



苏州纳米所简洪振研究团队在原位构建功能CEI层促进高容量锂离子电池方面取得研究进展

发布时间: 2022-06-06 | 文章来源: 创新实验室 程双 | 【大】 【中】 【小】 | 【打印】 【关闭】



长续航电动汽车与便携式智能设备的快速发展对可充电二次电池的能量密度提出了更高的要求。目前商业化锂离子电池正极材料的能量密度有限, 严重限制了其进一步发展。金属硫化物具有较高的理论比容量 (890mAh g^{-1}), 可以显著提高锂电池的能量密度。然而, 金属硫化物作为电极材料时存在多硫化物“穿梭”的问题, 这会降低电池的容量和库伦效率并缩短电池寿命, 严重阻碍了金属硫化物电极的商业化进程。中科院苏州纳米所简洪振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. Funct. Mater. 2021, 31, 2007434; ACS Appl. Mater. Interface 2019, 11, 30500), 通过调控锂离子动力学行为及加快多硫化物的转化, 能获得长的循环寿命 (Chem. Eng. J. 2021, 132352; Nano Lett. 2021, 21, 3245; Energy Environ. Mater. 2021, 0, 1; Chem. Eng. J. 2020, 128172; Energy Storage Mater. 2019, 18, 246; Energy Storage Mater. 2020, 28, 375; ChemSusChem 2020, 13, 3404; Chem. Eng. J. 2020, 417, 2007434; Nano Energy 2017, 40, 390; J. Power Sources 2016, 321, 193)。

针对金属硫化物电极多硫化物“穿梭效应”的问题, 中科院苏州纳米所王健博士 (现为德国亥姆赫兹电化学研究所洪堡学者) 与简洪振研究员联合西安理工大学张静博士从界面功能化角度出发, 在金属硫化物电极表面原位构建了一层均匀致密且富含LiF-Li₃N的功能正极界面 (CEI) 层, 选用界面选择性和紫外光谱 (SFG)、飞行式二次离子质谱 (TOF-SIMS)、X射线光谱 (XPS) 及原子力显微镜 (AFM) 等多手段联合研究了功能性CEI层的演变过程及其相关作用机制。

如图1所示, LiTFSI盐会在金属硫化物电极表面形成不连续的低效CEI层。而将高反应活性LiFSI盐添加到LiTFSI-DME电解液体系中, LiFSI会与LiTFSI竞争后均匀地吸附在电极表面, 并在后续电化学过程中生成一层均匀致密且富含LiF-Li₃N的功能CEI层, 该CEI层可以有效抑制多硫化物的“穿梭效应”并加快锂离子的扩散速率。

三维氮掺杂纳米碳包裹的二硫化亚铁 (FeS₂@3DNPC) 合成流程如图2所示。XRD及XPS结果表明此复合材料为较纯Pyrite相的FeS₂。从扫描电子显微镜图可以看出FeS₂纳米颗粒成功均匀地嵌入三维纳米碳网络中, 为FeS₂构建了良好的导电网络。

