上海硅酸盐所在氟基固态电池研究中取得进展

当前商用化的锂离子电池使用可燃性和挥发性强的液态电解质，其存在较大的安全隐患，此外，锂离子电池还面临能量密度低（一般低于250 Wh/kg）的问题，因此，开发出能量密度和安全性双重升级的固态电池具有重要意义。由金属锂匹配廉价氟基正极（如氟化铁）构建的转换反应型锂/氟化物电池的能量密度有望突破500 Wh/kg，但其面临正极端的转换反应可逆性差和负极端的锂沉积/剥离稳定性差的双重挑战，固态电解质的介入有望解决正负极稳定性和可逆性的问题（ACS Energy Lett. 5, 1167-1176, 2020）。

近期，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟团队研制出聚合增强型的锂氟转换全固态电池。该团队通过“硬质”C-N聚合物（g-C_3N_4）介孔微球堆垛填充策略，不仅加强了“软质”PEO聚合物电解质的机械性能和对锂负极的形变抑制（锂金属对称电池至少1万小时的超长沉积/剥离循环），而且通过C-N微球的超薄二维纳米片单元与聚氧化乙烯基质和锂盐（LiTFSI）中阴离子的多尺度成键交联，构建出具有“渗流效应”的丰富高导界面，提高了复合电解质的离子导电率（60°C时为2.5×10^{-4} S/cm）、锂离子迁移数（高达0.69）和高电压稳定性（可承受三元层状氧化物正极的稳定循环）。g-C_3N_4/PEO复合电解质表现出高的机械强度，维持了优异的柔韧性（可弯曲180度），可实现薄至25微米的薄层膜制备。FeF3-聚合物的软界面紧致接触，实现了氟基正极循环过程中转换反应产物的空间限域和溶解抑制效应，可赋予全固态Li/FeF3电池在5C大倍率下仍有200 mAh/g的大容量释放，1C下可循环至少1200次，其赝电容贡献和扩散系数分别高达55%和10-12 cm^2/s。该成果解决了转换型全固态电池高倍率性能的问题，为发展高安全、高能量密度的柔性氟基固态电池提供了新的技术方向。相关研究成果发表在Science Bulletin 2021, 66, 694-707上。

氟基固态电池的另一重要方向是新型氟系固态电解质的开发（Energy Storage Mater. 28, 37-46, 2020）。针对氯化或溴化反钙钛矿电解质吸潮严重的缺点和钠基固态电解质结构原型缺乏的难题，该团队提出以空气稳定性好的氟化硫酸盐（Na_3SO_4F）作为氟系（富钠）反钙钛矿型固态电解质的构想，通过精准可控的异价Mg2+掺杂和大尺寸Cl-配位，实现了$Na_{2.98}Mg_{0.01}SO_4F_{0.95}Cl_{0.05}$离子电导率的升级（在60°C接近$10^{-4}$ S/cm），揭示了双掺杂策略对诱导Na空位产生、晶格膨胀、优化钠离子通道的积极效果。基于这一新型固态电解质组装的Na-Sn/Fe[Fe(CN)6]3钠基固态电池在经过20圈循环后的容量仍保持在77 mAh/g。相关研究成果发表在Energy Storage Matter. 2020, 31, 87-94上。

上述研究成果的第一作者分别为助理研究员胡九林、硕士生樊胜胜和雷萌。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金委等的支持。

