

第三届新型电池隔膜材料与电解质技术国际论坛

金属锂电池中 隔膜及界面强化策略研究

黄佳琦 北京理工大学 前沿交叉院

E-mail: jqhuang@bit.edu.cn

张强 清华大学 化学工程系

E-mail: zhang-qiang@mails.thu.edu.cn



内容提要

- 1. 背景：锂硫电池 & 挑战；
- 2. 锂硫电池中选择性隔膜系统；
- 3. 锂硫电池中隔膜/正极界面反应强化；
- 4. 隔膜/金属锂负极界面稳定化；
- 5. 结论与展望；

1. 背景

能源与环境



化石能源不可再生



能耗 vs. 环境容量

可再生绿色能源



水电



风能



太阳能



地热能

间歇式绿色能源利用



高性能电池系统

1. 二次电池应用



个人电子设备

高能量密度
高安全性

.....

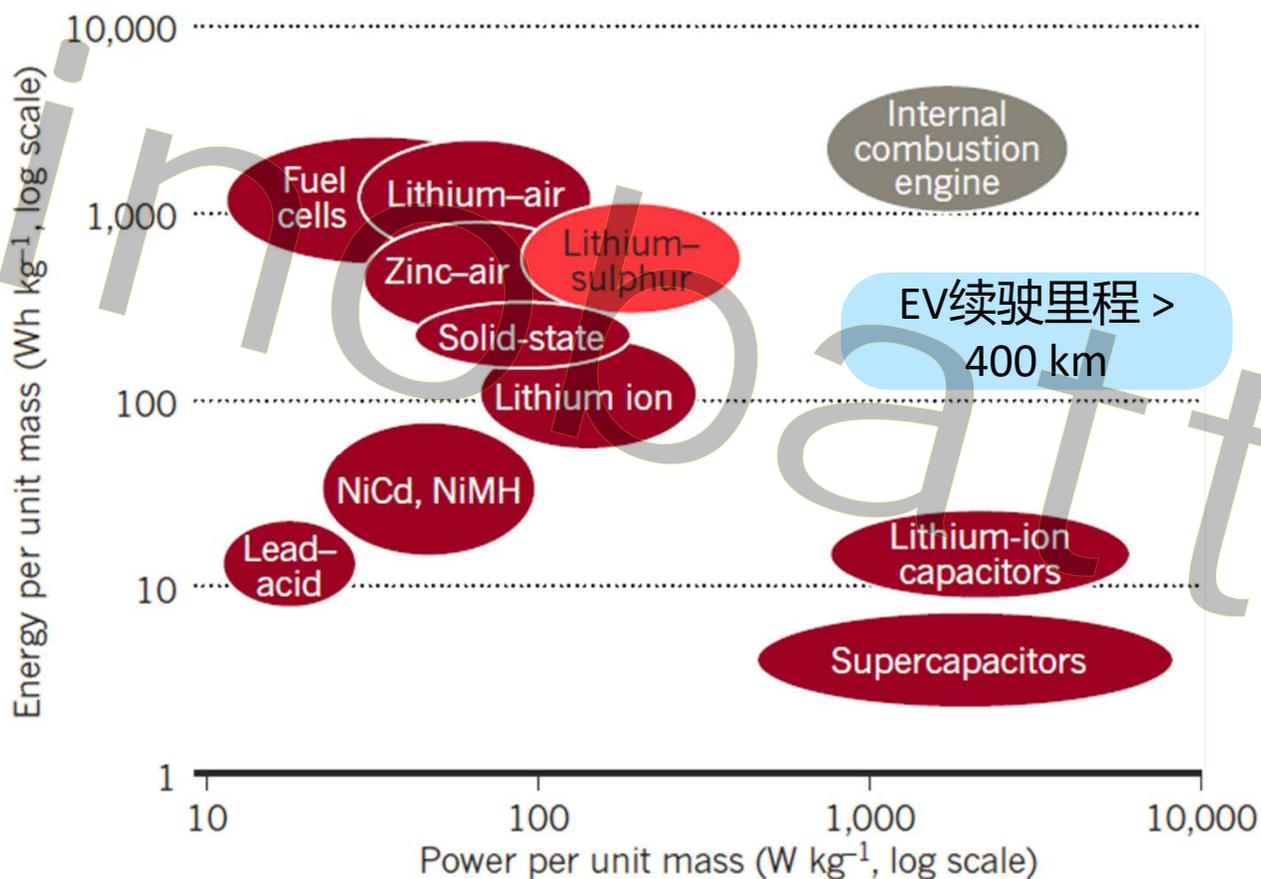


电动汽车

高能量密度
高功率性能
高安全性
低成本-长寿命

.....

1. 锂硫电池系统



能量密度高

硫丰度高
成本低

环境友好

[1] *Nature* **2013**, 498, 416

[2] *Nat. Mater.* **2012**, 11, 19

1. 锂硫电池系统

硫正极



摩尔质量 (32.06 g/mol)
 密度 (2.07g/cm³)
 储量高, 价格低 (28 \$/ton)
 理论容量 (1675 mAh/g)

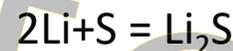
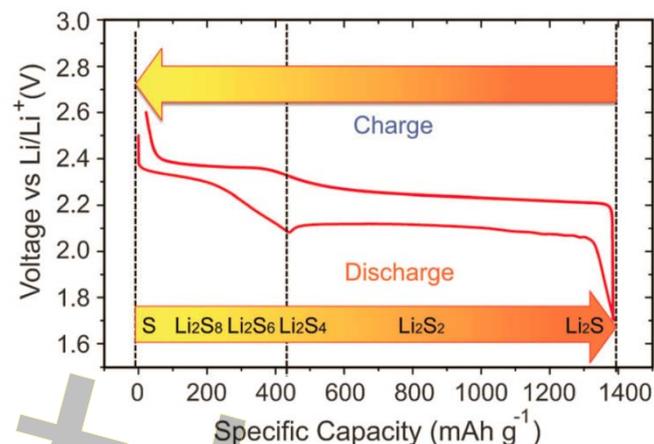
金属锂负极



摩尔质量 (6.94 g/mol)
 轻质碱金属 (0.54g/cm³)
 最负电极电势 (-3.045 vs. SHE)
 理论容量 (3860 mAh/g)

