构建 500 W h kg^{-1} 高能量密度锂金属二次电池

乔羽¹, 周豪慎^{1,2*}

1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8568, Japan;

2. 南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 210093

* 联系人, E-mail: hszhou@nju.edu.cn

Fabrication of a 500 W h kg^{-1} high-energy-density Li-metal rechargeable battery

Yu Qiao¹ & Haoshen Zhou^{1,2*}

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8568, Japan;

²College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China

* Corresponding author, E-mail: hszhou@nju.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2020-0741

提升电极材料的能量密度, 一直以来都是开发二次电池体系追求的目标. 早在 2013 年, 日本经济产业省新能源与产业技术发展机构(New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO)在新能源汽车动力电池白皮书 *the Development Roadmap of Rechargeable Battery, Battery RM2013* 中提出, 到 2020 年底开发出能量密度大于 250 W h kg^{-1} 的锂二次电池, 到 2030 年底实现能量密度达 500 W h kg^{-1} . 与此同时, 全球关注新能源汽车的发展大大加速了动力电池研究和开发. 2016 年秋, 美国能源部(Department of Energy, DOE)成立了名为 Battery500 的电池项目, 旨在 2021 年 9 月实现大于 500 W h kg^{-1} 的软包量级锂二次电池的目标. 同年, 中国科学技术部提出的新能源汽车相关的重点研发项目指南也提出在 2020 年底前实现单体 500 W h kg^{-1} 的锂二次电池的指标.

目前, 主要的思路是用高镍三元正极体系(NCA、NCM-811、NCM-622 等)做正极、金属锂(Li)做负极来实现高比能电池. 经典的三元正极材料体系的工作原理是基于过渡金属(transition metal, TM)相关的阳离子氧化还原活性. 由于人们逐渐不满足于阳离子活性容量, 因此氧元素有关的阴离子氧化还原活性渐渐被引入到二次电池体系(如层状富锂正极材料等)中, 并成为提升正极容量和能量密度的重要手段. 如果在正极材料体系中能够摒弃沉重的过渡金属元素的负担, 实现并设计出完全基于氧元素氧化还原活性的正极体系, 整个电池体系的容量将得到大大提升. 我们开发出了一种稳定的、大容量的基于阴离子氧化还原活性的正极材料体系^[1]. 该体系的工作原理是基于氧化锂(Li_2O)与过氧化锂(Li_2O_2)之间的可逆转化. 通过

在 Li_2O 中引入廉价的镍(Ni)基碳合金催化剂, 大大拓展了该氧化还原过程中可有效利用的充/放电深度/容量. 同时, 我们选用对金属锂负极友好的醚类电解液, 成功开发出能量密度为 $513.5 \text{ W h kg}^{-1}$ 的 $\text{Li}/\text{Li}_2\text{O}$ 二次电池软包(基于软包整体质量), 并在 100 圈之后呈现约 80% 的容量保持率, 极大地扩展了二次电池体系的可逆容量和能量密度. 此外, 该 $\text{Li}/\text{Li}_2\text{O}$ 电池的正极材料中仅含 1.59wt% 的镍, 相对于高镍三元正极来说, 可以大幅降低该电池的价格, 更适用于产业化.

在正极材料的设计过程中, 不局限于传统过渡金属氧化还原提供容量, 利用氧化锂(Li_2O)与过氧化锂(Li_2O_2)之间的可逆转化, 能够为正极体系提供很高的能量密度. 根据热力学理论计算得知, $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}_2$ 转化理论容量为 897 mA h g^{-1} (基于 Li_2O 活性材料), 热力学平衡电位为 $2.86 \text{ V vs. Li/Li}^+$, 理论能量密度为 $2565.42 \text{ W h kg}^{-1}$. 然而, 基于 Li_2O 的正极材料, 最主要的问题集中在一定充电深度后诱发的不可逆氧气析出. 因此, Li_2O 正极材料的实际可逆容量往往会低于理论容量. 如何扩大无氧气析出(以及其他不可逆氧行为)的“安全”充电深度成为开发该类电极体系的重中之重. 2019 年, 我们开发出金属铱(Ir)基的催化框架用来包裹 Li_2O 正极颗粒, 并实现了高达 630 mA h g^{-1} (基于 Li_2O 活性材料)的可逆充放电循环^[2]. 但是, 金属 Ir 的价格大大影响到其实用性角度的拓展(图 1(a)). 因此, 开发廉价的催化剂体系, 并进一步降低 Li_2O 正极中非活性的导电催化框架的占比, 成为改进该体系的重点研发优化方向. 该工作中引入的 Ni 基碳合金(carbon-alloy-catalyst, CAC)导电+催化框架大大降低了正极成本(图 1(a)), 并同时实现

