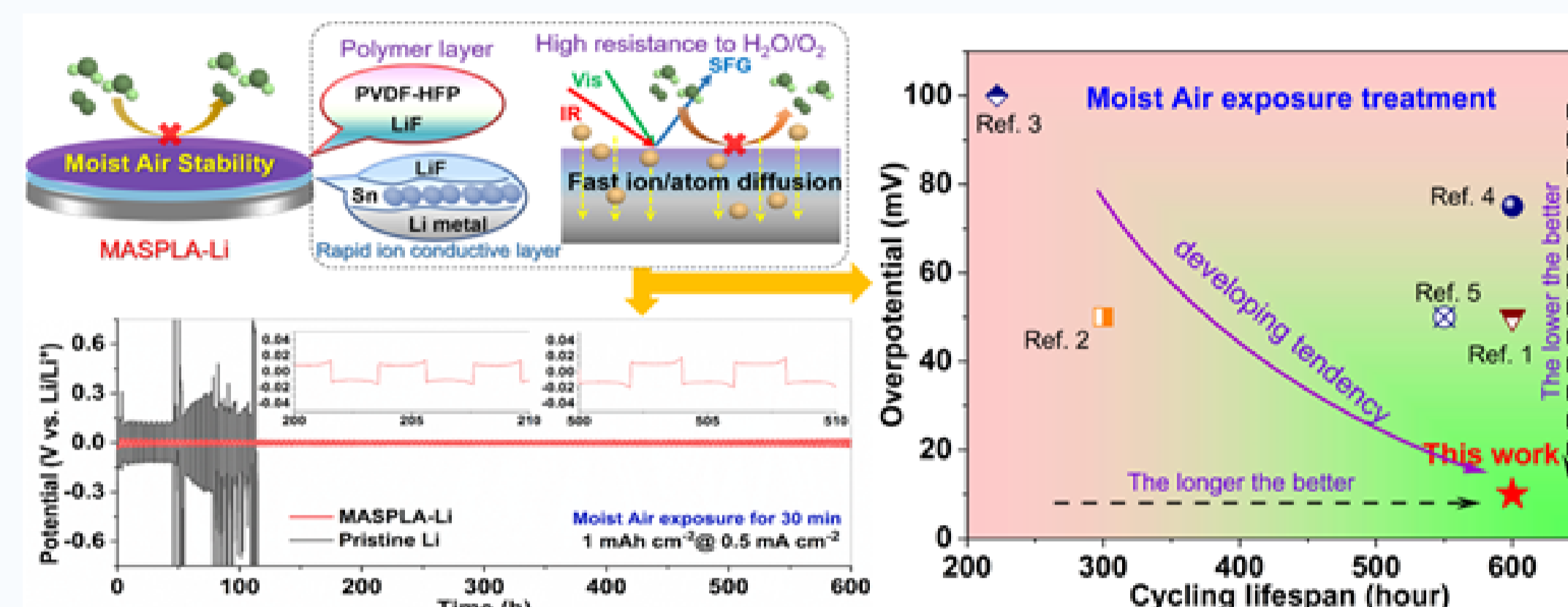


图1 电极结构设计 with 性能

本研究从前驱体浓度、纺丝速度和自反应时间等方面优化了设计的SEI层厚度。优化后的人工层均匀、没有气孔且很薄，在不牺牲锂离子扩散能力及电极能量密度前提下，能够抵抗潮湿空气的腐蚀。选用了扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和飞行时间质谱离子质谱(TOF-SIMS)等手段对修饰后的MASPLA-Li电极的形貌和层次结构进行了表征，充分揭示在金属Li表面形成了复合多层结构的MASPLA人工保护层。研究Li金属抵抗潮湿空气中的结构、形貌及电化学稳定性，可突破锂负极受到苛刻的潮湿条件下的组装环境限制。图2中显示在Li表面涂上疏水且离子导电的聚合物-LiF-合金复合多层膜后，MASPLA-Li在暴露时间6 h内保持了原来的颜色，表明其抵抗潮湿空气腐蚀的能力较强。