多电子化学反应: $2\text{Li} + \text{S} = \text{Li}_2\text{S}$
 理论能量密度 2600 Wh kg^{-1}

工作原理



反应路径

负极侧



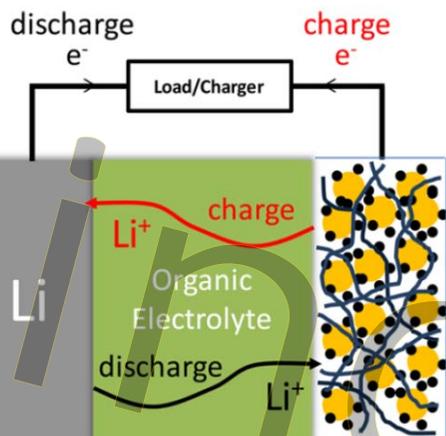
solid - liquid

正极侧

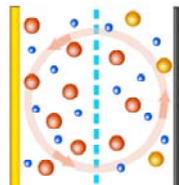


solid - liquid - solid

核心问题



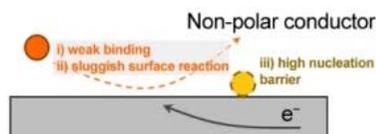
1



隔膜

多硫化物穿梭效应：副反应

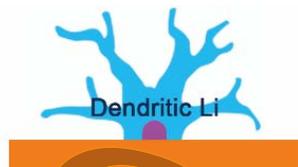
2



隔膜/正极界面

反应动力学差：电池功率低

3



隔膜/负极界面

界面不稳定，枝晶生长

工作思路

锂硫电池隔膜设计

抑制电池副反应

离子选择性透过隔膜

提高正极功率性能

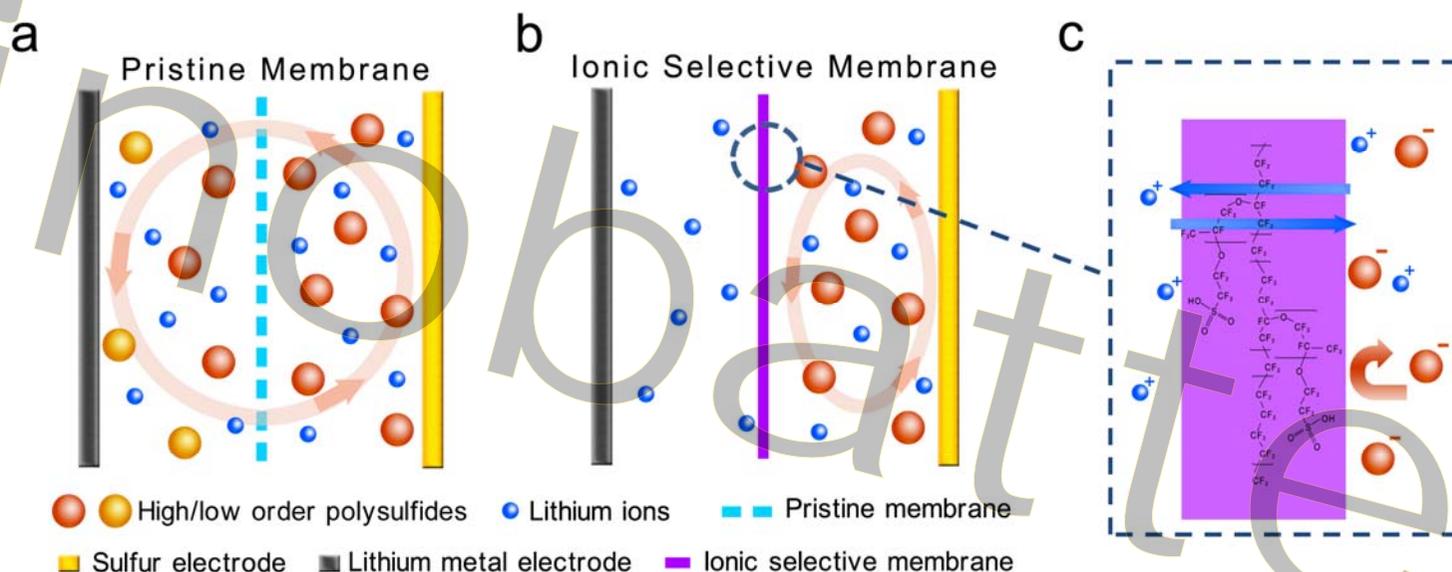
促进界面转化反应

改善负极稳定性

SEI及界面层设计

2. 锂硫电池中离子选择性隔膜设计

锂硫电池中间产物穿梭扩散导致库伦效率低，提出选择性隔膜概念提高电池性能的原理和方法。



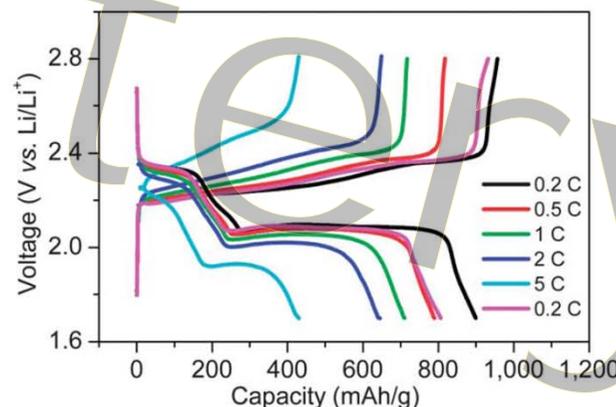
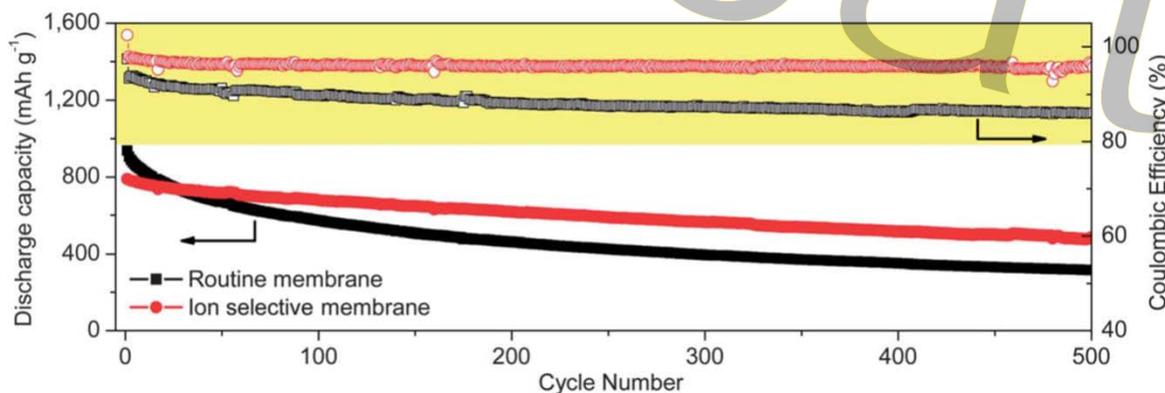
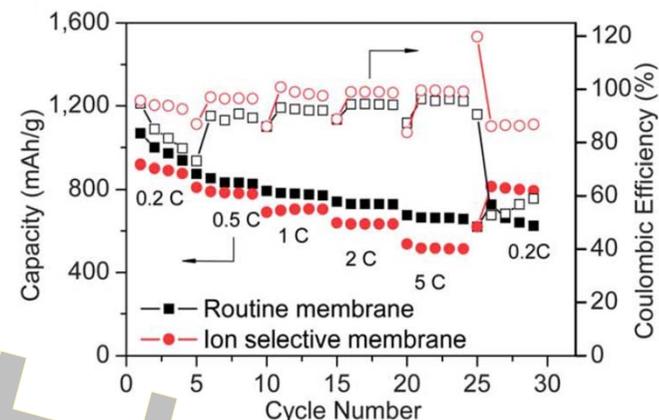
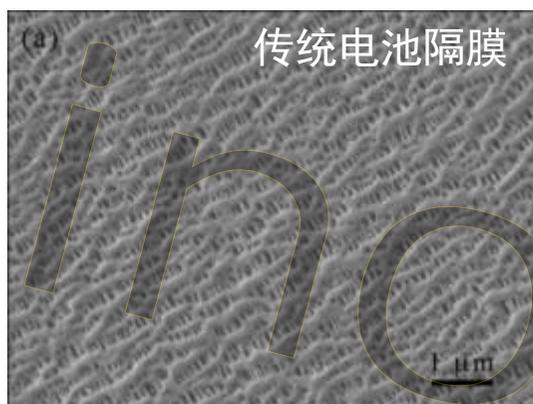
1. 阻止多硫化物离子 S_n^{2-} 在正负极之间的扩散带来的低库伦效率；
2. 维持体系中 Li^+ 的正常转运，实现电化学储能；

Energy Environ. Sci. 2014, 7, 347. (ESI 1%);
Adv Funct Mater 2014, 24, 2772. (ESI 1%);
Adv Funct Mater 2016, 26, 6351
Energy Storage Mater 2015, 1, 127.;

ACS Nano 2015, 9, 3002. (ESI 1%);
Small 2016, 12, 381. (ESI 1%);
J Am Chem Soc 2017, 139, 8458-8466.
Energy Storage Mater 2017, 8, 153.

2.1. 高分子选择性隔膜用于锂硫电池

荷电选择性实现锂离子选择性透过，Nafion涂覆隔膜。



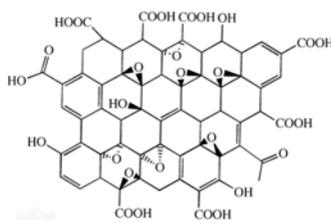
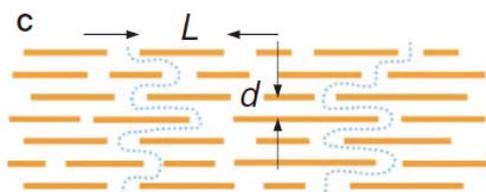
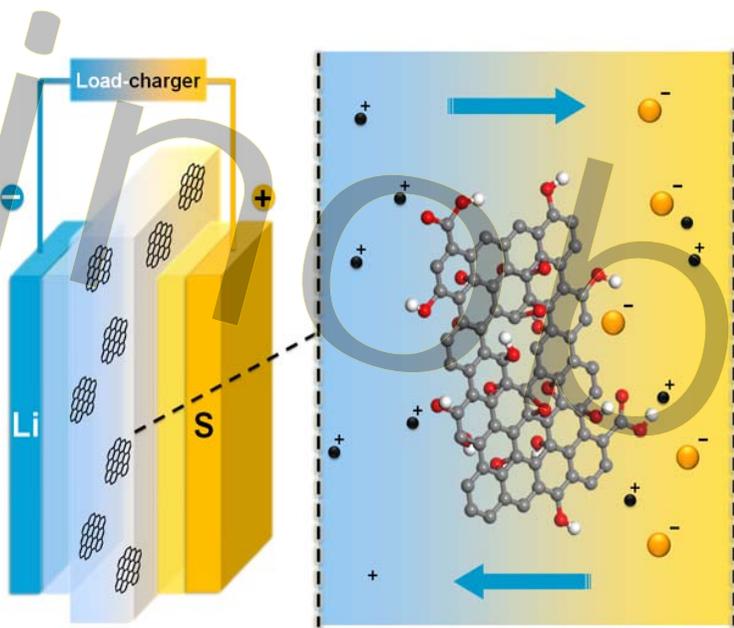
离子选择膜性能：初始容量790 mAh/g，容量损失率 0.08%/cyc, 400圈容量保留 65%。

传统隔膜性能：初始容量930 mAh/g，容量损失率0.40%/cyc, 400圈后容量保留37%。

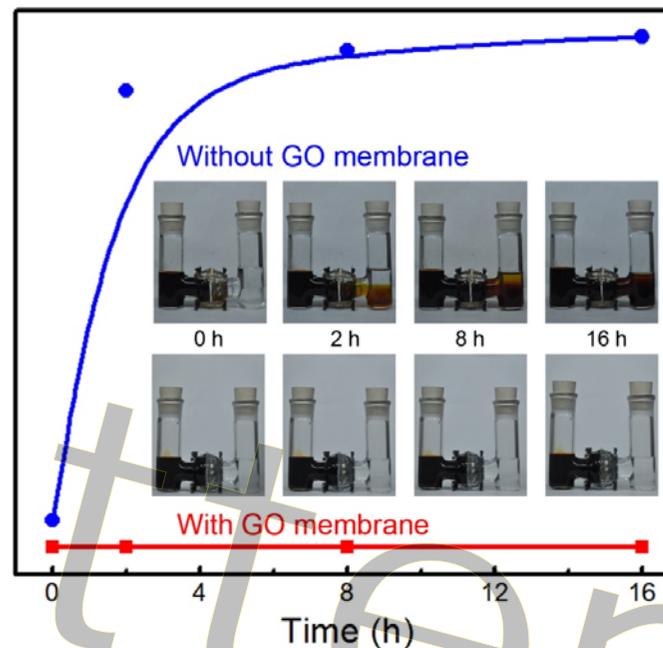
Energy Environ. Sci. 2014, 7, 347. (ESI 1%)

2.2. 氧化石墨烯离子选择性隔膜

物理限域选择性实现锂离子选择性透过



ACS Nano 2015, 9, 3002. (ESI 1%)



	有GO	无GO	方法
迁移数 (Li ⁺)	0.93	0.44	恒电势极化法
扩散系数 (Li ⁺)	3.18×10^{-8} 5.38×10^{-9} 7.67×10^{-9}	2.26×10^{-8} 9.07×10^{-9} 9.00×10^{-9}	Randles-Sevick Equation

2.2. 氧化石墨烯离子选择性隔膜

氧化石墨烯隔膜

良好稳定性，衰减率降低

0.49 to 0.23%/cycle;

库伦效率提高:

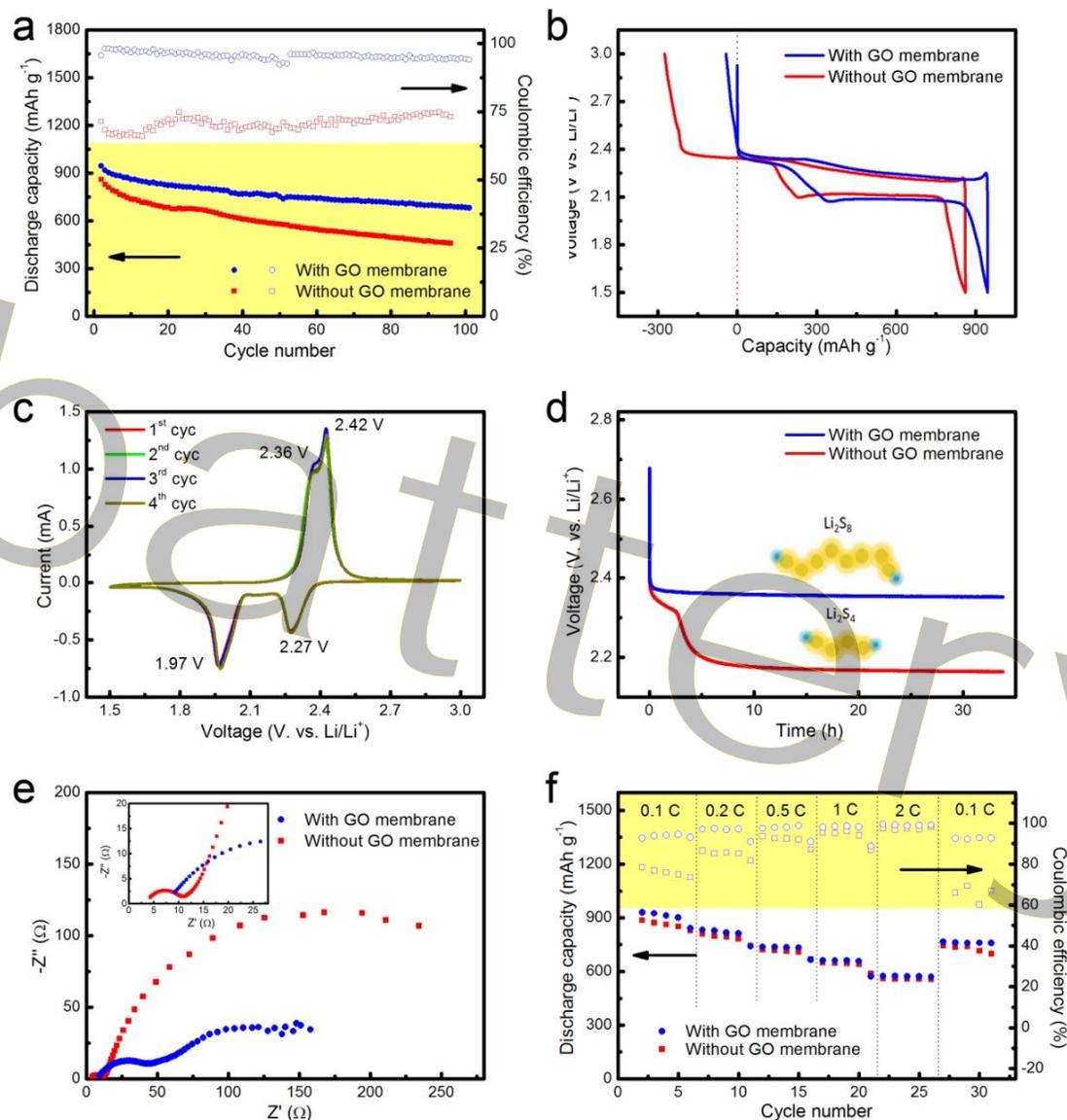
67-75% to 95-98%;

