

基于固有微孔聚合物的高性能锂金属 负极保护膜的构造

祁丽亚 刘建叶 张恒源 李 杰 初立秋 张师军*

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院,北京 100013)

摘 要 锂金属具备超高理论能量密度 $3860\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和最低的电极电位 -3.04V 等优点,受到了人们的广泛关注。但锂金属枝晶问题严重,极大地限制了锂电池的商业化进程。基于固有微孔聚合物 DMBP-TB(其中 DMBP 为二甲基联苯,聚合物属于 Tröger's base TB 聚合物,故命名为 DMBP-TB)为负极保护膜,可实现对金属锂的高效保护以及高库仑效率的长循环。DMBP-TB 聚合物一方面可为锂离子沉积提供通道,另一方面可缓冲锂金属充放电过程中体积变化带来的应力变化。采用固有微孔聚合物包覆,可在面电流密度高达 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 时高效循环 150 周。该多孔聚合物拥有良好的成膜特性,因而可用简便的旋涂法实现大面积的制备,便于金属锂负极进一步实现商业化。

关键词 锂金属负极,固有微孔聚合物,人工保护膜,旋涂法

Interfacial layer based on PIM for cathode of high-performance Li-metal battery

Qi Liya Liu Jianye Zhang Hengyuan Li Jie Chu Liqiu Zhang Shijun

(Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract Li metal is the ultimate choice for the cathode in a Li battery because it has the highest theoretical capacity ($3860\text{mA}\cdot\text{h/g}$) and lowest electrochemical potential (-3.04V). A novel class of solution processable polymers with intrinsic pores, known as “polymer with intrinsic microporosity” (PIM) was used to prevent lithium dendrite formation. The PIM (specifically DMBP-TB) based protective interfacial layer can provide effective conducting pathways for Li ions. On the other hand, The DMBP-TB artificial layer was strong enough to sustain the pressure induced by Li dendrite. Thus, with this PIM protecting, an excellent cyclability can be maintained at $2\text{mA}/\text{cm}^2$ for more than 150 cycles. In addition, this type of microporous polymer shown excellent film-forming properties, which will enable the practical mass production by spin-coating methods.

Key words Li cathode, polymer with intrinsic microporosity, artificial protective film, spin-coating method

金属锂被誉为锂电池负极材料中的“圣杯”,因其具有超高理论比容量 $3860\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和最低的电极电位 -3.04V 。然而金属锂在长循环中沉积不均匀,表面易产生大面积树枝状“毛刺”即锂枝晶,此过程不仅大量消耗锂造成容量大幅度衰减,更会穿透隔膜造成短路,从而引发严重的安全问题^[1-10]。目前通用的解决枝晶的办法大多集中在构建高效固体电解质界面(SEI)膜^[11-12],然而由于锂金属活性高,在长循环测试中,锂金属会与电解液发生不可逆反应,造成容量衰减。固态电解质和凝胶电解质可有效地避免这一问题^[13-16],然而由于其锂离子电导率低,需要在高温下循环操作,给实际加工生产带来

不便。

最近有报道指出,使用人工 SEI 膜可有效地改善金属锂负极的界面情况^[17-21],从而一方面可均匀沉积锂离子,另一方面可抑制枝晶进一步穿透隔膜。然而目前报道的大多数构建纳米界面的办法往往需要使用昂贵的仪器和复杂的操作,难以在工业上实现大面积生产。构建简单易行且高效稳定的界面来实现高能量密度的锂金属负极依然是严峻的考验。

本课题组借助一种新型的自带大孔的聚合物即固有微孔聚合物(PIM),通过简便易行的旋涂法构造出机械强度高、离子通过率大的超薄包覆层来抑制枝晶。基于固有微孔聚合物 DMBP-TB(其中

作者简介:祁丽亚(1990-),女,博士,工程师,现从事锂电池负极材料以及固态电解质等研究。

联系人:张师军。

DMBP 为 4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯,聚合物属于 Tröger's base TB 聚合物,故命名为 DMBP-TB)自身具有的大孔特性,从而有利于锂离子快速通过保护层。另一方面,由于此人工构建膜化学惰性高,可保证在长循环下稳定存在。此膜具有较高的杨氏模量,在长循环中可抑制锂枝晶的刺穿。经过电化学测试分析,通过 DMBP-TB 膜的保护,改良后的电池可在电流密度高达 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 时稳定循环 150 周。