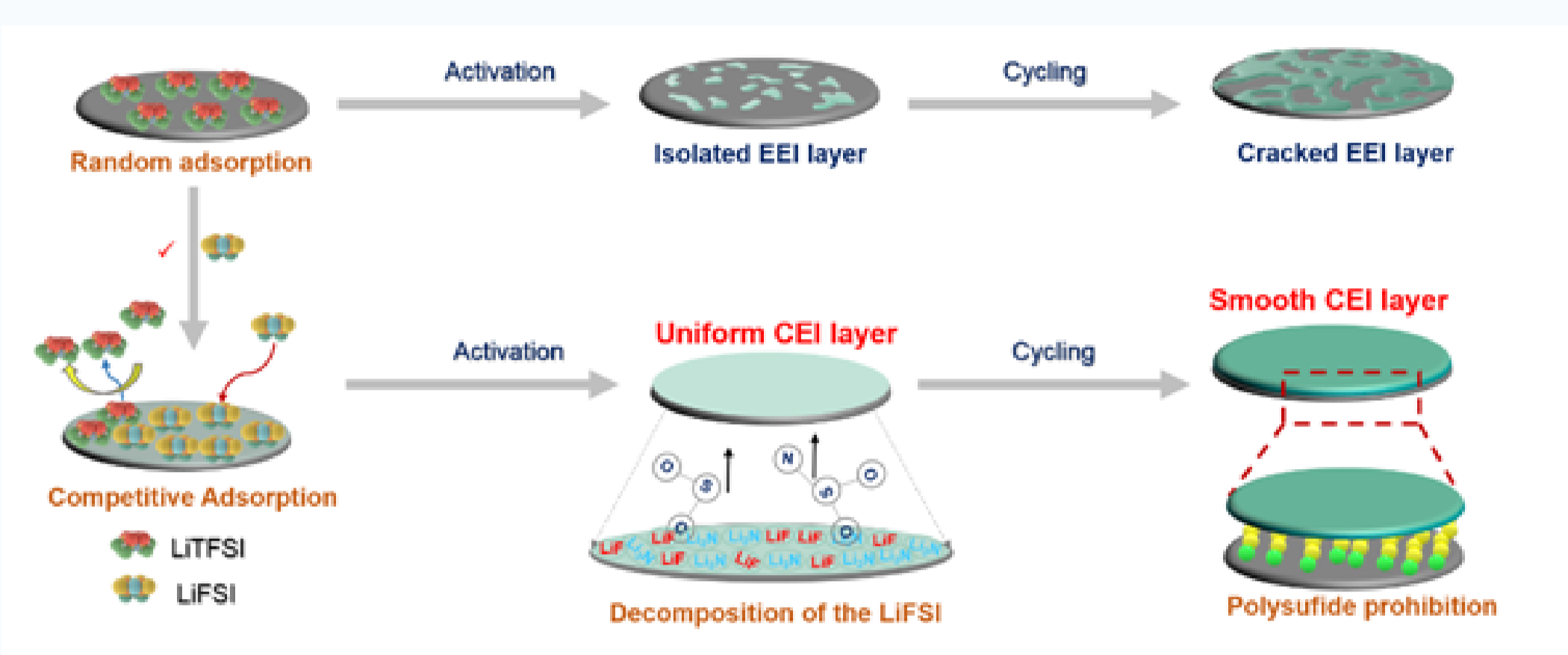


图1 金属硫化物电极表面富含LiF-Li₃N功能CEI界面层的演变过程及作用机理

通过将不同摩尔浓度的高活性LiFSI离子液体添加到LiTFSI-DME电解液中, 探究LiFSI离子液体含量对改性CEI层的影响。从电池的首次循环伏安曲线可以看出, 添加LiFSI的金属硫化物电极表面形成了功能化的CEI层。阻抗结合循环伏安曲线表明, 添加1.0 M LiFSI FeS₂@3DNPC电极表面形成稳定的功能CEI层, 有效抑制多硫化物的“穿梭效应”获得较高的电学可逆性。