抑制自放电现象:

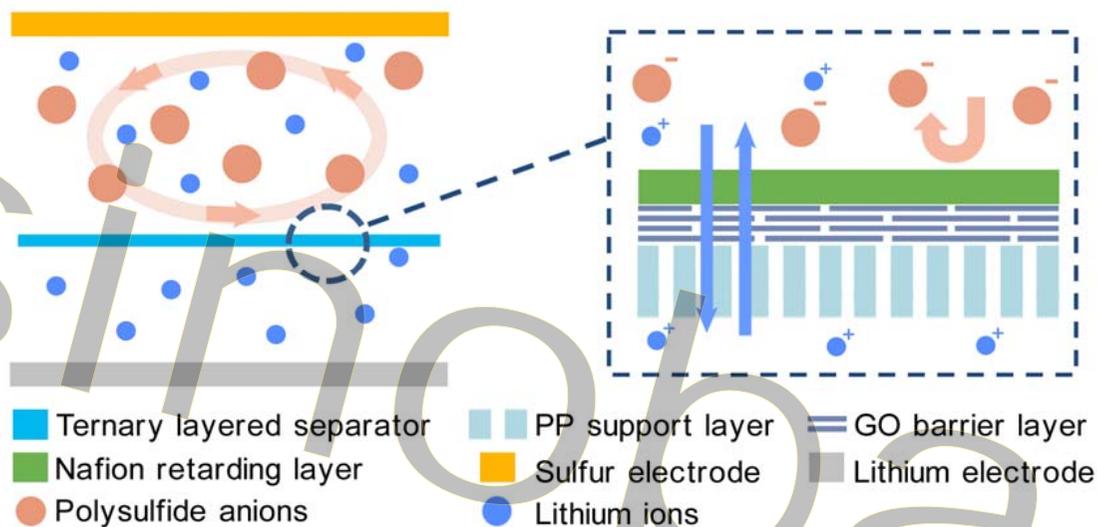
24 h rest: 6.7% vs. 40%;

良好倍率性能;

ACS Nano 2015, 9, 3002. (ESI 1%)



2.3. 杂化离子选择膜用于锂硫电池

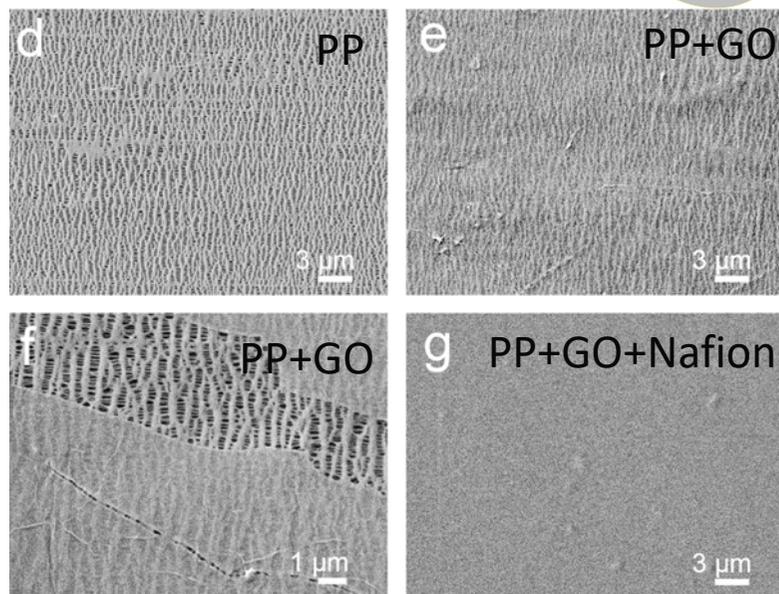


高分子膜: 机械支撑;
氧化石墨烯膜: 物理阻挡层;
Nafion层: 荷电选择性阻挡层;



超低负载量: $53 \mu\text{g cm}^{-2}$

超薄功能层: 100 nm



PP

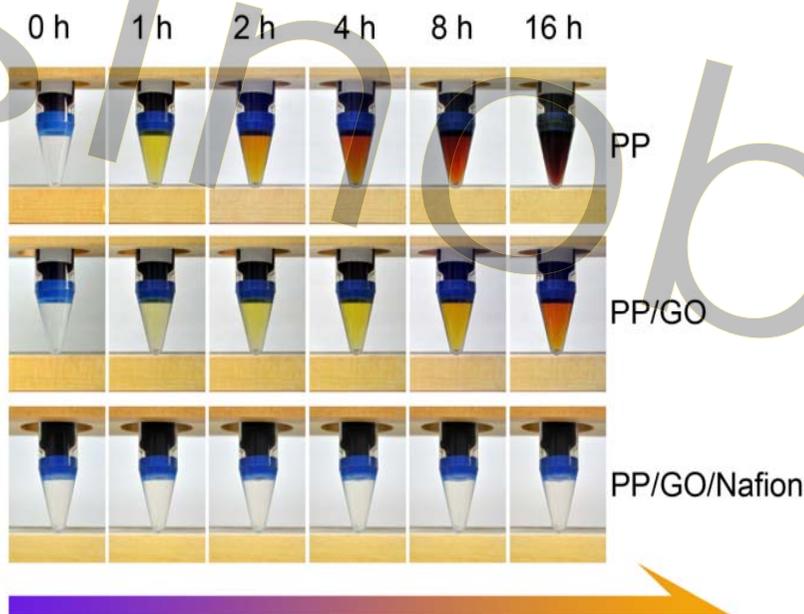
PP+GO

PP+GO+Nafion

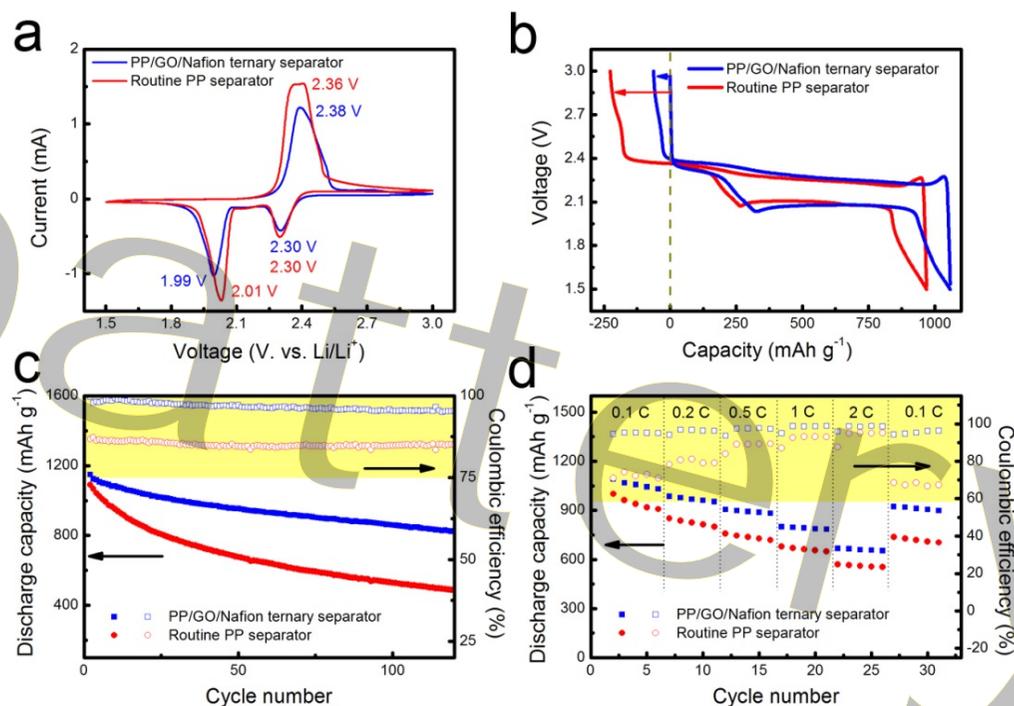
Small 2016, 12, 381. (ESI 1%)