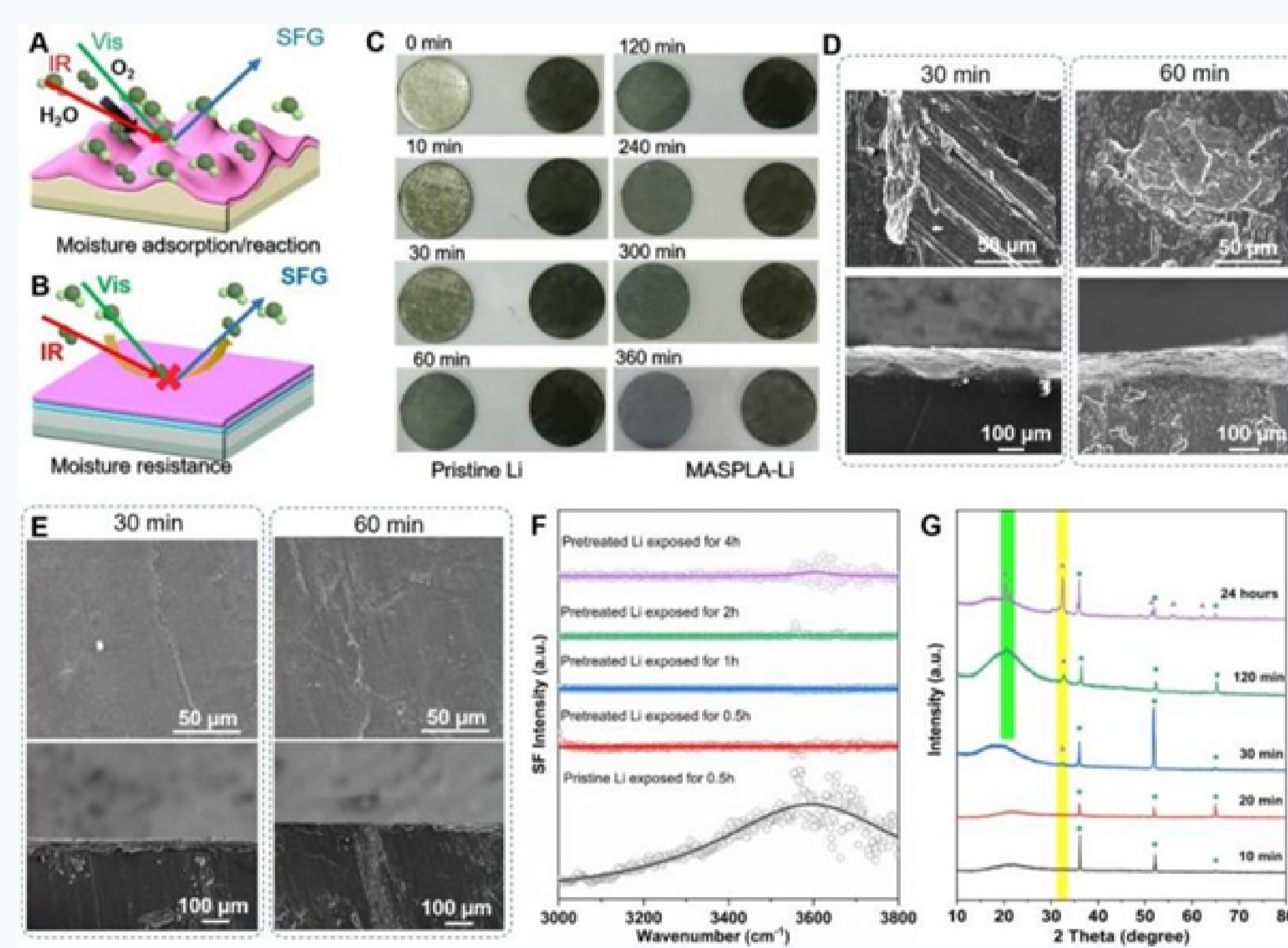


图2 MASPLA-Li电极在潮湿空气中的形貌和结构稳定性研究

在后续的电化学性能测试中发现，暴露后的MASPLA-Li电极的镀锂成核势垒从226mV下降到41mV，并可以循环近600h，即使将电流密度提高到 2mA cm^{-2} ，MASPLA-Li电池也能以比裸锂低得多的过电位保持稳定的循环长达300 h。甚至将潮湿暴露时间延长至60min或120min，MASPLA-Li电极可以工作数百个小时而不形成枝晶。同时，MASPLA层还能显著提升电极库伦效率至99.3%左右。说明聚合物-LiF-合金复合多层结构的疏水作用及快速离子扩散功能具有抵抗腐蚀和均匀化锂离子通量的能力，有效促进了锂离子的无枝晶均匀沉积(图3)。