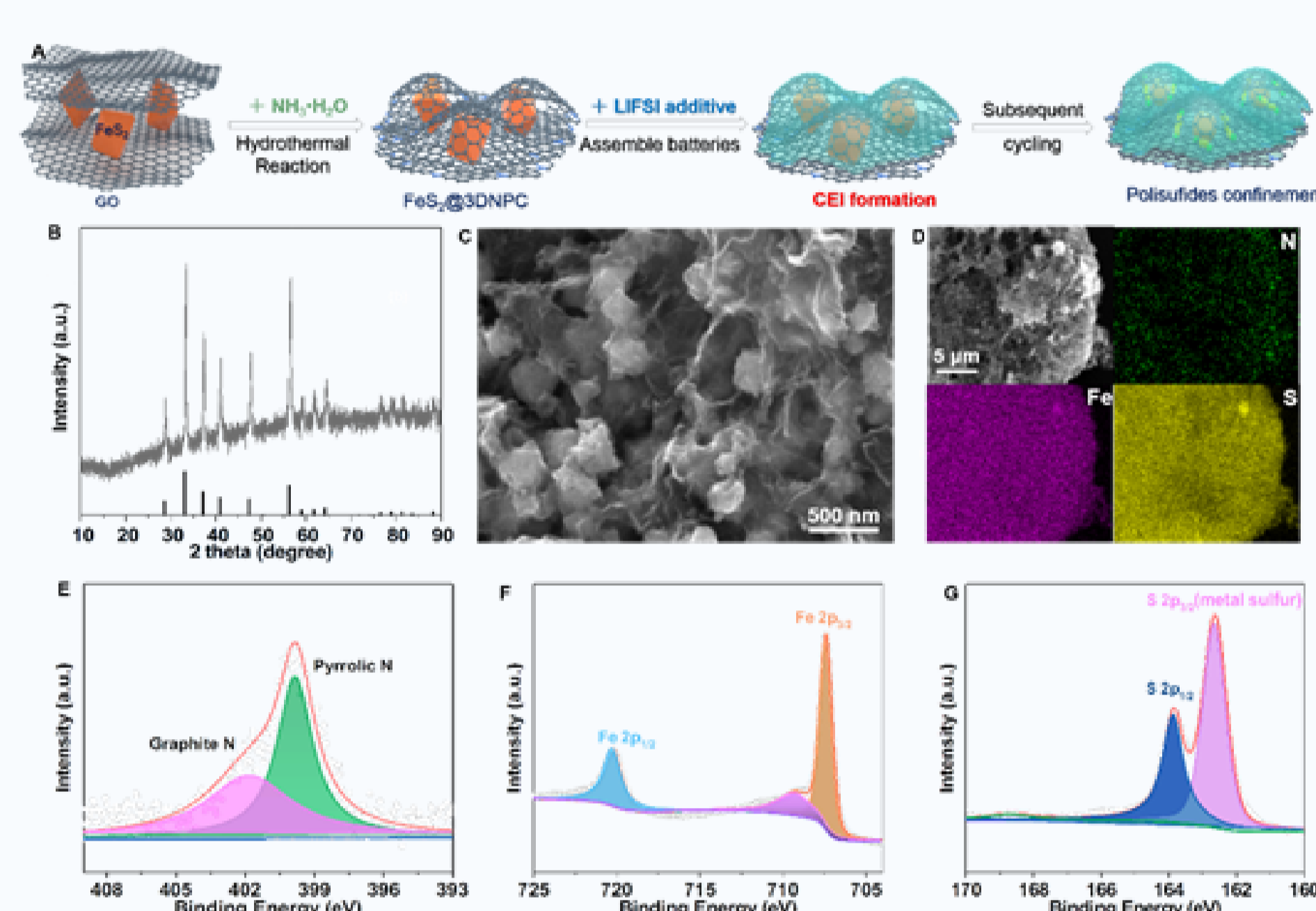


图2 FeS₂@3DNPC电极材料的结构与形貌表征

通过SFG、AFM、SEM及XPS表征结果揭示了功能CEI层的存在方式, 即均匀分布于金属硫化物电极表面且柔韧性好, 其主要成分为LiF和Li₃N (图4)。其中, SFG的研究发现了FSI⁻与TFSI⁻在电极界面存在竞争吸附关系。为了更加准确获取功能CEI层的界面结构信息, 研究团队借助TOF-SIMS重构了功能CEI层的成分与3D结构 (图5)。TOF-SIMS重构的功能CEI层成分均匀且致密, 同时, 在CEI层的作用下, 循环后的FeS₂仍保持了完整的颗粒形貌, 充分证明CEI层可以抑制多硫化物穿梭, 提升电极的可逆性, 这与SEM mapping等2D表征结果相吻合。