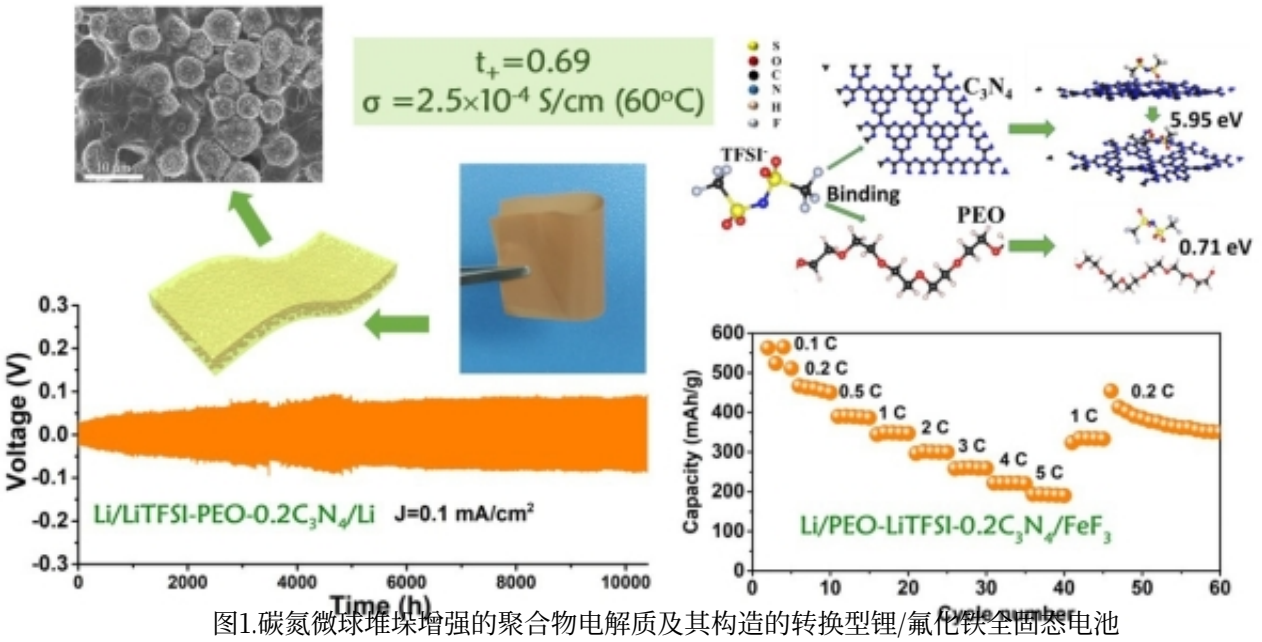

图1.碳氮微球堆珠增强的聚合物电解质及其构造的转换型锂/氟化铁全固态电池

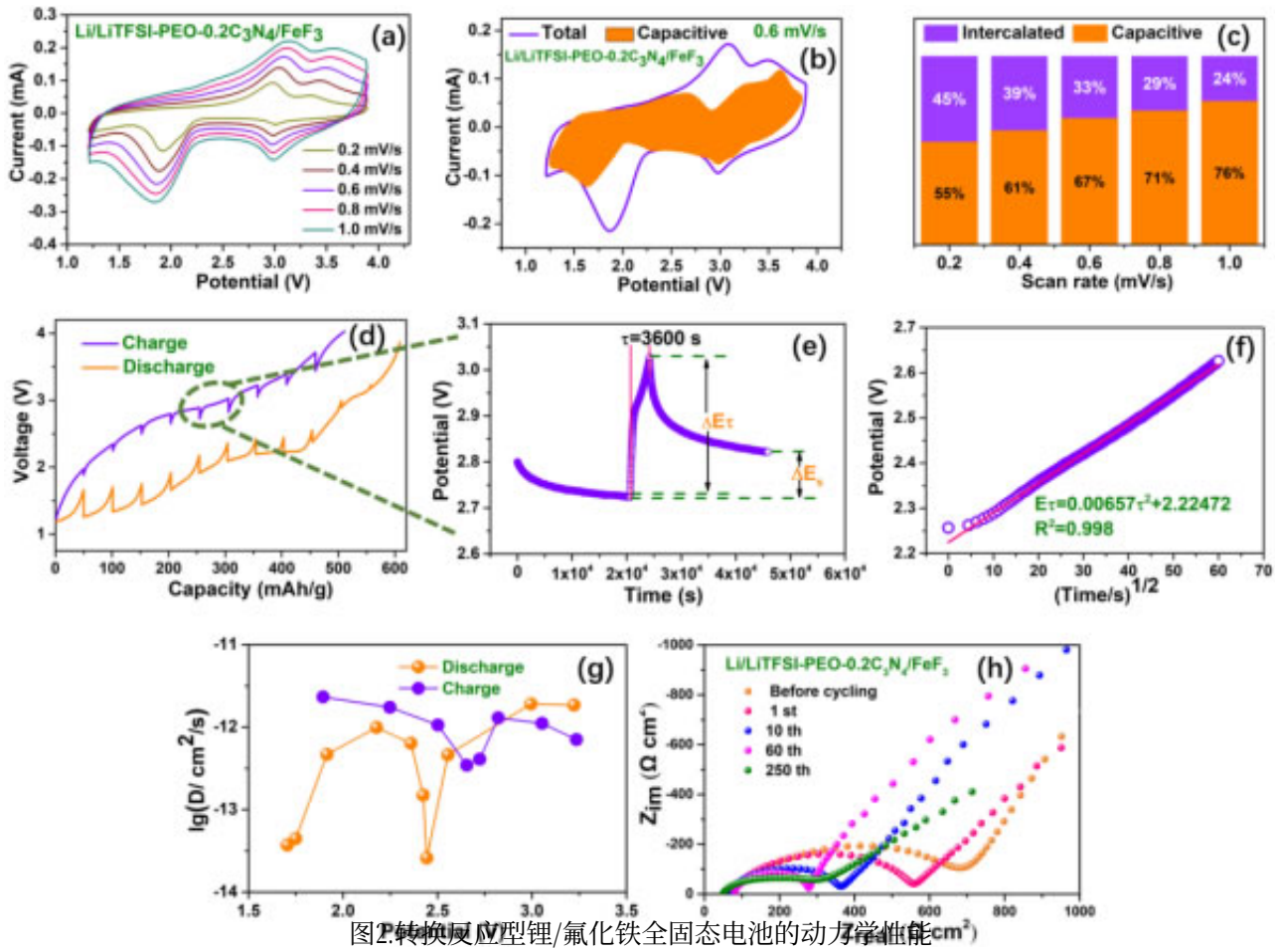

图2.转换反应型锂/氟化铁全固态电池的动力学性能