图 1 (网络版彩色)500 W h kg⁻¹ 锂金属软包电池. (a) 不同正极材料体系中过渡金属元素价格对比图. (b) Li₂O@Ni-CAC 电极体系半电池性能. 充电截止容量为 750 mA h g⁻¹(基于 Li₂O 活性物质质量), 放电截止电位为 1.5 V vs. Li/Li⁺, 电流密度为 450 mA g⁻¹(基于 Li₂O 活性物质质量). (c) 500 W h kg⁻¹ 软包锂金属二次电池照片. (d) 基于 Li₂O@Ni-CAC 正极体系的 500 W h kg⁻¹ 量级金属锂全电池(软包)性能. (e) CE% hysteresis against cycle number harvested from Li₂O@Ni-CAC half-cell cycled at 450 mA g⁻¹ (based on the mass of Li₂O). Charge cutoff capacity: 750 mA h g⁻¹. Discharge cutoff voltage: 1.5 V. (c) Photo of 500 W h kg⁻¹-class pouch-type Li-metal cell. (d) Output capacity hysteresis against cycle number collected from 500 W h kg⁻¹ Li-metal pouch-type cells

了高达 750 mA h g⁻¹(基于 Li₂O 活性材料)的可逆“安全”充电深度(图 1(b)). 即使将非活性的 Ni-CAC 框架质量考虑在内, 正极材料放电输出的能量密度可达到 1202.3 W h kg⁻¹(基于 Li₂O+Ni-CAC 的质量之和). 该正极材料的输出能量密度是 NCM-622 正极的 1.75 倍, 并表现出明显的价格优势, 实现了真正意义上的“物美价廉”.

通过对醚类电解液进行优化, 匹配金属锂负极组成全电池之后, 在扣式电池(coin-cell)中模拟过量一倍金属锂负极的情况下, 即使考虑正负极质量之和, 该电极体系能够输出的能量密度仍高达 950 W h kg⁻¹. 通过在工程学角度进一步优化工艺(如金属锂负极过量比例、正极载量调整、集流体和其他非活性物质比例调整、电解液用量、软包外壳和极耳等质量), 我们将该电极体系装配到更加接近商业化产品的软包电池中(pouch-cell)(图 1(c)). 相比于较为简单的扣式电池, 电池的可逆性、库仑效率、安全性(封闭体系)、能量

效率(充放电过电位)等各个指标在软包电池中都有着更高的要求, 并需要在软设计的过程中被考虑在内. 该工作中, 基于软包整体质量计算, 电池首圈输出能量密度高达 513.5 W h kg⁻¹, 并且 100 圈之后仍保持大于 400 W h kg⁻¹ 的能量密度(图 1(d)).

我们通过有效控制基于 Li₂O/Li₂O₂ 可逆转化的阴离子氧化还原活性, 并严格标定可逆“安全”充放电深度, 最终实现了基于 Li₂O@Ni-CAC 的正极体系提供高达 1202.3 W h kg⁻¹(基于活性 Li₂O 与非活性 Ni-CAC 的质量之和)的实际能量密度. 该正极输出的实际能量密度可达到高镍 NCM-622 正极的 1.75 倍. 通过匹配锂金属负极以及相应的高稳定性电解液体系, 终于实现了 500 W h kg⁻¹ 软包锂金属电池的循环(100 圈之后能量密度仍维持在 400 W h kg⁻¹ 左右). 该工作为构建新型高比能锂金属电池体系提供了新希望和新思路.

推荐阅读文献

- 1 Qiao Y, Deng H, He P, et al. A 500 Wh/kg lithium-metal cell based on anionic redox. *Joule*, 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.05.012
- 2 Qiao Y, Jiang K, Deng H, et al. A high-energy-density and long-life lithium-ion battery via reversible oxide-peroxide conversion. *Nat Catal*, 2019, 2: 1035–1044