1 实验部分

1.1 主要原料与设备

4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯($\text{H}_3\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, DMBP)、二甲氧基甲烷($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$),阿法埃莎(中国)化学有限公司。

核磁共振谱仪(AV 300MHz 型),瑞士 Bruker 公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800 型),日本日立公司;旋涂机(KW-4A 型),美国凯美特技术公司;蓝电测试系统,武汉市蓝电电子股份有限公司。

1.2 固有微孔聚合物 DMBP-TB 的合成

将 1g 4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯溶于 2.1mL 二甲氧基甲烷中并保持在冰浴中,控制溶液为 0°C ,并在此反应下加入 8mL 三氟乙酸。慢慢加热使溶液升温至 25°C 保持 96h。离心、沉淀多次用去离子水、甲醇和丙酮试剂反复冲洗,用氯仿溶液反复溶解沉淀提纯,最后真空干燥备用。

1.3 旋涂法制备 DMBP-TB 包覆铜集流体电极

准确称量 20mg 纯化干燥好的 DMBP-TB 材料溶于 1g 氯仿溶液中得到澄清亮黄色溶液。准确用移液枪取 $100\mu\text{L}$ 溶液转移至铜箔上。旋涂机设置程序为先在低转速 500r/m 下旋涂 30s 得到均匀分散的溶液,之后将转速提升至 6000r/m 保持 60s。通过这样简单的旋涂可通过转速和时间调整涂膜厚度,并实现大面积生产。

1.4 分析测试

核磁共振测试确定有机化合物结构,并用氮吸附法确认比表面积以及孔分布。所有样品均制作纽扣电池(2032 型)后进行电化学测试。电池测试中,铜集流体作为正极,对电极采用锂片。测试在室温下进行,组装好的纽扣电池首先在蓝电测试系统中进行充放电测试,验证循环效率和长循环性能,测试程序为沉积 $1\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 锂在铜片上,之后锂脱出过程电压范围为 1V,电流密度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

2 结果与讨论

2.1 固有微孔聚合物结构与性能分析

一步法制得的 DMBP-TB 固有微孔聚合物首先用核磁共振氢谱分析其结构特征,结果见图 1,以氘带氯仿 CDCl_3 为溶剂,采用射频频率为 400MHz。由图可见,各化学位移依次为 $\delta=2.45(6\text{H}, \text{s}, \text{H}_6)$ 、 $4.06(2\text{H}, \text{d}, \text{H}_3)$ 、 $4.36(2\text{H}, \text{s}, \text{H}_4)$ 、 $4.64(2\text{H}, \text{d}, \text{H}_5)$ 、 $6.92(2\text{H}, \text{s}, \text{H}_1)$ 、 $7.20(2\text{H}, \text{s}, \text{H}_2)$,从而证实了其结构特征。

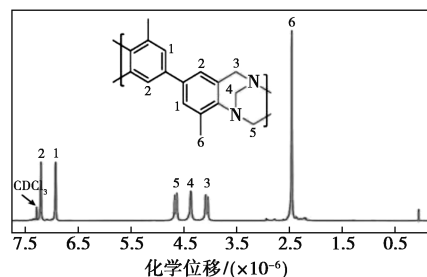


图1 以 CDCl_3 为溶剂的 DMBP-TB 聚合物的核磁氢谱图

与其他常见的多孔骨架材料如金属有机骨架(MOFs)、共价有机框架结构(COF)以及多孔有机聚合物(POPs)不同,本研究使用的固有微孔聚合物 DMBP-TB 可溶于多种有机溶液中,具有极高的自成膜特性,只需少量聚合物溶于适当溶剂中就可实现大面积电极修饰。采用简单易行的旋涂法,具体操作流程见图 2,通过控制旋涂的时间、转速、聚合物溶液的浓度、用量来快速调节成膜的厚度。最终确定优化条件为转速控制为 6000r/min,时间为 60s,聚合物用量 $100\mu\text{L}$,聚合物和溶剂浓度比为 1:50。