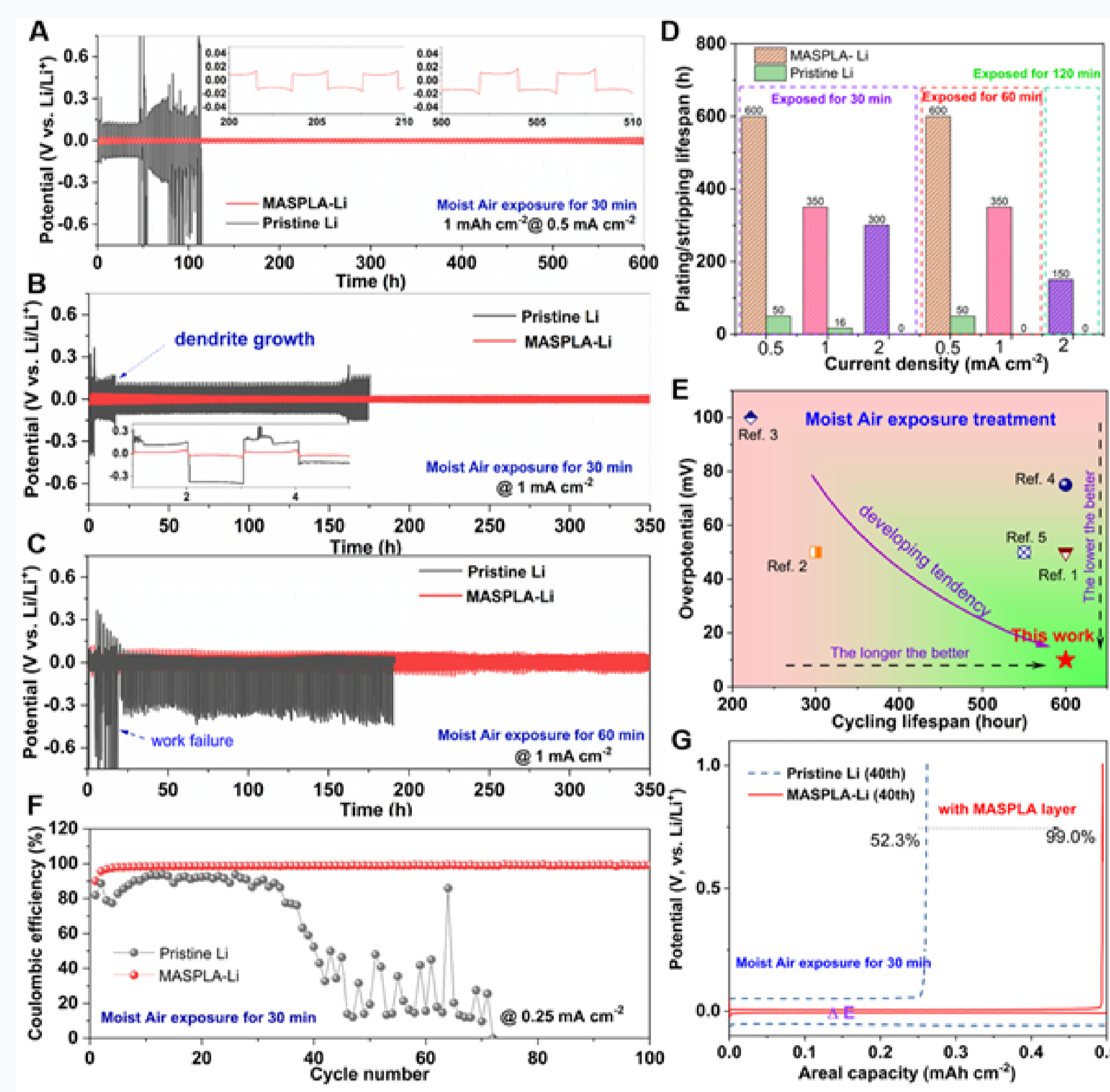


图3 MASPLA保护层对Li电极在潮湿空气中的电化学稳定性的促进作用

暴露后的MASPLA-Li在循环300h后仍能保持相对平整光滑的表面，验证了聚合物-LiF-合金层即使在潮湿空气中暴露后也能实现无枝晶镀锂。此外，TOF-SIMS重构了暴露后MASPLA-Li循环后的界面信息和结构，揭示了MASPLA人工层仍然均匀分布在锂表面，没有裂纹和枝晶形成。说明经过这种预处理的MASPLA-Li可以抑制水分腐蚀的副反应并有效地均匀沉积Li。MASPLA调制层处理后的Li金属获得了更高的疏水性并保持光滑的表面。借助合金促进了离子/原子快速扩散，实现锂金属表面的均匀形核，形成均匀的镀锂层。随后，将MASPLA-Li电极与S及LiFePO4正极匹配的全电池均表现出优异的倍率性能及循环稳定性，并实现了高面密度电池的初步应用。