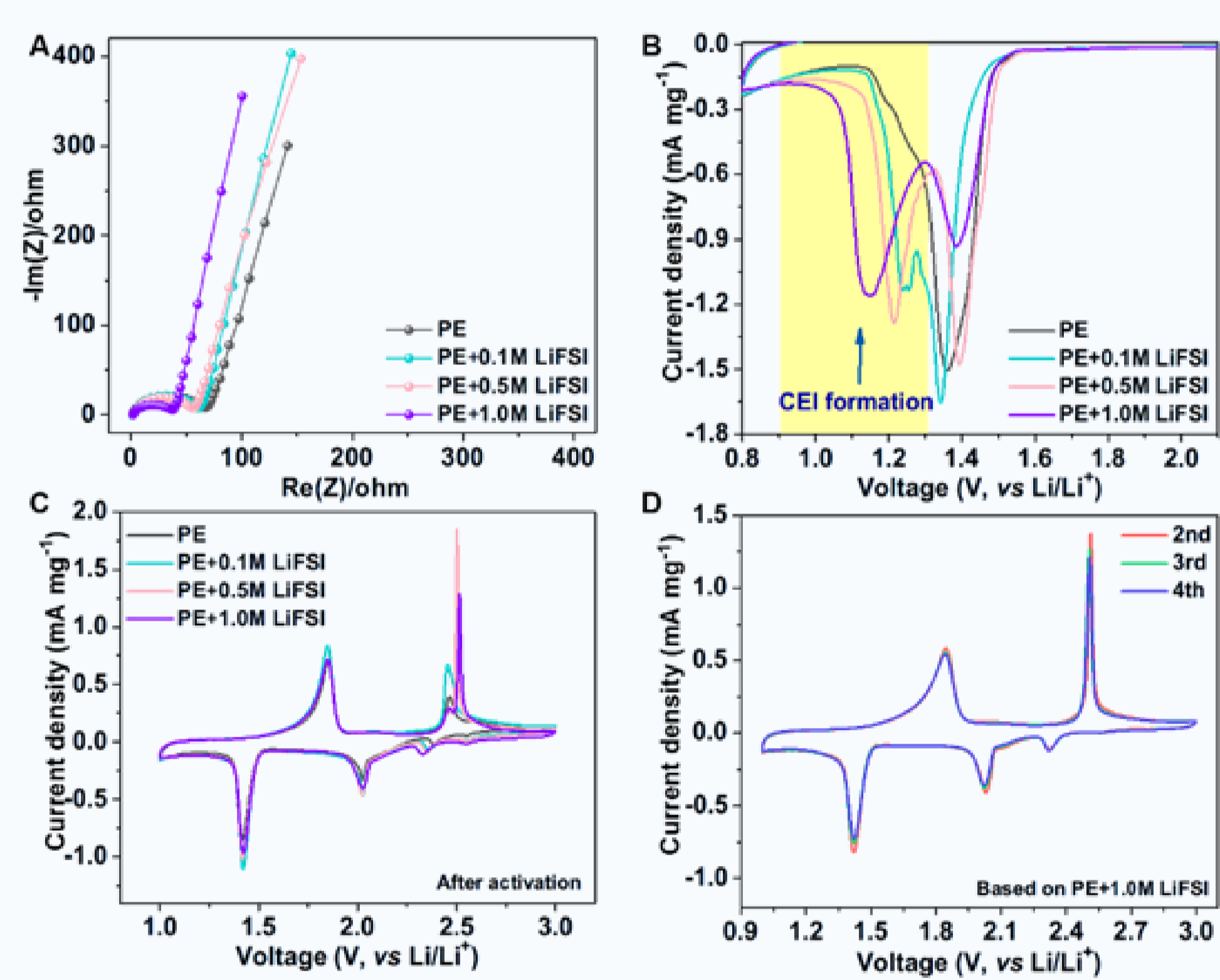


图3 富含LiF-Li₃N功能CEI层的电化学活化与稳定性

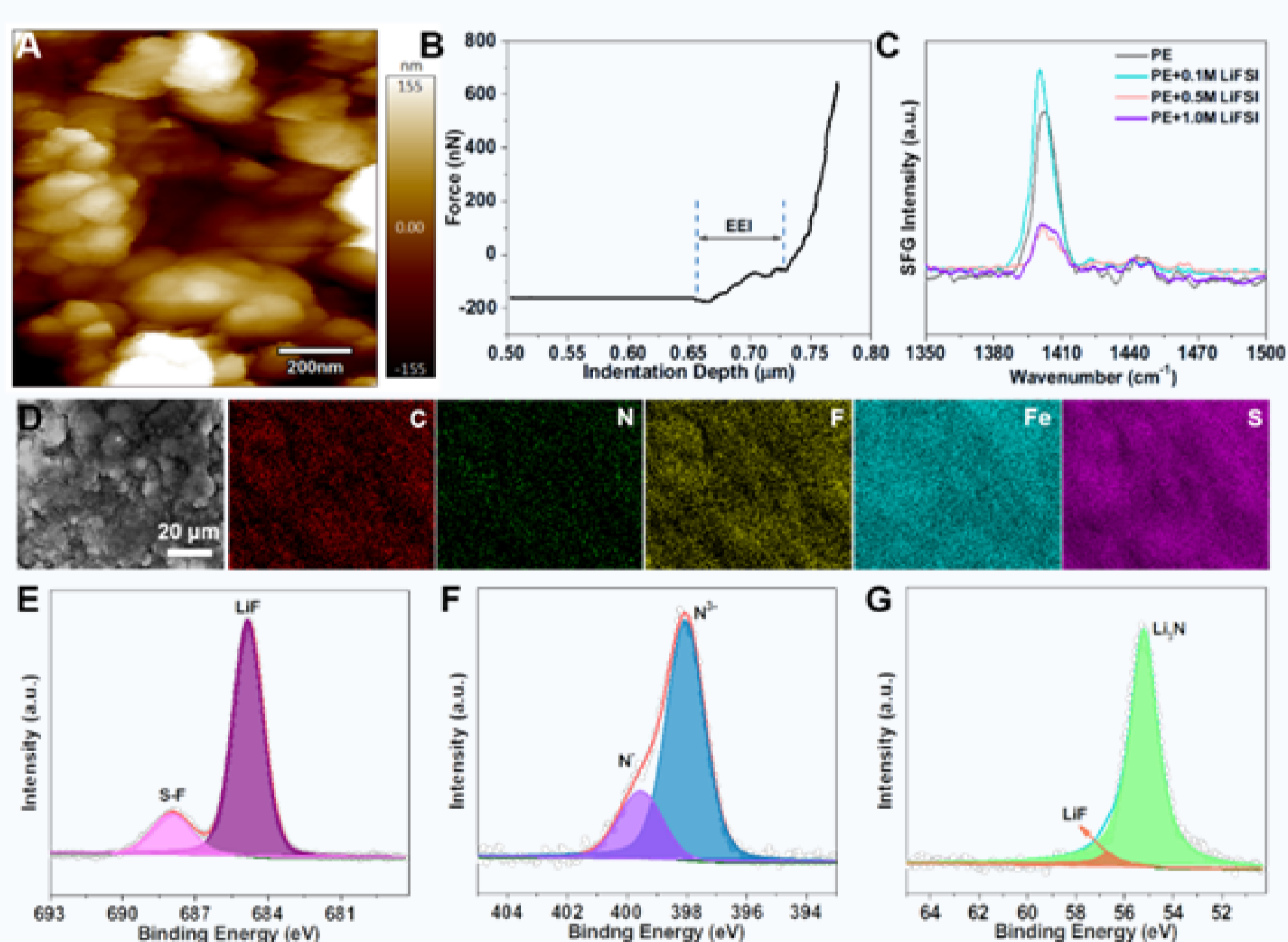


图4 富含LiF-Li₃N功能CEI层的界面光谱特性

