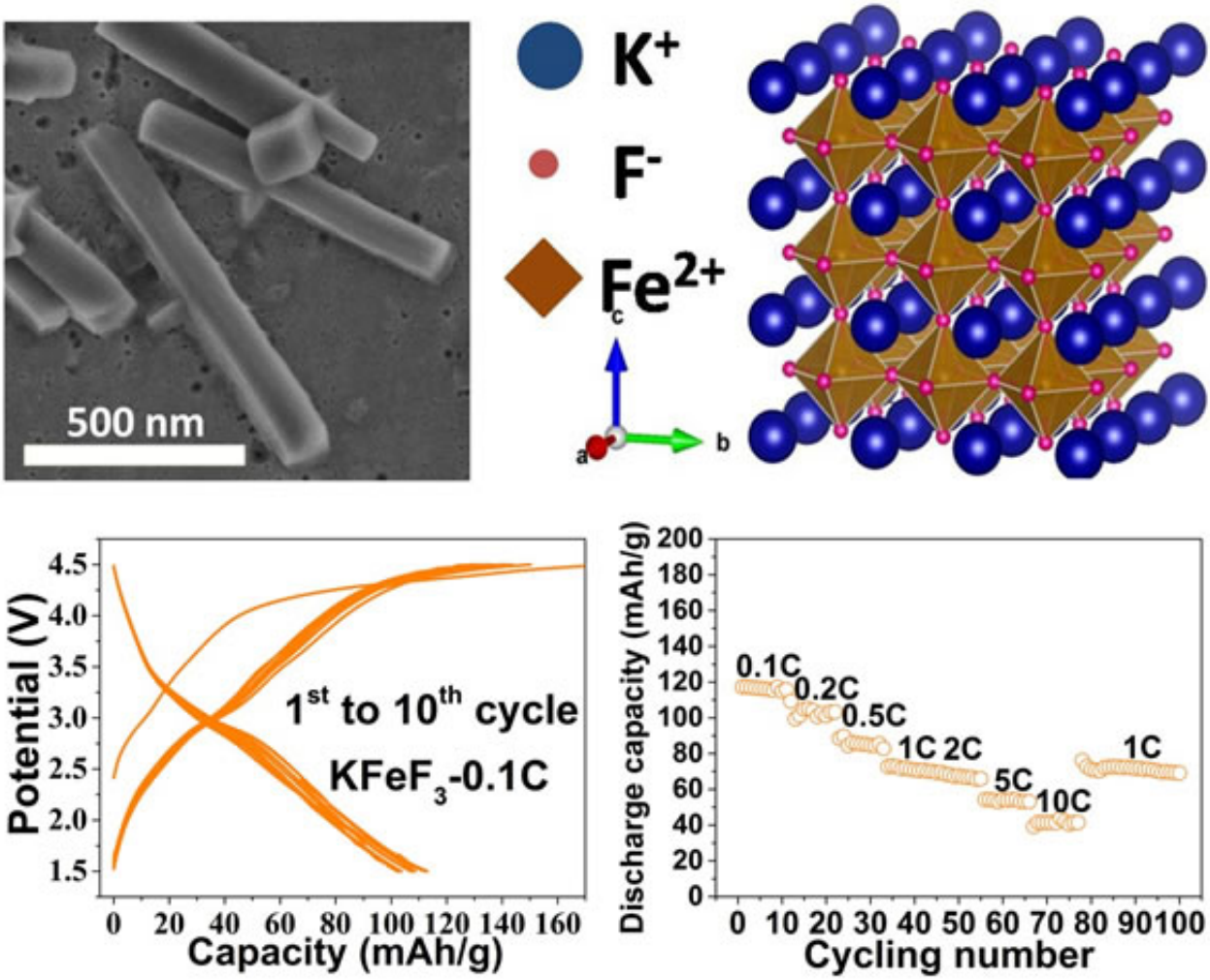
上海硅酸盐所在氟基储能材料研究中取得进展



近日，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟带领的团队在氟基储能材料研究中取得新进展，他们首次提出立方钙钛矿相可用于高倍率储钠电极，在不显著改变配体链接方式的情况下，仅通过操纵通道填充即可实现已知结构原型的开框架化，获得了具有优异电化学性能的钠离子电池正极材料，相关论文在线发表在《先进功能材料》（Adv. Funct. Mater. 2017, 1701130）上。

钠离子电池由于资源丰富、价格低廉和潜在的倍率性能优势，在静态储能市场有着广泛的应用前景。电极材料在循环过程中的相转变抑制和固溶反应区间的扩展有利于高倍率和长循环的实现。然而许多已知的矿物相及其衍生物由于在电化学过程中伴随着新相界面的产生，无法实现其晶格内的流畅钠离子扩散，大尺寸钠离子不得不通过更高能垒的固相界面，因此甚至在低倍率下也可导致容量和循环寿命的衰减。

改变配体链接方式有利于构筑具有更多维度的宽敞迁移通道，缓和多相界面的产生，这一策略已被成功应用于铁基氟化物正极材料。氟化铁具有潜在的能量密度优势，然而商业上ReO3相的离子通道较窄，本征导电率也较差，即使在大量掺碳和减小颗粒尺寸的情况下，也无法缓解其储钠性能的衰减。通过调节Fe-F八面体的排列方式和引入水分子作为通道填充剂，一些开框架的矿物相，如烧绿石相FeF3·0.5H2O（J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11425-11428）、六方钨青铜相FeF3·0.33H2O（Chem. Mater. 2013, 25, 962-969）和四方钨青铜相K0.6FeF3（J. Mater. Chem. A, 2016 ,4, 7382-7389），被相继发现并应用于钠离子电池正极材料，它们的储钠电化学即使在少量掺碳和大颗粒存在的情况下仍然得到激活，然而它们的倍率性能还有待改善，因此探索新型结构原型和矿物相，对发展钠离子电池高倍率氟基正极材料至关重要。

立方钙钛矿是近年来太阳能电池、燃料电池和电催化的研究热点，但之前由于其密结构特点很少被尝试用作储能电极。事实上，健壮构架的钙钛矿相具有本征的三维扩散通道，但是以前报道的NaFeF3中的Na填充通道较窄，导致Fe-

F八面体晶格扭曲，使某些方向的通道变得更窄，影响其储钠高倍率的实现。为了实现钙钛矿相的规整化和开框架化，该团队提出用等摩尔数的K+取代Na+作为通道填充剂，通过液相方法合成了一种立方相的KFeF3。KFeF3作为3V区间正极，实现了晶体结构的高度对称性和各向同性的三维快速离子通道，其表现出固溶反应（近零应力）的电化学行为和高的本征扩散系数（7.9 – 9.8 × 10 − 11 cm2 s − 1），从而使可逆储钠容量在0.1、2和10 C下分别可达110、70和40 mAh g − 1，这也是目前所报道的氟化物储钠的最高倍率性能。同时，该团队首次将这一氟化物作为钾离子电池正极材料进行测试，在0.5 C下有60mAh/g的稳定放电容量。

该研究工作得到了中科院百人计划、国家自然科学基金和国家重点研发计划等项目的资助和支持。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/110384.html