物理所在高功率密度锂/氟化石墨一次电池研究中取得进展

锂/氟化石墨一次电池是目前能量密度最高的一次电池，在电子产品、医疗器械等领域应用广泛。锂/氟化石墨一次电池的能量密度与正极氟化石墨材料的氟化程度密切相关，氟化程度越高，电池的能量密度越大。但是，氟化程度的增加会导致氟化石墨正极材料电子导电性能变差。与此同时，电池放电产物氟化锂容易沉积在氟化石墨颗粒端面，阻碍了锂离子进一步向正极材料内部扩散和放电反应的进一步进行。因此，尽管锂/氟化石墨一次电池具有较高的理论质量能量密度，但其倍率性能不佳，这限制了其在高功率器件中的应用。学界通常利用导电层包覆、材料纳米化、降低氟化程度等手段对氟化石墨正极材料进行改性，以提升锂/氟化石墨一次电池的功率特性，但这些对正极材料进行改性的方法不仅较繁琐，而且在一定程度上牺牲了电池的能量密度。因此，开发出工艺更简单、不影响能量密度且能够有效提升锂/氟化石墨一次电池功率特性的方法具有重要意义。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心怀柔研究部博士李泉和清洁能源实验室E01组博士生薛巍然在研究员李泓、禹习谦的指导下，开发出一种三氟化硼气体（BF3）电解液添加剂，使锂/氟化石墨一次电池的倍率性能得到大幅提升（图1）。这种气体添加剂可与高氟化程度的氟化石墨相匹配，在有效提升电池倍率性能的同时保持较高的能量密度。相关研究成果以Gaseous electrolyte additive BF3 for high-power Li/CFx primary batteries为题，发表在Energy Storage Materials上（2021，DOI: 10.1016/j.ensm.2021.03.024）。

研究人员首先利用电化学阻抗和循环伏安法，对加入BF3气体添加剂与未加入添加剂的锂/氟化石墨一次电池的反应动力学进行表征。结果显示，使用含BF3电解液的锂/氟化石墨一次电池电荷转移阻抗大大降低，反应动力学得到明显改善。对放电后氟化石墨正极极片进行扫描电子显微镜和X射线衍射表征，发现氟化石墨在放电后发生颗粒破碎，而使用含BF3电解液的正极颗粒破碎程度更深，且代表未反应氟化石墨（001）晶面的衍射峰完全消失，表明加入BF3添加剂后，有更多的活性物质能够参与放电反应（图2）。研究人员进一步利用X射线光电子能谱，发现相比于对照组，使用含BF3电解液的放电态正极（放电倍率为5C）表面和体相均检测到更多的LiF（图3），表明BF3添加剂可有效提升高电流密度下氟化石墨体相容量的利用率。此外，对使用不含硼元素锂盐电池体系的正极表面进行元素分析，发现使用添加BF3电解液的正极表面含有BF4-离子。基于以上发现，研究人员提出了BF3电解液添加剂的作用机理：在放电过程中，BF3可与沉积在氟化石墨正极表面的LiF发生化学反应，生成可溶于电解液的LiBF4，降低了锂离子进入正极材料内部的阻力，从而提升了电池的倍率性能（图4）。

该研究使用三氟化硼气体（BF3）作为电解液添加剂，在提升锂/氟化石墨一次电池倍率性能的同时保持了其高能量密度的特点。此外，相比于传统方法对氟化石墨正极材料进行改性，使用电解液添加剂是一种更简单且与工业化生产流程更兼容的方法，因而，其更具实用化价值。研究人员提出的利用三氟化硼气体电解液添加剂提升电池倍率性能的思路对于其他电池体系性能的优化具有借鉴意义。研究工作得到国家自然科学基金委优秀青年基金和联合基金重点项目的支持。