2.3. 杂化离子选择膜用于锂硫电池

抑制多硫化物扩散 + 高效锂离子透过



有效阻挡多硫化物

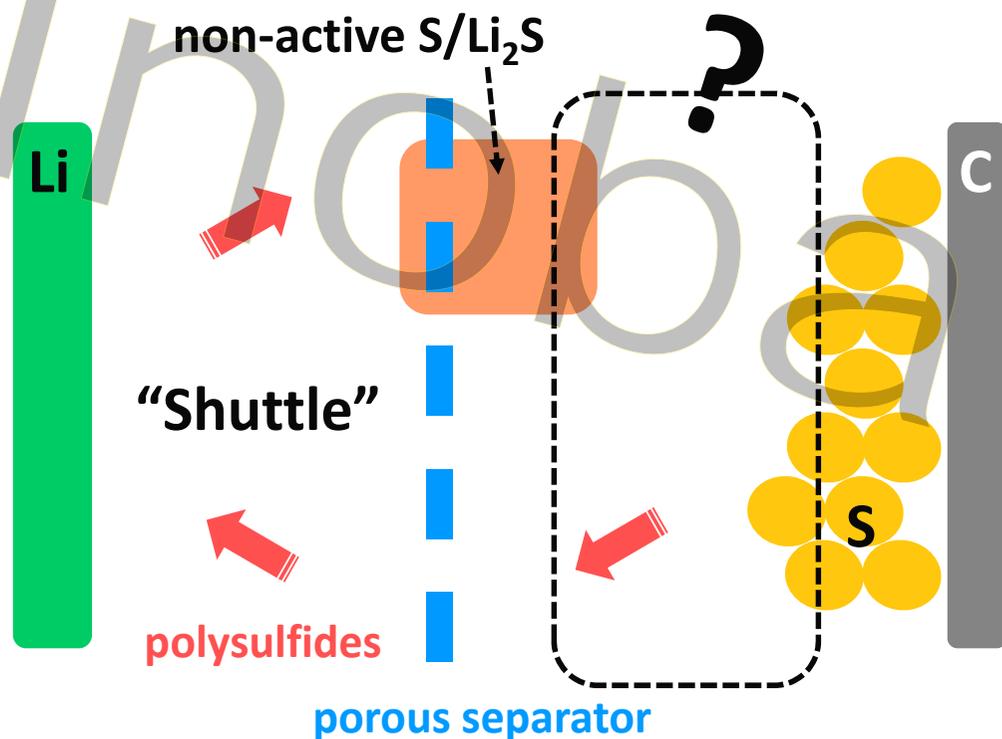


提升稳定性和库伦效率

改善倍率稳定性

3. 锂硫电池中界面反应强化隔膜

锂硫电池电极反应动力学慢，功率性能差；利用隔膜侧强化概念，提高电池功率，寿命特性。



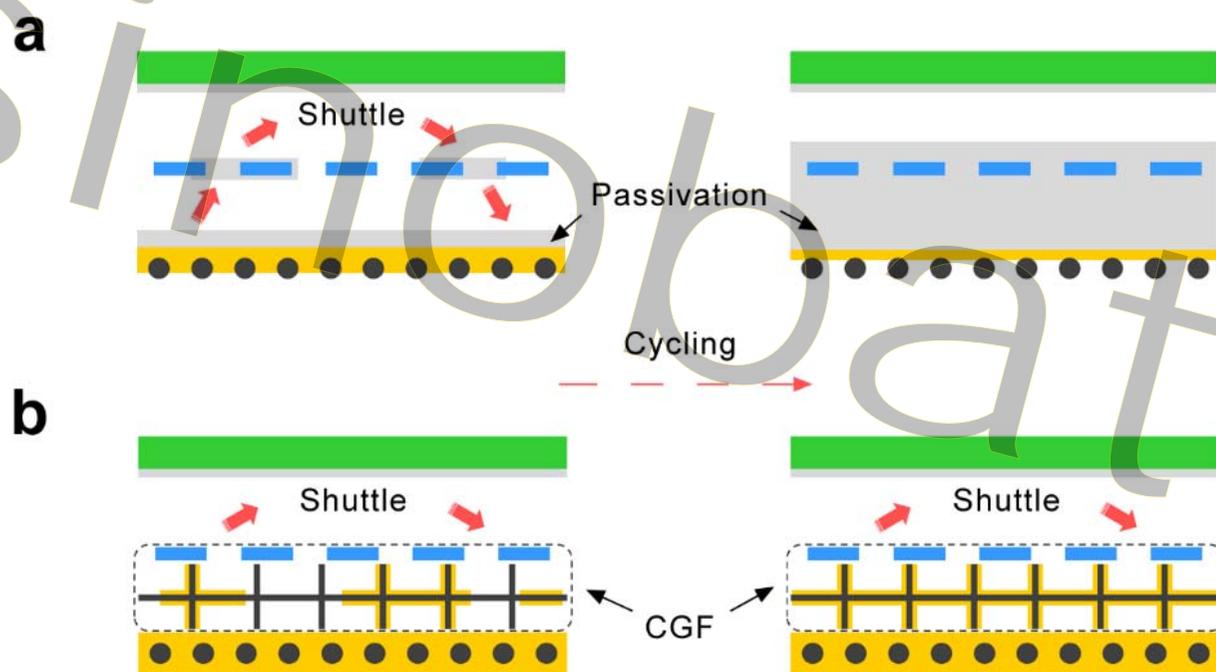
在锂硫电池隔膜中，设计**导电、极性**骨架。利用极性骨架强化中间产物吸附，导电骨架强化转化反应，利用**隔膜设计**实现电池**动力学**强化。

Nano Lett 2016, 16, 519. (ESI 0.1%)
Adv Mater 2016, 28, 9551. (ESI 1%)
Adv Mater 2017, 1606802.
Adv Mater 2017, 1601759.

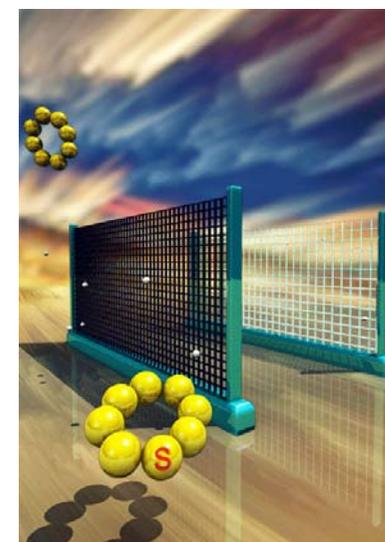
Adv Sci 2016, 3, 1500268. (ESI 1%)
Nano Energy 2015, 11, 746-755. (ESI 1%)
Angew Chem Int Edit 2016, 55, 12990.
Adv Energy Mater 2017, 1700260.

3.1. 导电骨架隔膜强化界面反应

含有导电骨架层的隔膜强化界面反应，提高电池寿命。



S/Li₂S
 Non-active S/Li₂S
 Lithium
 Polymer separator
 Carbon



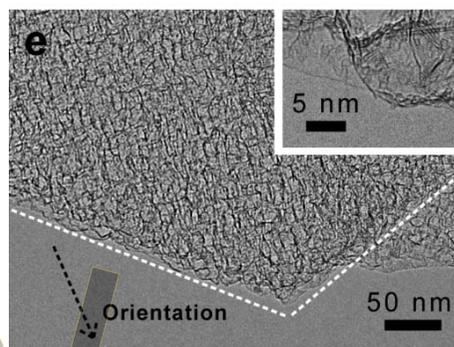
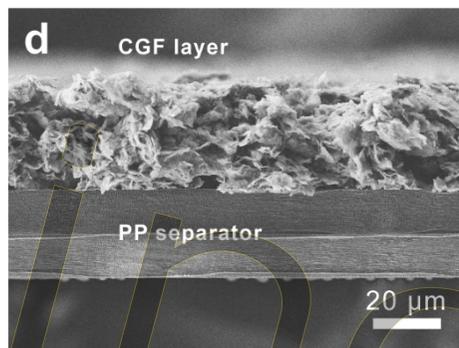
普通隔膜

- 正极隔膜界面阻力大
- 界面产生钝化层
- 容量损失，动力学差

导电骨架隔膜

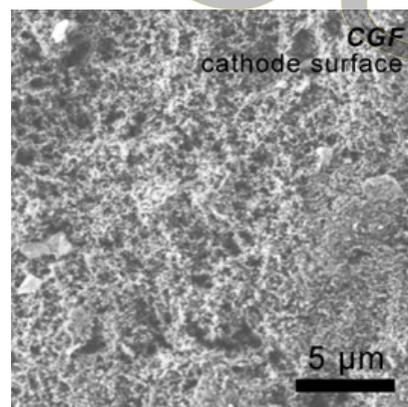
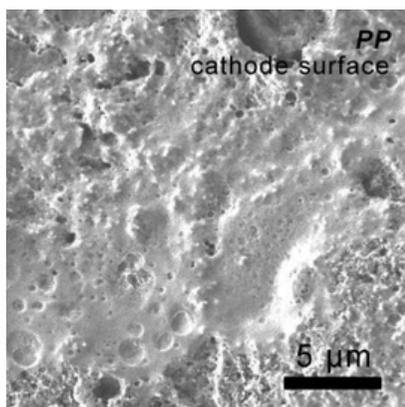
- 高分子基层
- 高导电碳功能层
- 强化界面转化反应
- 钝化层“再生”

3.1. 导电骨架隔膜强化界面反应

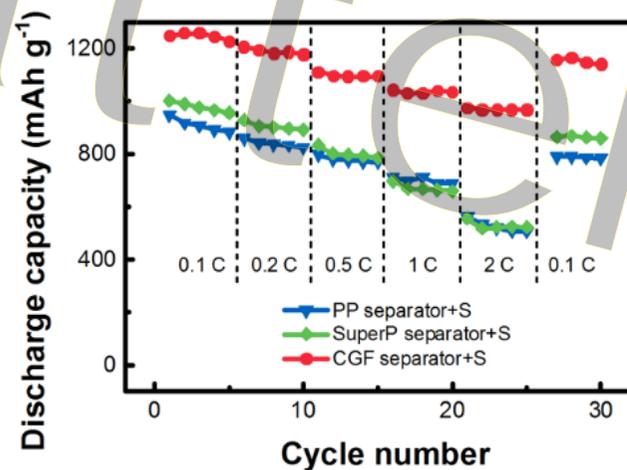


- 石墨烯导电骨架层：
高电导率 (100 S cm^{-1})；
高比表面积 ($2120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)；
高孔容 ($3.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)；
低负载量 (0.3 mg cm^{-2})

