

上海硅酸盐所氟化固态锂金属电池研究获进展

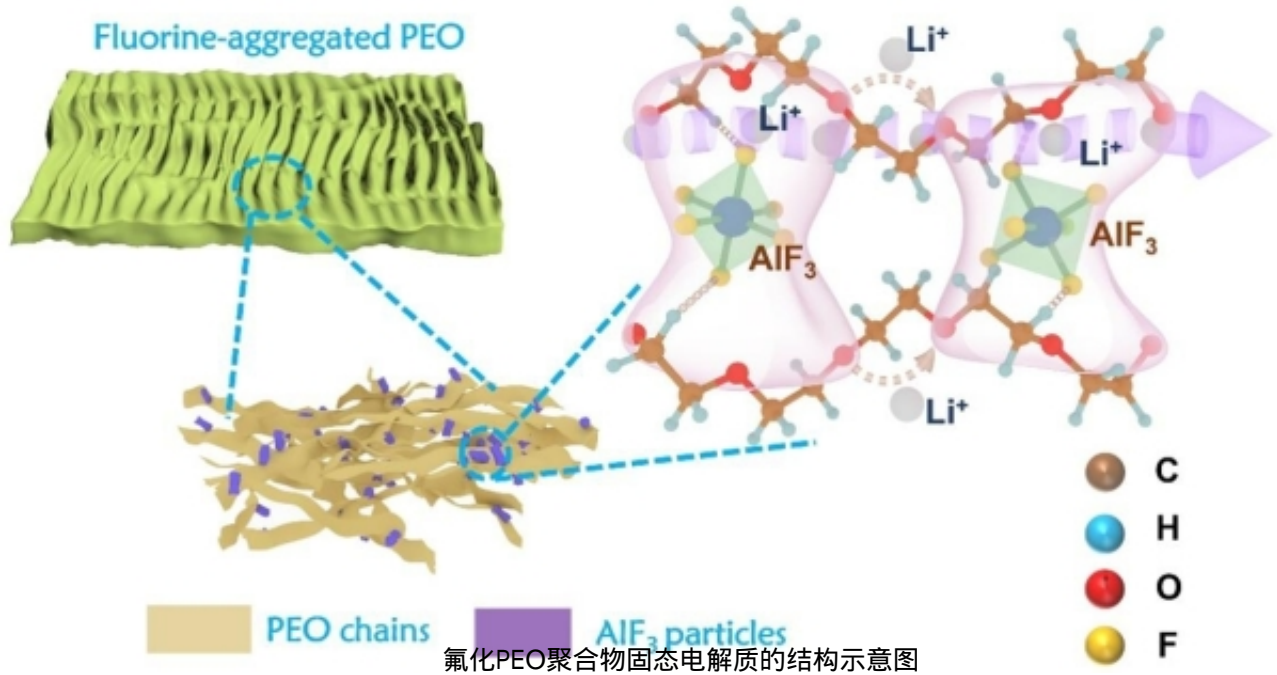
开发能量密度高、安全性能好的锂金属电池体系具有重要意义。相比于传统嵌入反应型电池，锂-氟化铁转换反应型电池在质量和体积能量密度上具有2-3倍的优势（例如，相比于Li-LiCoO₂的350 Wh/kg，Li-FeF₃的850 Wh/kg），可以满足下一代移动电源对超长续航能力和便携性的要求。然而，该电池体系通常会遭受正极转换产物的失活和溶解，导致氟损失和容量快速下降等问题。锂-氟化铁体系的固态电池构架可以增强对转换产物的体积压实和空间限域效应，抑制它们挤出（或溶解）到电解质中，有望改善氟化物电池的循环稳定性。聚氧化乙烯（PEO）基聚合物电解质可提供与氟化铁正极的软质界面接触，增强电极-电解质界面的柔韧性和融合度，可进一步提高Li-Fe-F转换固态电池的综合性能，但其低的机械强度无法抑制锂金属负极的形变，其软质界面也可能包埋来自正极端的含F反应产物，因而正极F元素损失和容量衰减的现象仍然存在。

针对上述问题，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟带领的团队，提出了对聚合物电解质和转换反应正极的双重氟化策略，率先构建出大尺寸软包构型的固态锂-氟化铁电池，获得了高达500-600 mAh/g的可逆容量（正极能量密度可达1308 Wh/kg）。相关研究成果以Dual fluorination of polymer electrolyte and conversion-type cathode for high-capacity all-solid-state lithium metal batteries为题，发表在《自然-通讯》（Nature Communications）上。