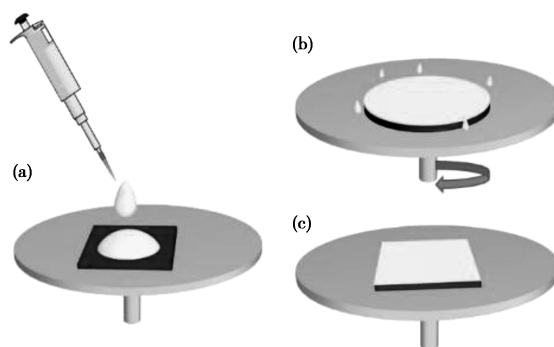


图2 旋涂法构建 DMBP-TB 聚合物包覆铜电极示意图
[(a)旋涂前;(b)旋涂进行中;(c)旋涂结束]

值得注意的是,该成膜材料延展性佳、柔韧性好,因而可预测将其覆盖在铜电极表面后,在长循环

中可有效地缓解枝晶生长形成的应力变化,从而阻止电极结构的进一步破坏。此膜结构具有极高的多孔特性,可为锂离子沉积提供通道,在一定程度上有效地调控了锂金属的沉积,从而避免了局部极化,防止部分区域锂离子沉积过量,抑制枝晶生长。图 3 为微孔聚合物 DMBP-TB 自支撑膜示意图。由图可见,任意角度弯曲后,在铜电极表面并没有观察到明显的裂痕,证实了材料具有良好的柔韧性。从而可预测,此材料在锂循环过程中不易被破坏,薄膜能保持良好的机械稳定性,能够有效地抑制锂枝晶的生长,提高了电池循环寿命和库仑效率。

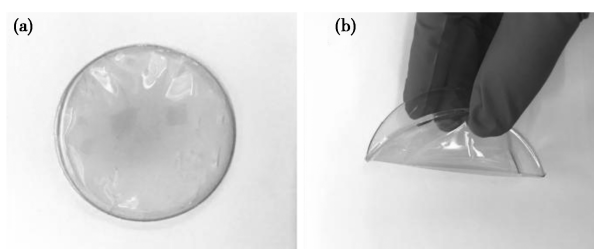


图 3 微孔聚合物 DMBP-TB 自支撑膜示意图

[(a)弯折前;(b)弯折后]

2.2 固有微孔聚合物抑制锂枝晶原理分析

采用未经修饰的铜电极作为集流体时,锂离子在铜表面的沉积,由于铜表面不平整性以及锂离子沉积速率不均匀,必然导致有些地方沉积快,有些地方沉积慢。生长快的地方有树枝状锂形成,这些尖端处具有更高的锂离子密度分布,反应活性位点增多,导致更多的锂离子沉积,进一步引发锂离子不均匀分布。同时金属锂反应活性很高,容易与电解液发生反应生成 SEI 膜,在此过程中,金属锂发生了极大的体积膨胀,造成 SEI 膜下应力分布不均匀。为了释放这一压力,必然有锂金属从 SEI 膜穿出,锂枝晶大量生长后,覆盖电极表面,从而阻碍锂离子的进一步传输。同时锂枝晶进一步断裂时,造成死体积,必然导致循环效率降低,另一方面易引发短路、爆炸、火灾等危害。反之,如果在铜表面均匀包覆一层固有微孔聚合物,由于聚合物本身不导电,且主体结构中有大量介孔存在,锂离子透过薄膜后,在薄膜和铜电极之间沉积形成三明治结构。由于此膜的杨氏模量高、机械强度大,可有效地阻碍枝晶生长。另一方面,如前所述,此膜具有良好的柔韧性,从而缓解了 SEI 膜的应力,防止 SEI 膜破碎。同时此膜具有的独特三维结构可在一定程度上调控锂离子分布,使其顺延骨架分布,从而在锂离子沉积时,减少极化,缓解枝晶问题。