抑制隔膜界面含硫惰性层生成

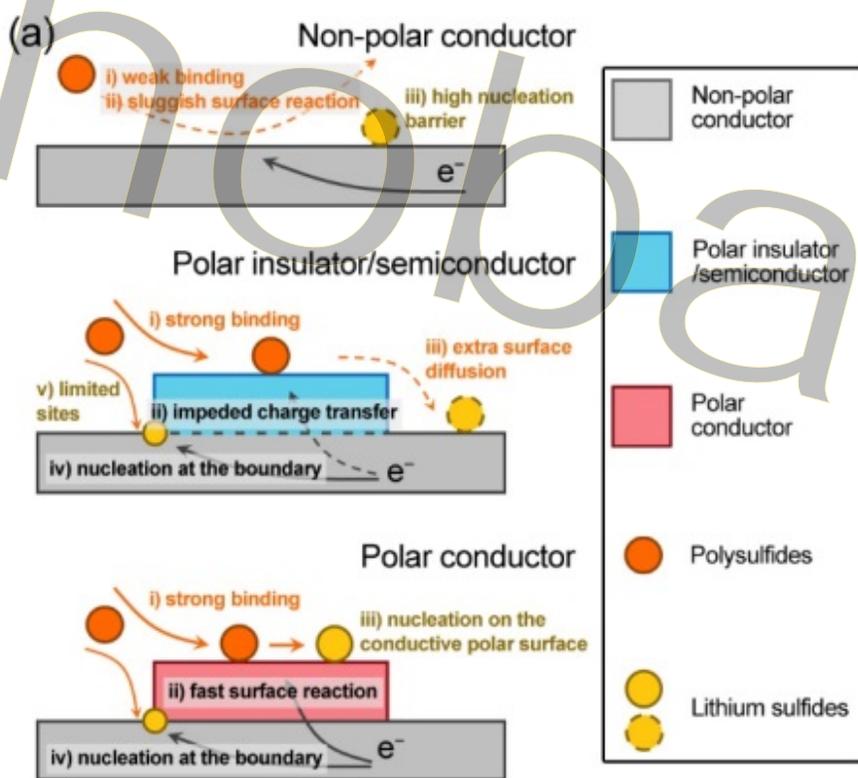


显著提升电池倍率性能



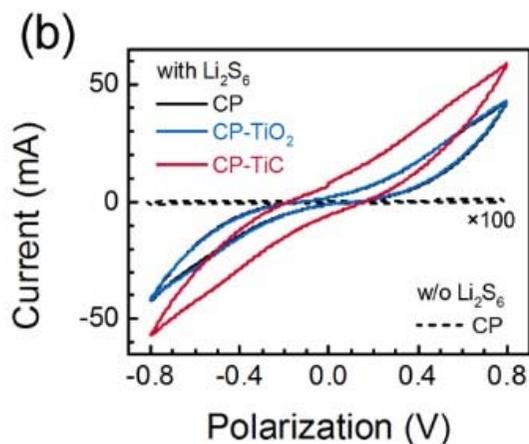
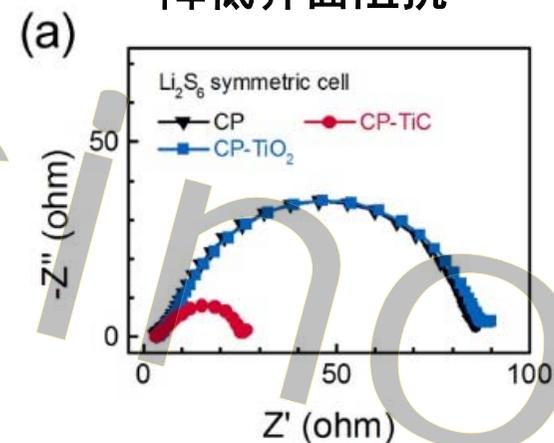
3.2. 导电+极性骨架强化界面反应