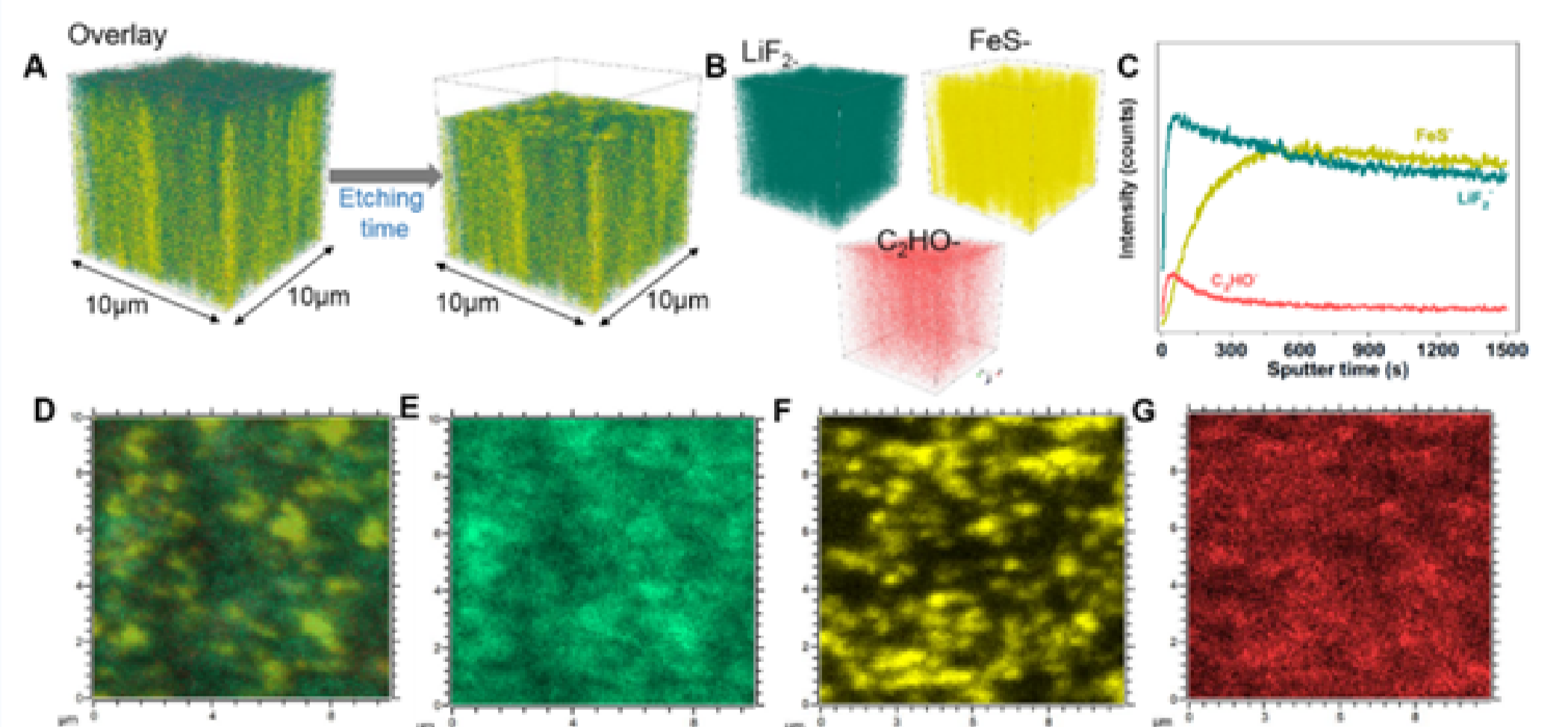


图5 富含LiF-Li₃N功能CEI层的三维重构

添加1M LiFSI的电池在容量、库伦效率及容量保持率方面, 均高于其他添加量和空白样品, 并且优于绝大多数文献报道的结果 (图6)。得益于均匀致密且柔韧性的功能CEI层, 即使在超高功率密度 (6700W kg^{-1}) 下, 电池仍获得较高的能量密度 (769Wh kg^{-1}), 稳定循环1000次后每圈衰减率低至0.039%。研究团队还将此方法成功应用于其他硫化物电极, 表明原位构建功能CEI的策略可以助力金属硫化物电极实现快速充电及长循环寿命。