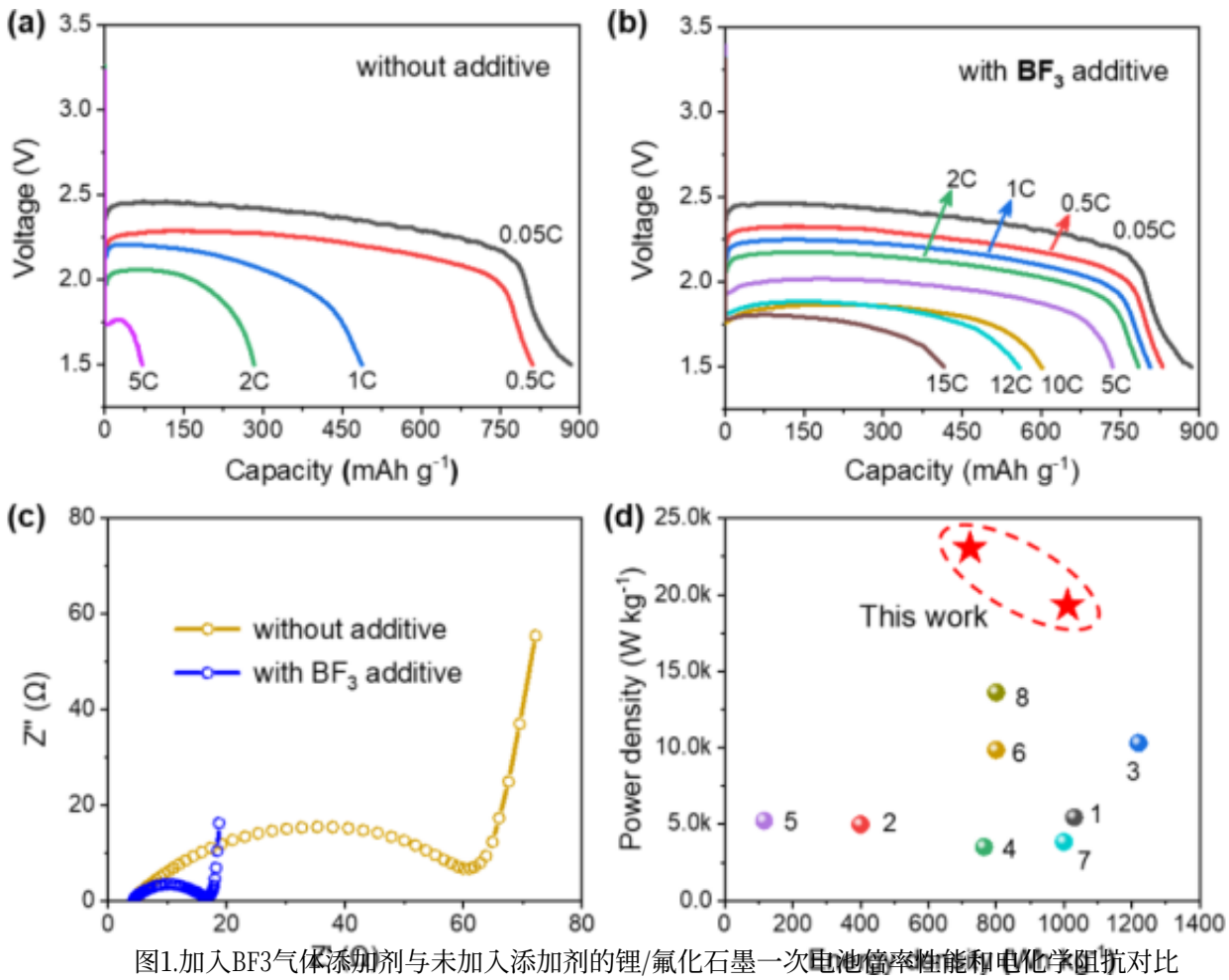

图1.加入BF3气体添加剂与未加入添加剂的锂/氟化石墨一次电池倍率性能和电化学阻抗对比

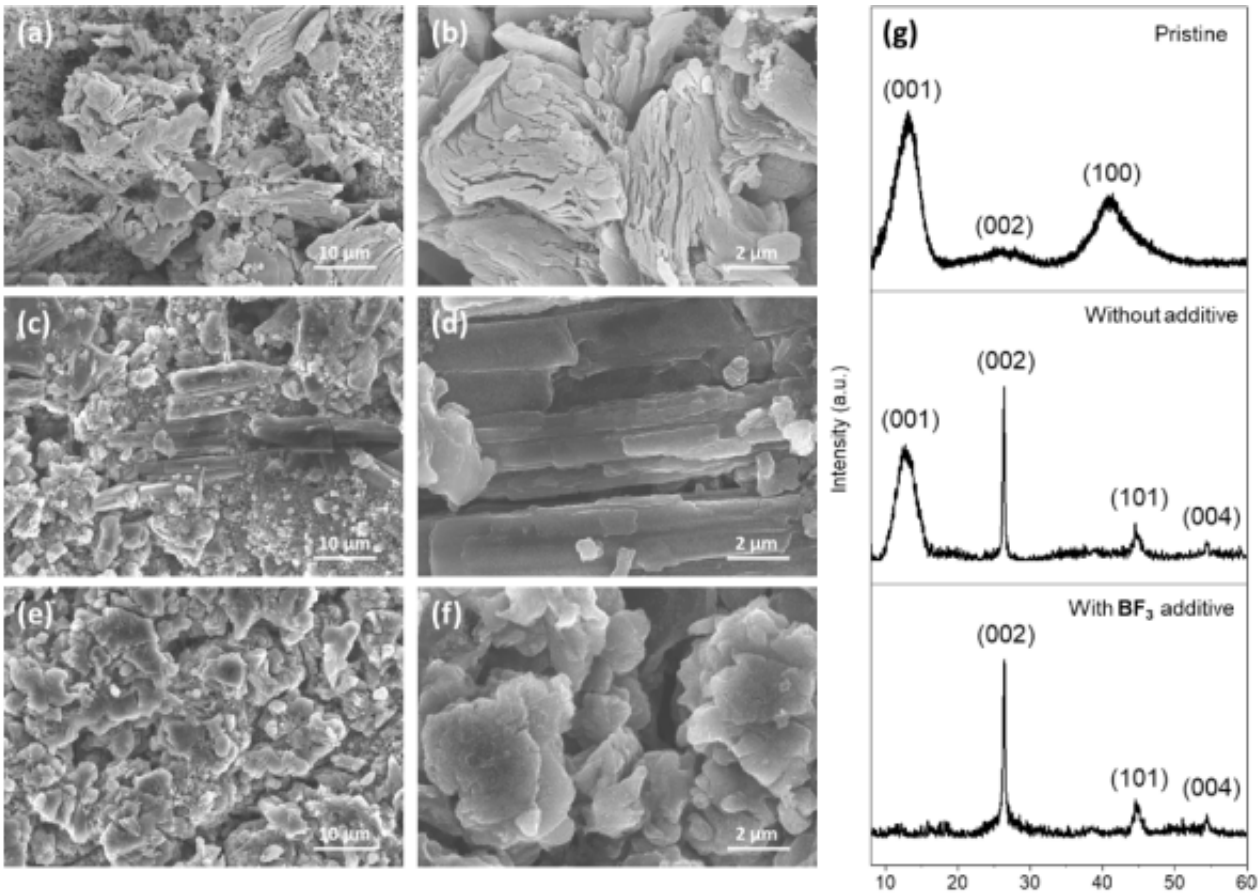