设计同时具有**导电+极性**特性的骨架材料。极性骨架强化中间产物吸附，导电骨架强化转化反应实现电池**动力学**强化。

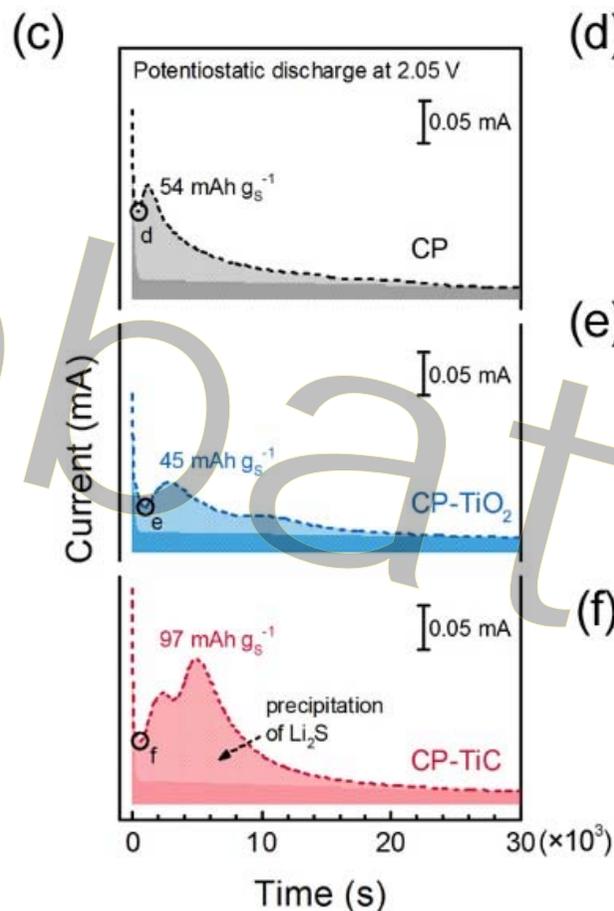


3.2. 导电+极性骨架强化界面反应

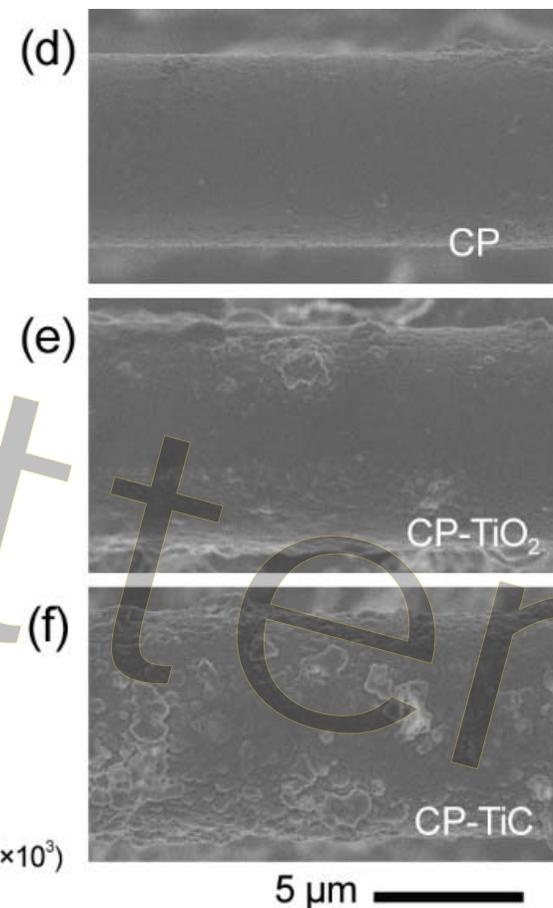
降低界面阻抗



促进液相转化反应



促进液固转化反应



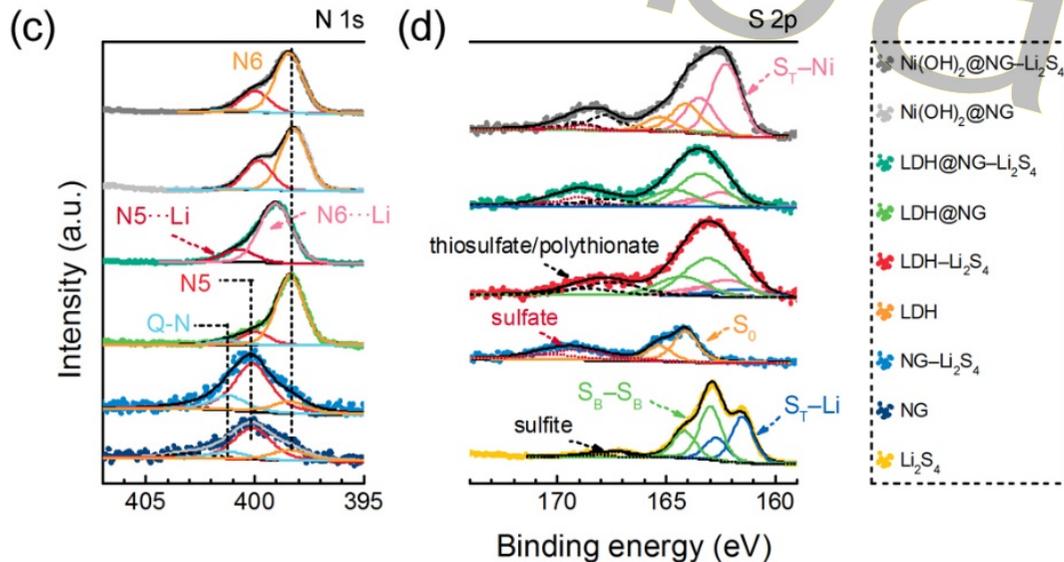
3.3. “双亲” 隔膜强化界面反应

含有导电，极性位点骨架层的隔膜强化界面反应。

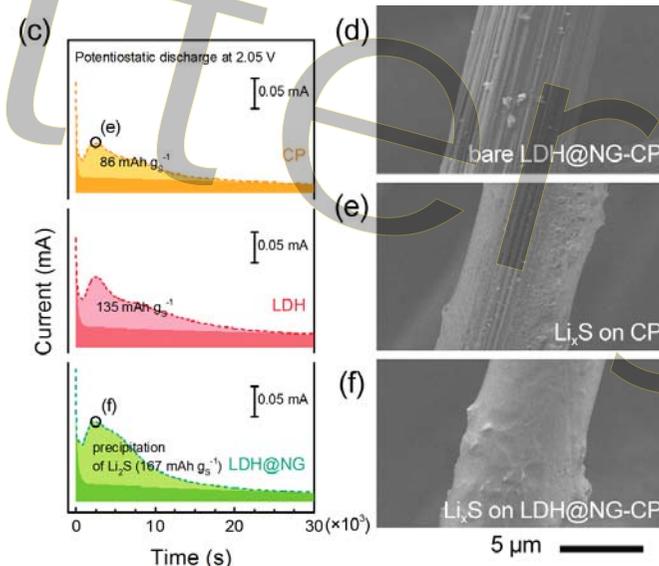
双亲界面构筑

1. “亲锂” 的掺氮石墨烯中N位点；
2. “亲硫” 的金属Ni位点；

“双亲” 隔膜促进多硫化物的双功能吸附



促进多硫化物的电化学反应

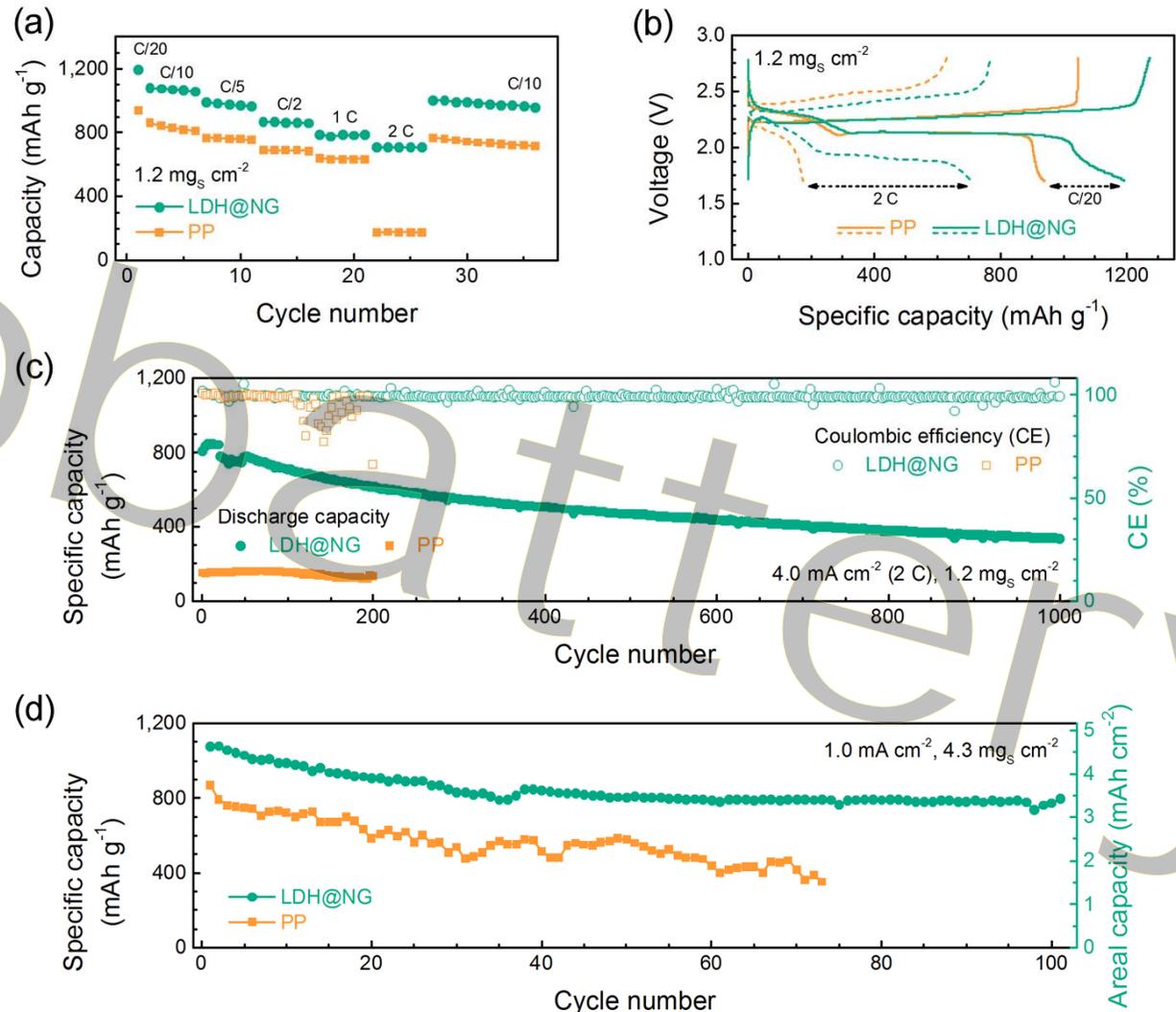


3.3. “双亲” 隔膜强化界面反应

强化电池倍率性能：
 锂硫电池液相/固相转化反应的强化，降低界面阻力；

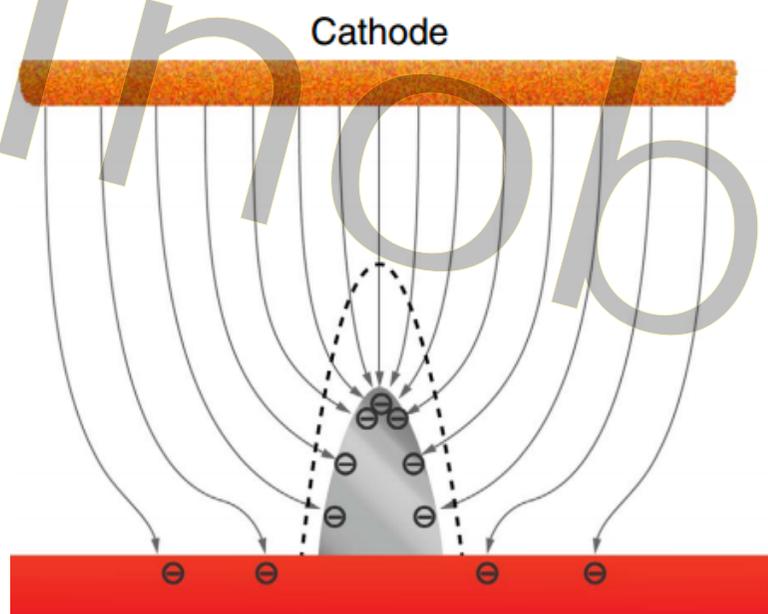
稳定的库伦效率：
 化学吸附作用部分降低了多硫化物扩散带来的副反应；

高循环稳定性：
 抑制含硫活性组分的流失。



4. 隔膜/负极界面稳定化设计

金属锂负极表面，在锂离子嵌入/脱出过程中锂离子/阴离子浓度场不稳定，导致枝晶生长。



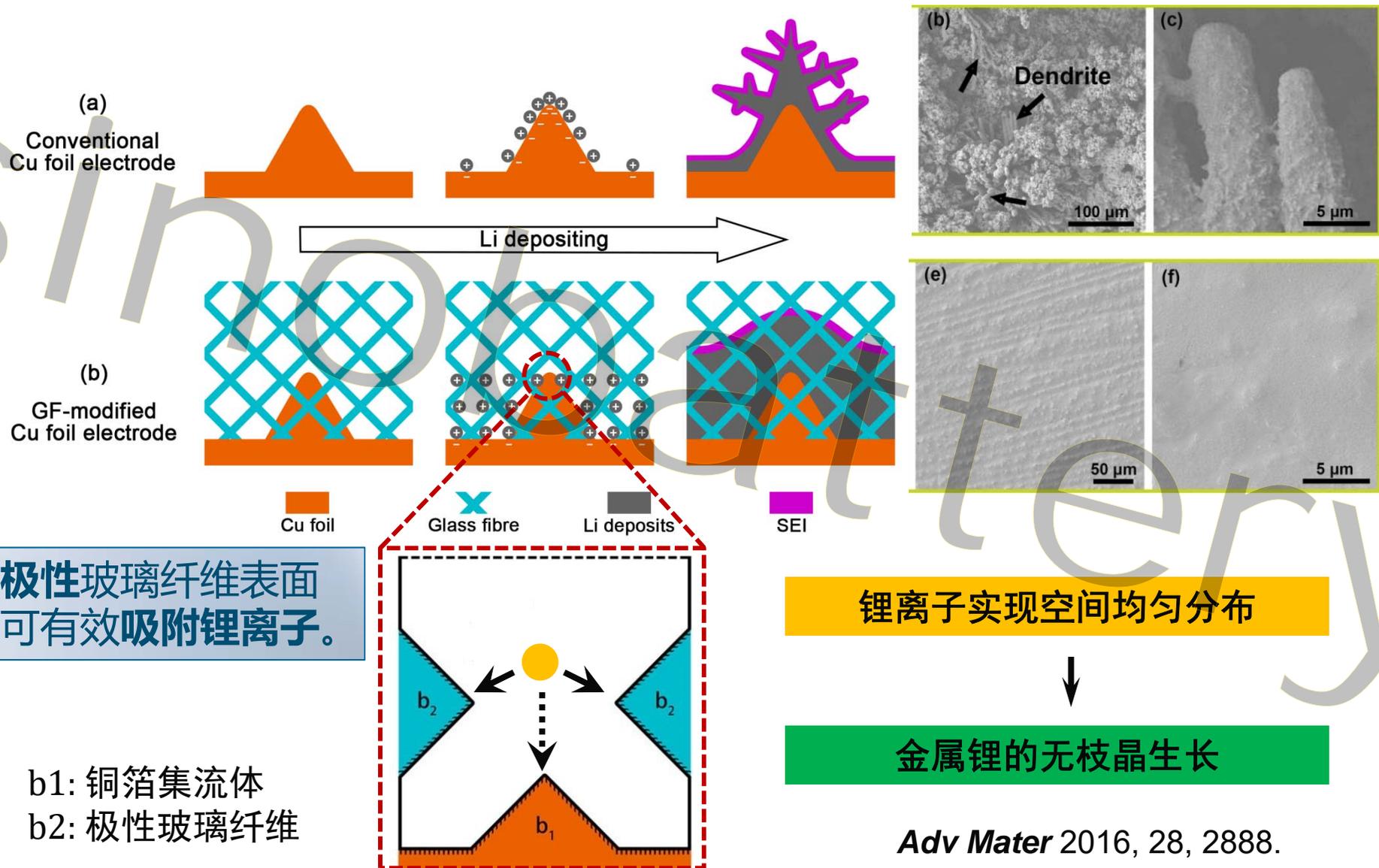
在隔膜/电解质负极一侧中，设计骨架结构，**稳定**锂离子浓度场，或阴离子浓度场。

维持浓度场在金属锂嵌入过程中的**稳定**，实现**金属锂负极的无枝晶生长**。

Adv Mater 2016, 28, 2888. (ESI 1%)
Angew Chem Int Ed 2017, 56, 7764.
Nat Commun 2017, 8, 336.
Adv Funct Mater 2017, 27, 1605989.

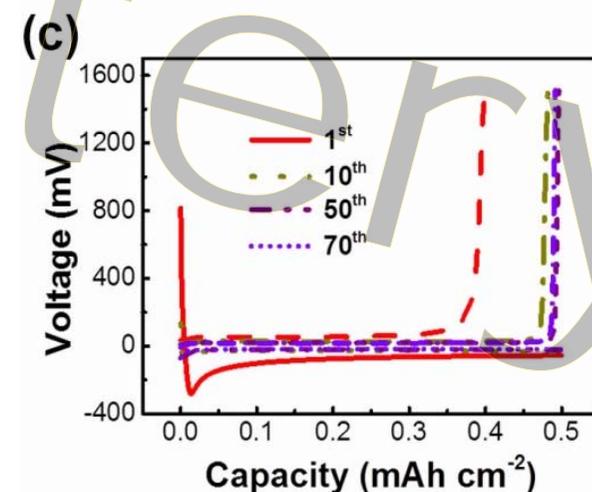
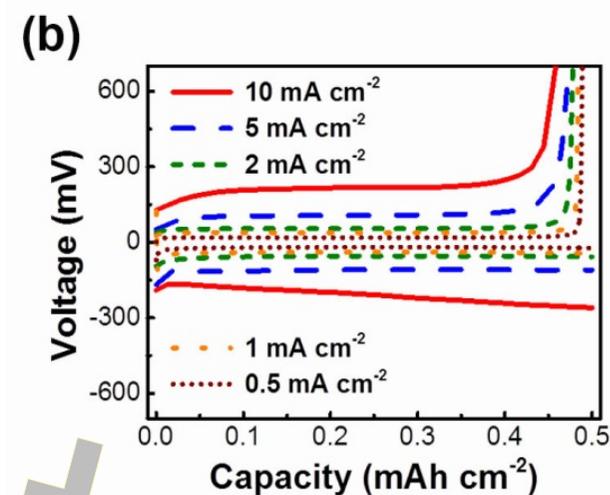
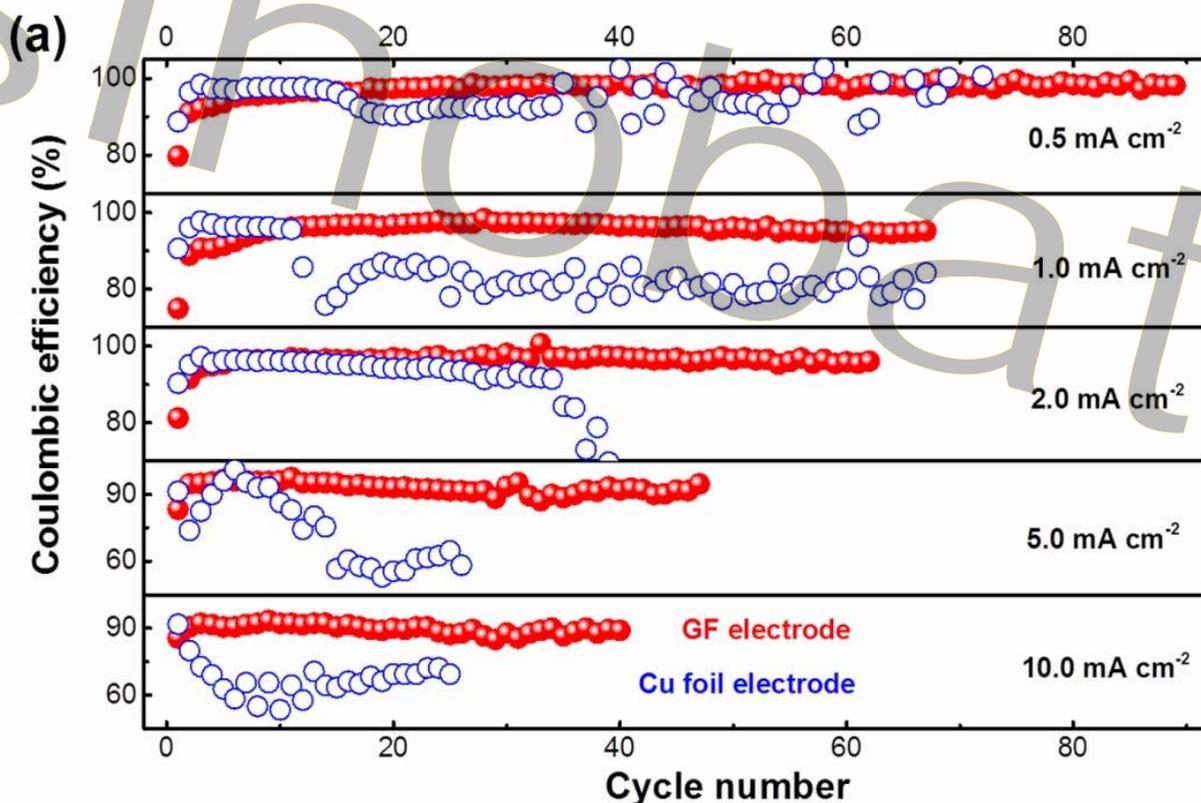
Adv Mater 2016, 28, 2155. (ESI 1%)
Adv Funct Mater 2017, 27, 1605989. (ESI 1%)
Chem, 2017, 2, 258.
Energy Storage Mater 2017, 6, 18.