前面的分析表明经过聚合物修饰的铜电极会有效地抑制枝晶的形成,从而有望为下一代高性能锂负极电池提供超长循环寿命以及高倍率储能。但以上验证均为间接证据,为了清晰明了地验证这一结论,使用空白铜电极以及修饰铜电极,通过 SEM 系统地探究了锂金属在铜集流体表面沉积的形貌。使用集流体作为正极,锂金属作为对电极,采用含质量分数为 1% 的硝酸锂的醚类电解液,即 1mol/L 双三氟甲烷磺酰亚胺锂溶解在体积比 1:1 的 1,3-二氧戊环与 1,2-二甲氧基乙烷中,设定电流密度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$,锂沉积总量为 $1.0\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$,反复循环 50 周后,观察其形貌,SEM 结果见图 4。由图可见,对于空白铜表面,沉积截面有大量针刺状锂突起生长在铜表面,证实了锂沉积过程中快速产生了大量的锂枝晶,SEI 膜破碎处枝晶问题更加严重。而 DMTB-TB 包覆后的铜电极,由于聚合物的保护作用,并没有观察到明显的枝晶突起,整个表面平滑完整,显示出固有微孔聚合物膜作为保护层在释放内应力,缓解锂金属体积膨胀方面的独特优势。因此膜本身不导电,所以锂金属并不会在表面沉积;在膜下方沉积时,由于聚合物的杨氏模量很高,可有效地抑制枝晶。

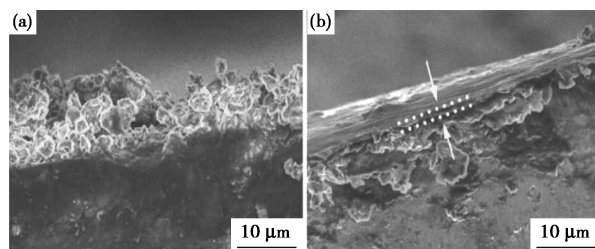


图 4 DMTB-TB 包覆前后铜电极表面的沉积截面 SEM 图

[(a)空白铜电极表面沉积截面图;

(b)DMTB-TB 包覆后铜电极表面沉积截面图]

2.3 电化学性能分析

电流密度对 DMTB-TB 保护膜修饰前后电池电化学性能的影响见图 5。

由图 5(a)可见,在低电流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 下,聚合物 DMBP-TB 保护膜修饰后的电池在 200 周循环后库仑效率依然保持在 98.3%。而未经修饰的铜电极,尽管在前 100 周循环中有相似的库仑效率,然而经过更长时间测试(循环 150 周),库仑效率迅速跌落至 70% 以下。主要原因是由于锂金属活性高,与电解液发生副反应较多,从而快速消耗了电解液。

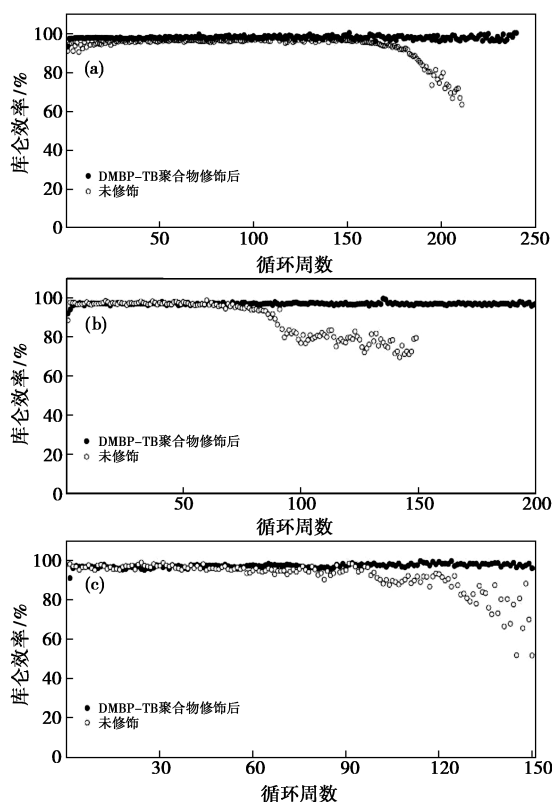


图5 电流密度对DMBP-TB保护膜修饰前后
电池电化学性能的影响

[(a) 0.5 mA/cm²; (b) 1 mA/cm²; (c) 2 mA/cm²]