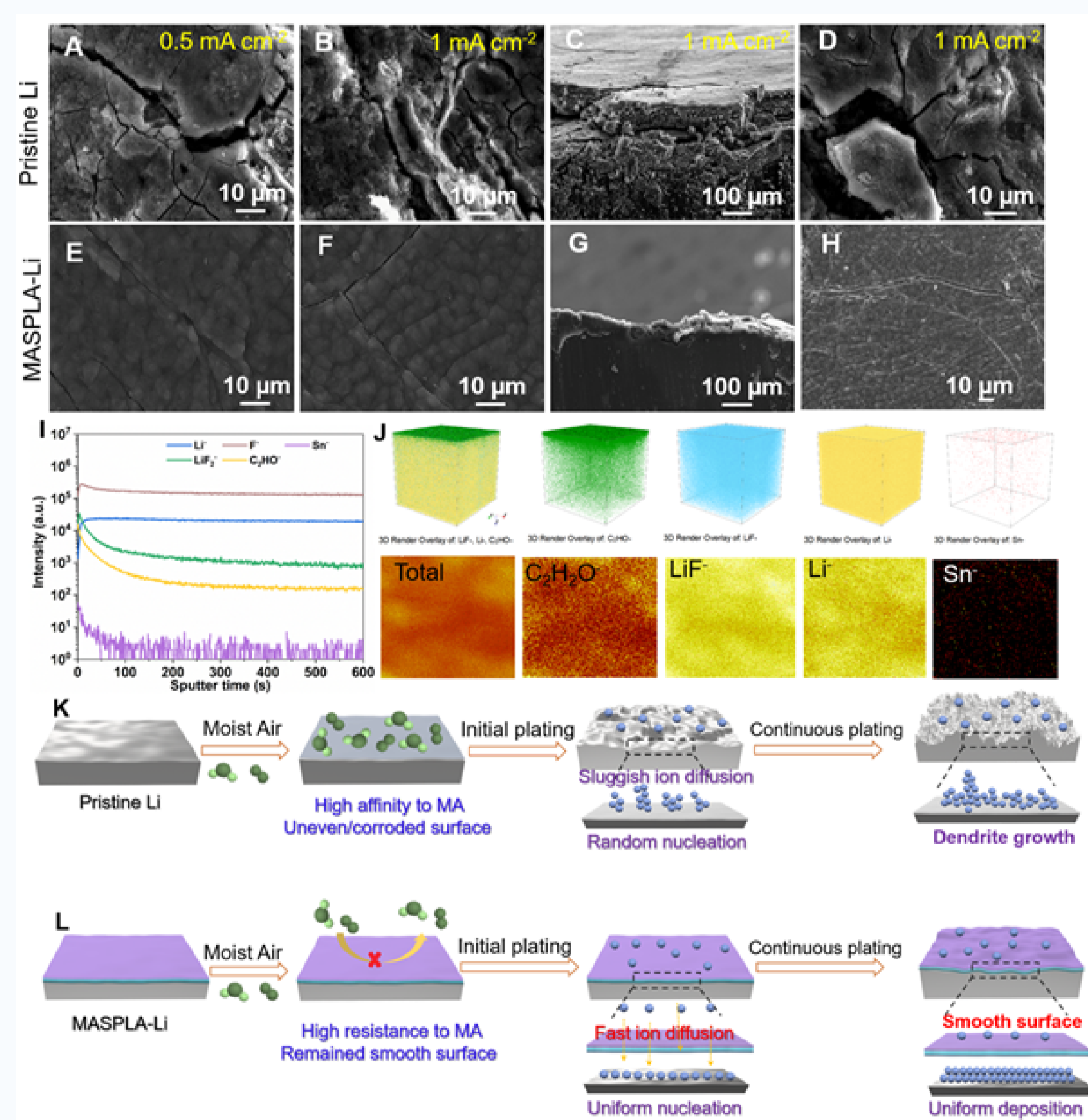


图4 MASPLA层在抵抗潮湿空气腐蚀和加速离子扩散中的作用机制解析

以上研究成果的通讯作者为蒋洪振研究员、王健博士，第一作者为王健博士、苏州纳米所硕士研究生胡慧敏及西安理工大学张静博士，以Hydrophobic Lithium Diffusion-accelerating Layers Enables Long-life Moisture-resistant Metallic Lithium Anodes in Practical Harsh Environments为题，发表在Energy Storage Materials期刊中。以上联合工作受到了江苏省自然科学基金、国家重点研发计划、国家自然科学基金及德国洪堡基金等基金项目支持。

[论文链接](#)