4.1. 隔膜/负极界面均匀锂离子浓度场构建

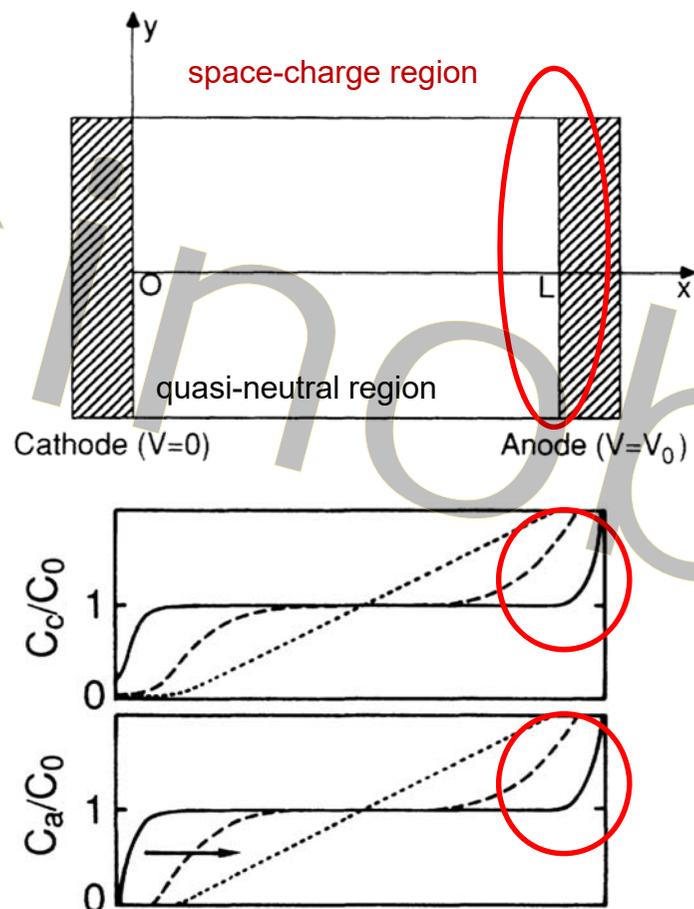


4.1. 隔膜/负极界面均匀锂离子浓度场构建

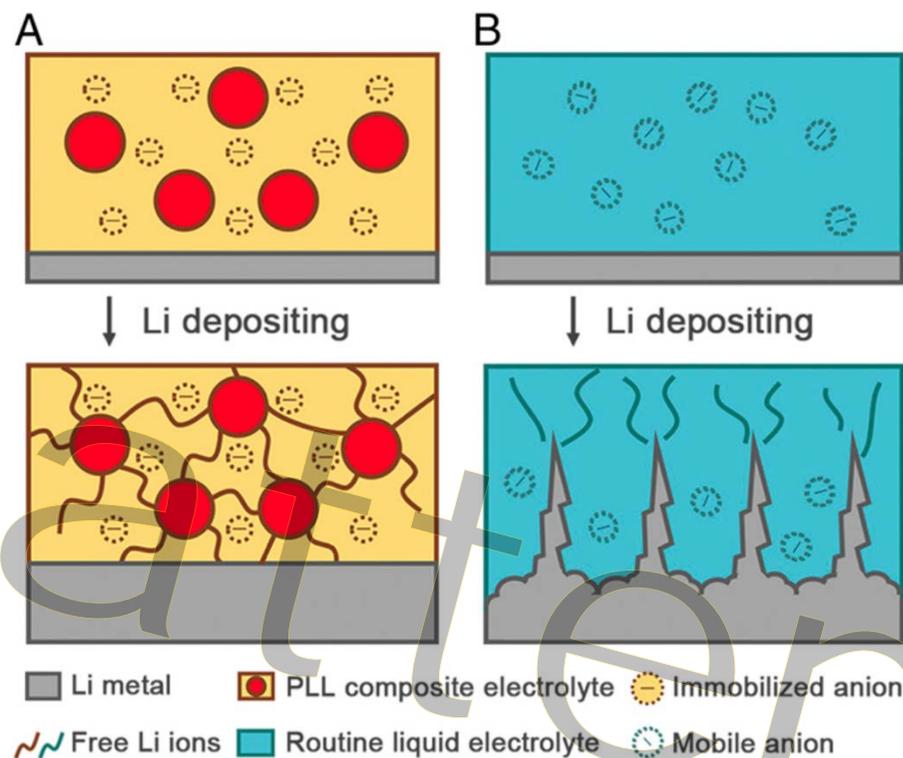
有效提高金属锂负极循环稳定性。



4.2. 隔膜/负极界面阴离子固定



金属锂负极表面存在空间电荷层
离子传递主要由电场控制



PEO+LiTFSI+LLZTO (PLL) 体系

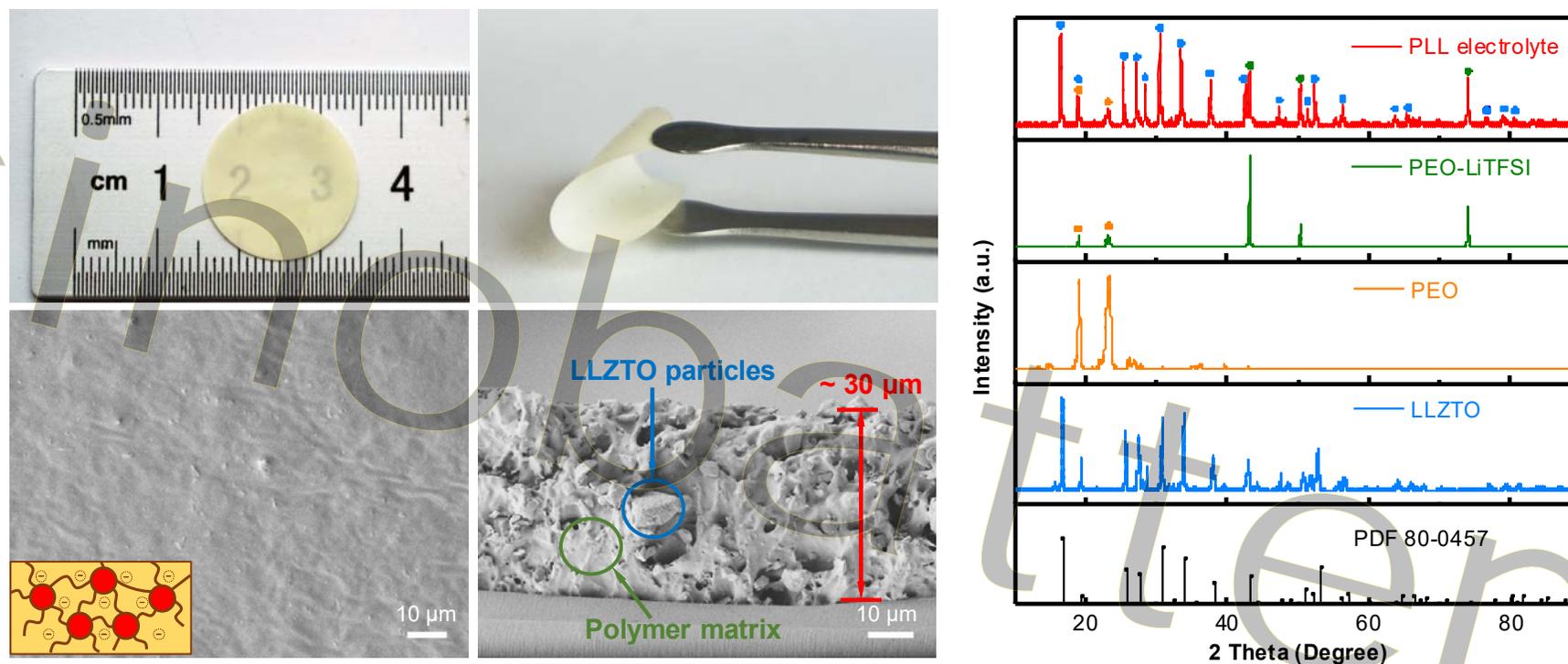
采用复合固态电解质，实现阴离子的固定化；

较高机械强度+聚合物电解质柔性；

[1] *Phys. Rev. A* **1990**, 42, 7355

PNAS 2017, doi: 10.1073/pnas.1708489114.