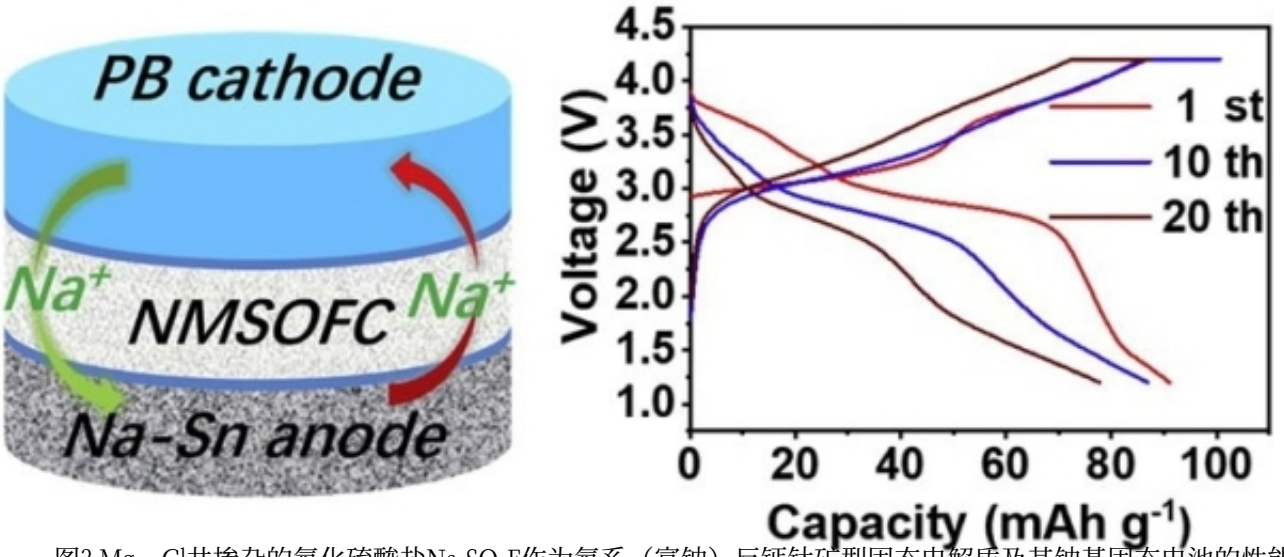

图3.Mg、Cl共掺杂的氟化硫酸盐Na_3SO_4F作为氟系（富钠）反钙钛矿型固态电解质及其钠基固态电池的性能

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/168828.html