为了进一步确认聚合物保护电极在实际中的应用价值,进一步测试了实际电池循环中所需的高电流密度 1 mA/cm² 和 2 mA/cm²。由图 5(b—c)可见,在高电流密度循环下,由于 DMBP-TB 的独特结构特征,其固有大孔性可保证锂离子均匀分布,材料的高强度可缓解锂金属沉积时的体积膨胀,因而有效地避免了枝晶的生长与断裂,保证了长循环寿命。在循环 150 周后,库仑效率稳定保持在 97.5% 以上,曲线平稳无明显衰减。对于无修饰铜电极,在高电流密度循环下,锂沉积无序杂乱,生长的锂枝晶尖端处电流密度增大,诱导锂离子沉积的进一步不平衡,加速锂枝晶生成。因而其在循环 150 周后,库仑效率迅速跌落至 50% 以下。此实验结果证实了固有微孔聚合物保护膜在实际大电流测试下的独特优势,从而有望用于下一代高能量密度锂负极二次电池。

3 结论及展望

采用一种简便易行的策略,借助一种新型多孔聚合物即固有微孔聚合物来抑制锂金属负极枝晶的产生。与电解液添加剂,固态电解质等策略相比,这

样的物理界面保护层方法更加直接简便且膜厚度易控,生产成本低,有助于实现大规模生产。本研究采用的固有微孔聚合物材料巧妙地利用了柔韧性佳、机械强度高、自有微孔性、易于合成等优点,极大地改善了具有超高理论比容量的金属锂作为二次电池时的枝晶问题,且能够与新型电解液匹配使用,有利于金属锂的商业化进程,为下一代更高性能的锂电池体系如锂硫电池、锂空电池等的发展提供了可能。

参考文献

- [1] 程新兵,张强.金属锂枝晶生长机制及抑制方法[J].化学进展,2018,30(1):51-72.
- [2] Yun Q, He H B, Yang Q H, et al. Chemical dealloying derived 3d porous current collector for li metal anodes[J]. Adv Mater, 2016, 28(32): 6932-6939.
- [3] Zhang R, Li N W, Cheng X B, et al. Advanced micro/nano-structures for lithium metal anodes[J]. Adv Sci, 2017, 4(3): 1600445.
- [4] Tang C Y, Dillon S J. In situ scanning electron microscopy characterization of the mechanism for li dendrite growth[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(8): A1660-A1665.
- [5] Bai P, Li J, Brushett F R, et al. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(10): 3221-3229.
- [6] Pan Q, Smith D M, Qi H, et al. Hybrid electrolytes with controlled network structures for lithium metal batteries[J]. Adv Mater, 2015, 27(39): 5995-6001.
- [7] Gowen S, Ramanjaneyulu K, Basak P. Polymer-nanocomposite brush-like architectures as an all-solid electrolyte matrix[J]. ACS Nano, 2014, 8(11): 11409-11424.
- [8] Heine J, Krüger S, Hartnig C, et al. Coated lithium powder electrodes for lithium-metal batteries[J]. Adv Energy Mater, 2014, 4(5): 1300815.
- [9] Lin D, Liu Y, Liang Z, et al. Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes[J]. Nat Nanotechnol, 2016, 11(7): 626-632.
- [10] Ryou M H, Lee D L, Choi W, et al. Excellent cycle life of lithium-metal anodes in lithium-ion batteries with mussel-inspired polydopamine-coated separators[J]. Adv Energy Mater, 2012, 2(6): 645-650.
- [11] 程琦,邓鹤鸣,兰倩,等.高能电池金属锂负极改性的研究进展[J].江汉大学学报,2018,46(3):197-203.
- [12] Cheng X B, Peng H J, Huang J Q, et al. Dual-phase lithium metal anode containing a polysulfide-induced solid electrolyte interphase and nanostructured graphene framework for lithium-sulfur batteries[J]. ACS Nano, 2015, 9(6): 6373-6382.
- [13] Lu Y, Tu Z, Archer L A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes[J]. Nat Mater, 2014, 13(10): 961-969.

(下转第 121 页)