4.2. 隔膜/负极界面阴离子固定

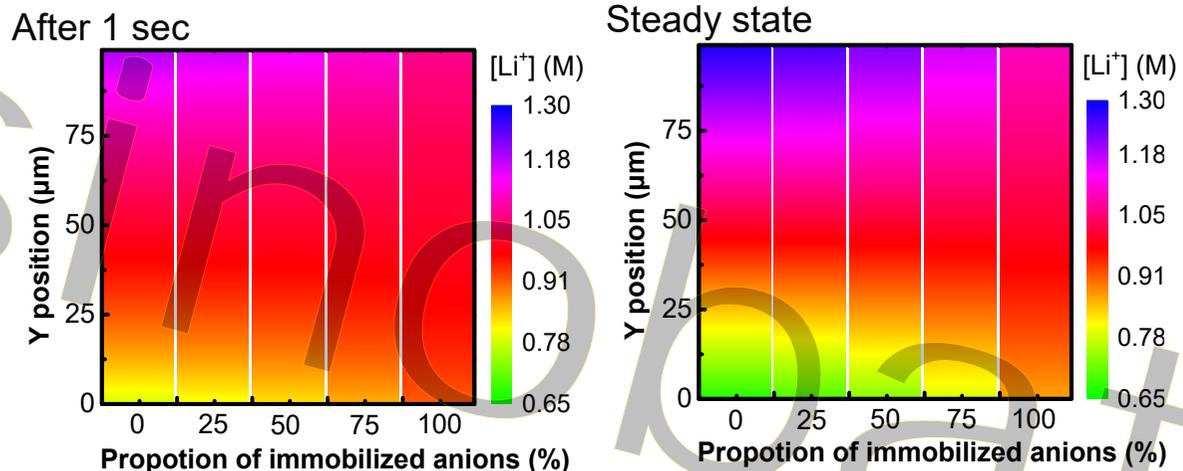


柔性 PEO-LiTFSI-LLZTO (PLL) 复合固态电解质：

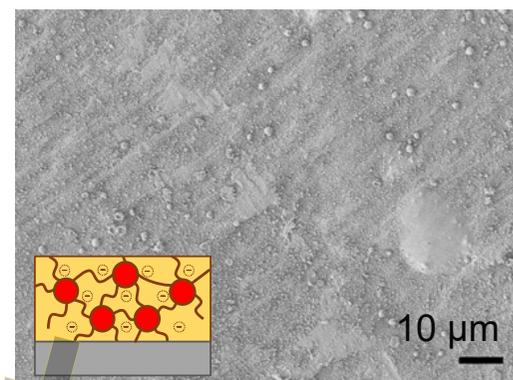
- LLZTO颗粒具有高模量特征，可阻止金属锂枝晶生长；
- PEO基体保持金属锂与复合电解质之间的良好接触；

4.2. 隔膜/负极界面阴离子固定

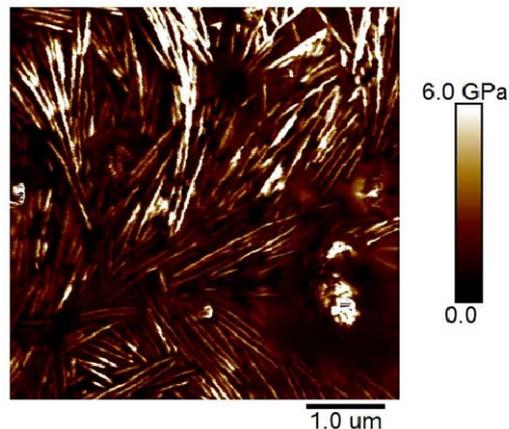
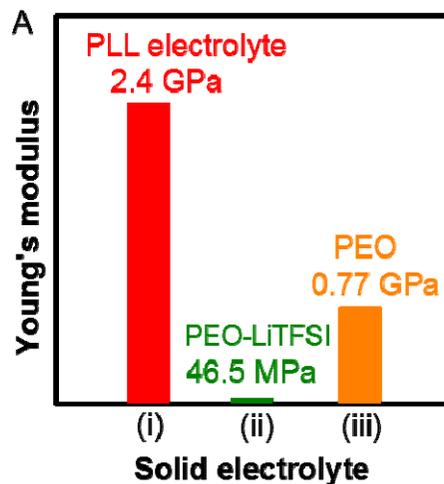
通过阴离子固定，获得均匀锂离子浓度场



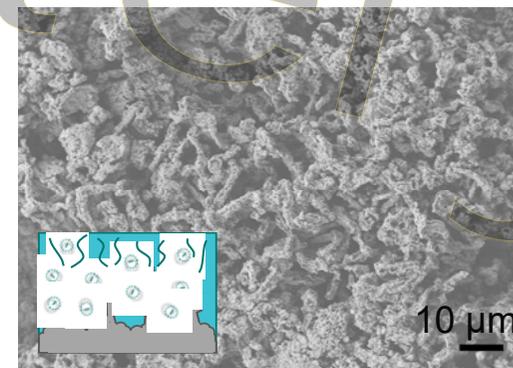
PLL复合电解质



复合PLL电解质体系，具有出色机械性能

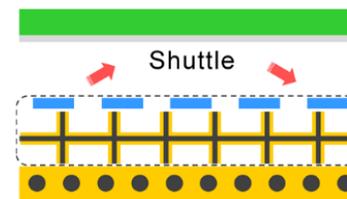
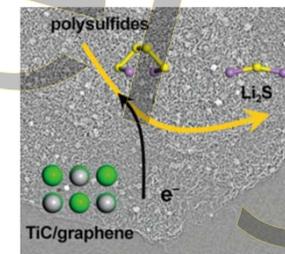
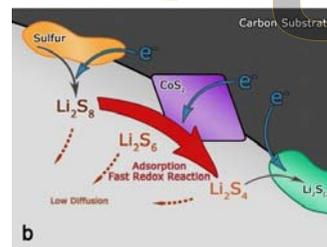
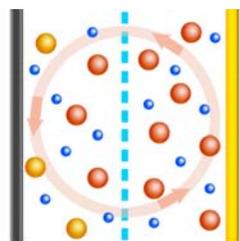
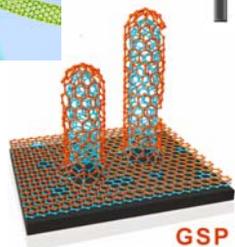
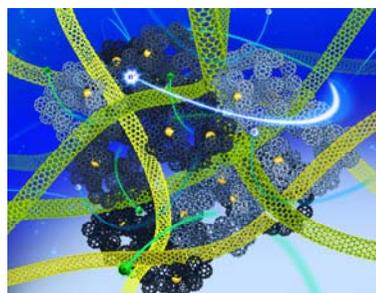


常规EC/DEC电解质



结论 展望

- 发展锂硫电池隔膜系统，抑制中间产物扩散带来的副反应；
 - 改善正极界面反应动力学，有效提升电池的库伦效率和功率密度特性；
 - 调控金属锂负极表面阴/阳离子浓度场，实现金属锂稳定沉积；
- 理解隔膜/电解质与电极界面间，离子扩散、传递、反应过程；
 - 剖析电化学反应机制及其调控原理和方法；
 - 以隔膜/电解质为基础，发展具有稳定界面、快速反应动力学的下一代电池系统：锂硫电池、锂空电池、金属锂电池。



致谢



Beijing Institute of Technol.

- Chong Yan
- Rui Xu
- Meng Zhao
- Prof. Renjie Chen



Tsinghua University

- Prof. Qiang Zhang
- Prof. Fei Wei
- Ting-Zhou Zhuang
- Hong-Jie Peng
- Xin-Bing Cheng
- Ting-Zheng Hou
- Xiang Chen
- Dai-Wei Wang



Drexel University

- Dr. Meng-Qiang Zhao



Stanford University

- Xinyan Liu



Qufu Normal University

- Lin Zhu
- Prof. Wancheng Zhu



Nanjing University

- Dr. Jiyuan Liang
- Prof. Xuefeng Guo

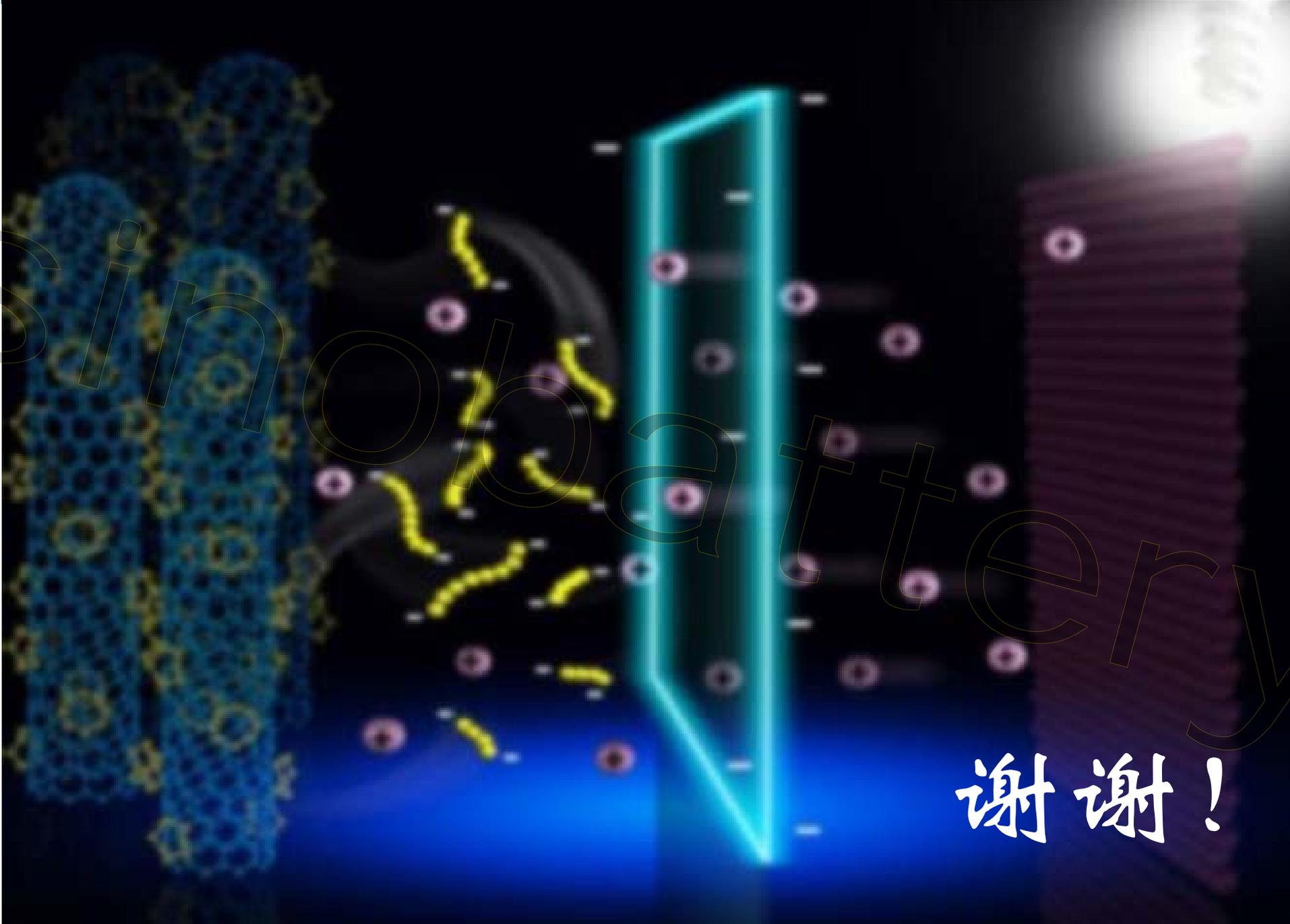


CAS, ICC, Taiwan

- Dr. Cheng-Meng Chen



NSFC
973



谢谢!