图2.放电前和放电后正极极片的扫描电子显微图和X射线衍射谱，使用含BF3电解液的正极颗粒在放电后破碎程度更大，且代表未反应氟化石墨（001）晶面的衍射峰完全消失

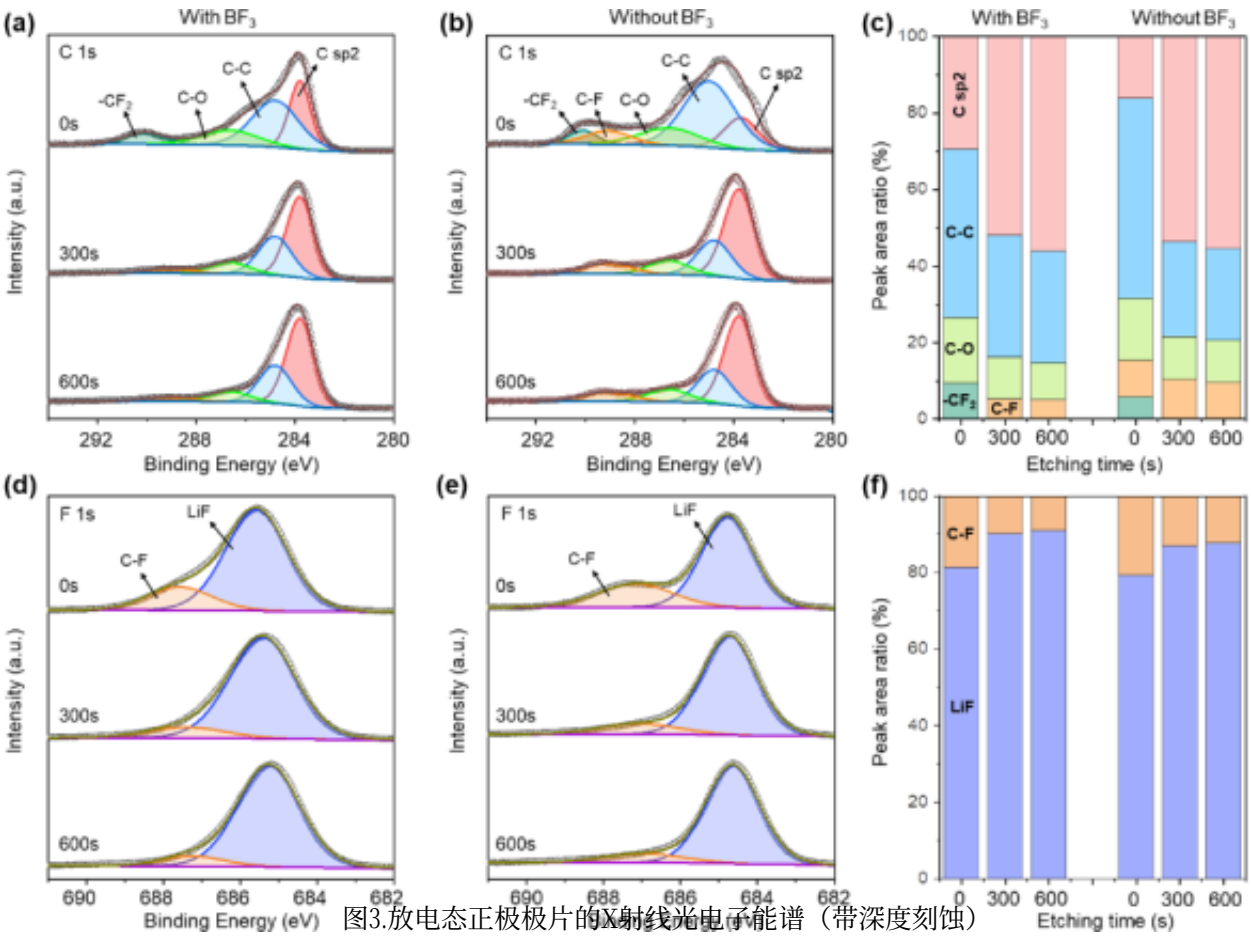

图3.放电态正极极片的X射线光电子能谱（带深度刻蚀）

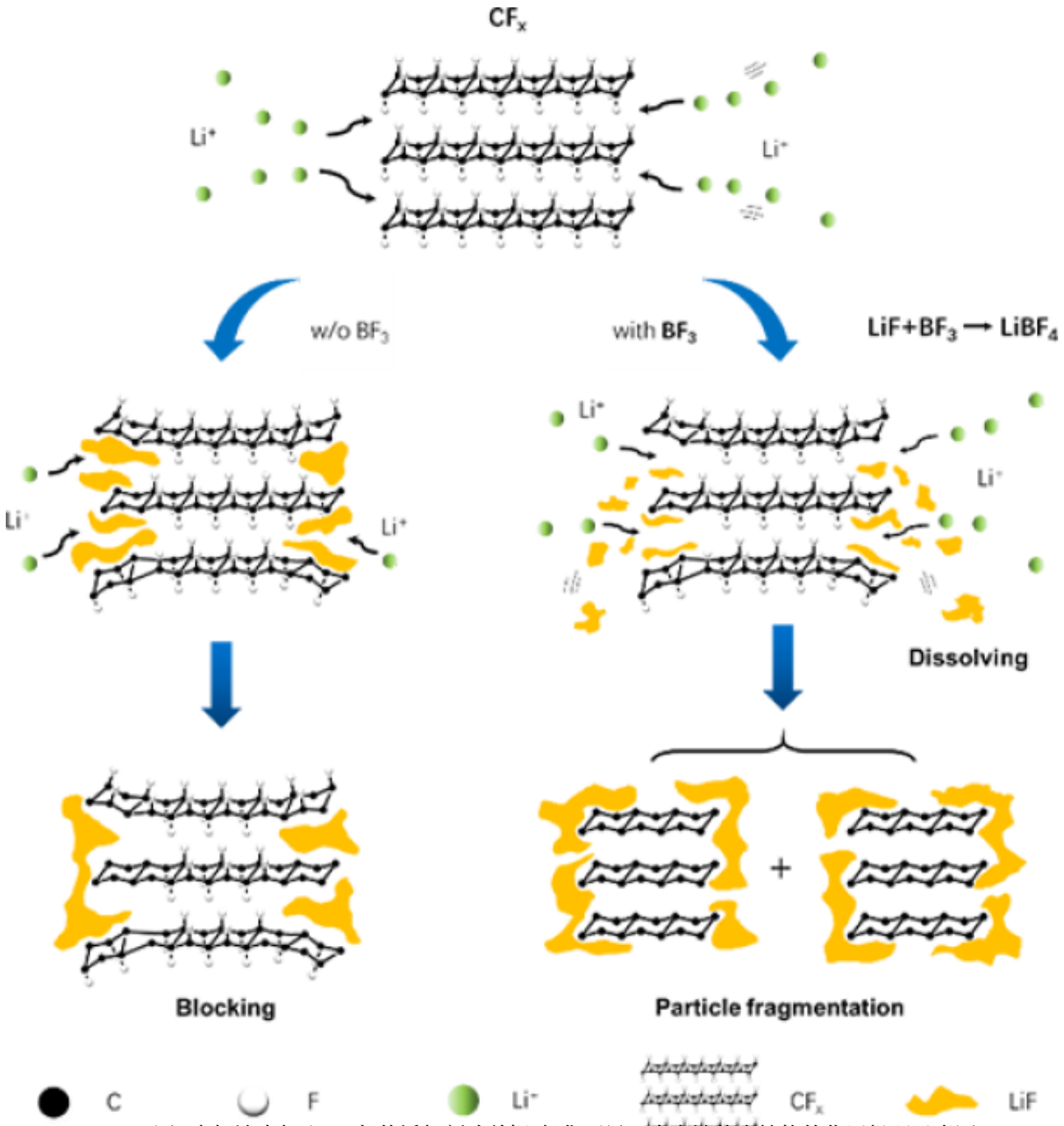

图4.电解液中加入BF3气体添加剂改善锂/氟化石墨一次电池倍率性能的作用机理示意图

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/169173.html