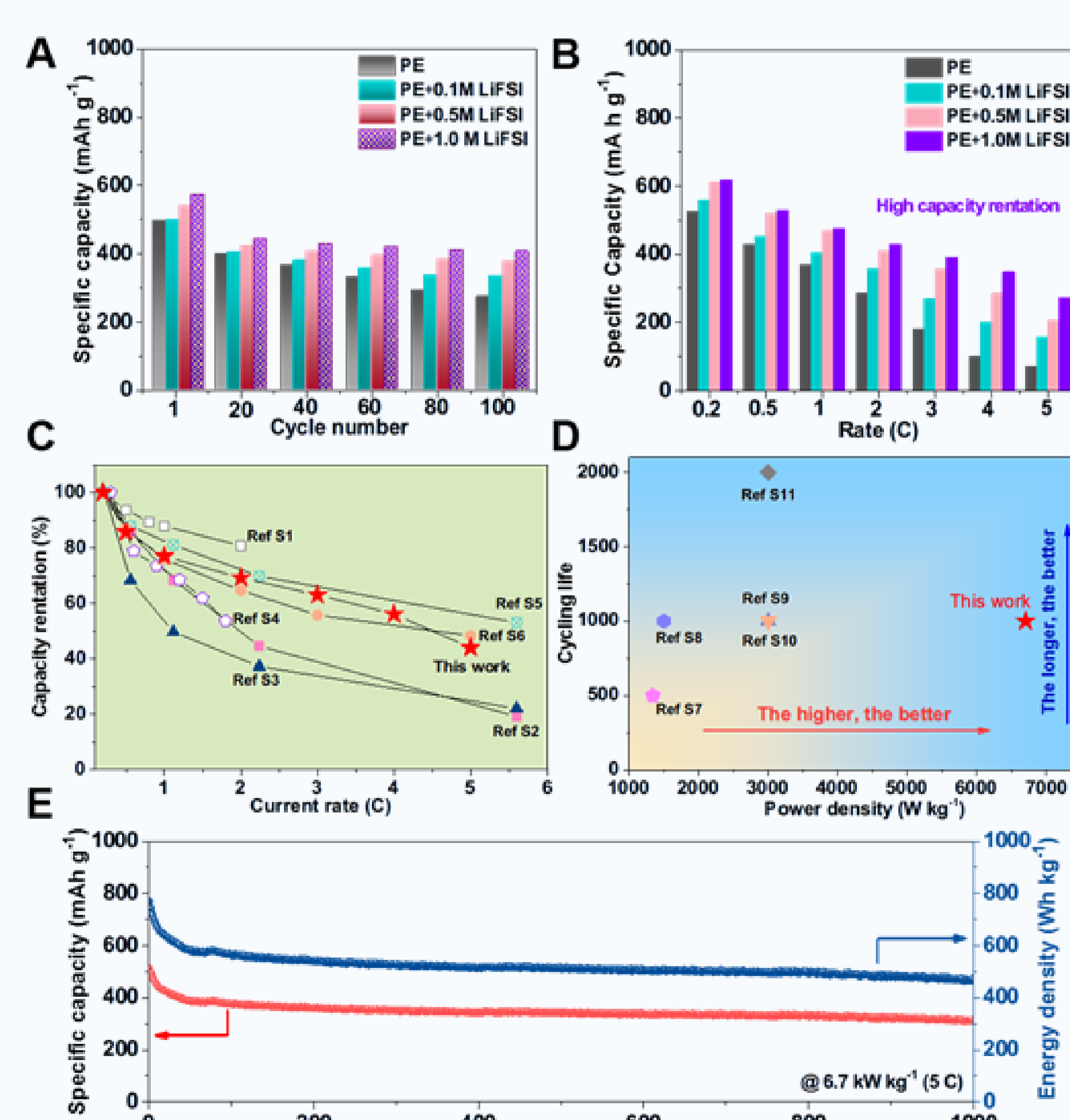


图6 FeS₂@3DNPC电极的电化学性能测试

以上研究成果的第一作者为王健博士、程双, 通讯作者为王健、张静、简洪振研究员, 以Robust Interfacial Engineering Construction to Alleviate Polysulfide Shuttling in Metal Sulfide Electrodes for Achieving Fast-charge High-capacity Lithium Storages为题, 发表在Chemical Engineering Journal期刊上。以上工作受到了江苏省自然科学基金、国家重点研发计划、国家自然科学基金等基金项目支持。

论文链接