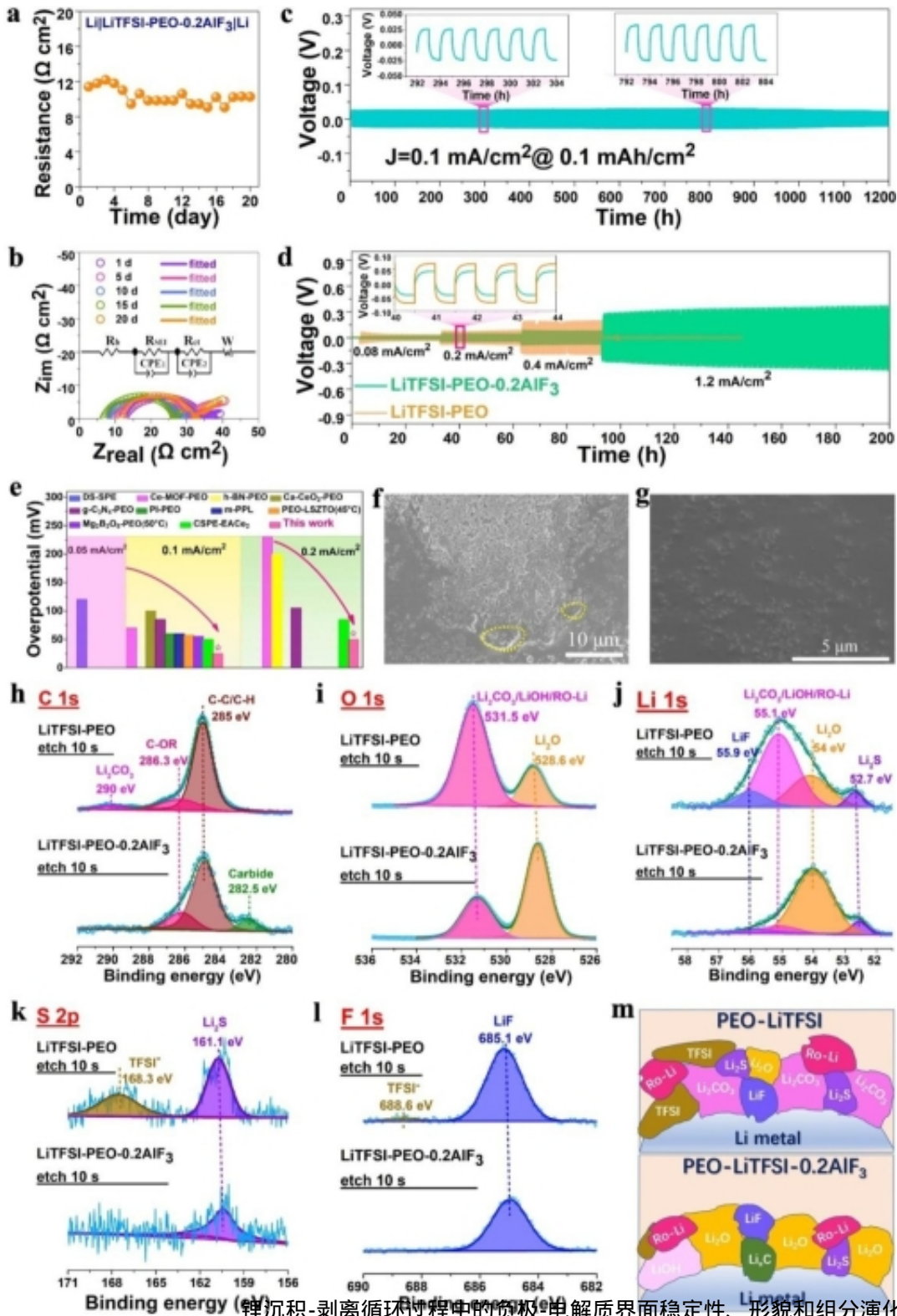
该工作开发了溶胶-凝胶的氟化方案，合成了介孔结构的AlF₃精细纳米颗粒，提出了强路易斯酸性的AlF₃介孔骨架氟化交联PEO的策略，制备得到了超薄（25-45微米）氟化增强的固态电解质膜（具有波纹状的独特表面形貌）。精细介孔粒子在PEO中的溶解性为正极-电解质界面提供了充足的F源，消除了正极端活性物质F损失和不可逆迁移的不利影响。该策略加强了负极界面的机械性能和形变抑制能力。AlF₃表面促进了对LiTFSI盐解离和阴离子吸附的作用，提高了氟化复合电解质的锂离子导电率和迁移数（达0.67）。氟化增强使得聚合物电解质与金属锂接触的界面极为稳定，有益调节了锂负极表面的固体电解质界面（SEI）组分，诱发了具有优良导电性的Li₂O的富集，同时，削弱了Li₂CO₃钝化组分，抑制了界面钝化。基于氟化电解质的锂金属对称电池在长期老化和循环过程中均表现出较小的界面电阻和过电位（在0.1 mA/cm²、0.2 mA/cm²、0.4 mA/cm²时分别为25 mV、50 mV和75 mV）。基于该策略，科研人员研制出氟化增强型的全固态Li-FeF₃电池。AlF₃粒子在正极界面处的融入可以提供额外的F源来补偿FeF₃正极反应过程中的F损失，从而实现更好的转换反应可逆性。受益于转换反应中高的赝电容贡献和锂扩散系数，界面氟化改性的Li-FeF₃电池展现出优异的倍率性能（3.5 A/g时容量260 mAh/g）和超长的循环能力（700 mA/g时循环至少900次），其软包体系可在超薄电解质膜条件下可逆循环200次以上。

李驰麟团队长期致力于提升锂金属电池的能量密度和安全性，尤其在氟基（固态）电池领域取得了系列创新成果。前期工作提出了氟基固态电池和氟系固态电解质的构筑和设计方向（Nat. Commun. 11, 3716, 2020；ACS Energy Lett. 5, 1167-1176, 2020；Mater. Today 61, 65-77, 2022；Adv. Funct. Mater. 2208013, 2022；Energy Storage Mater. 47, 551-560, 2022；Sci. Bull. 66, 694-707, 2021；Energy Storage Mater. 41, 436-447, 2021；Energy Storage Mater. 28, 37-46, 2020；Energy Storage Mater. 31, 87-94, 2020），以及正负极界面的氟化通道调控策略（Science Advances 7, eabj1491, 2021；Energy Environ. Sci. 14, 3621-3631, 2021）。

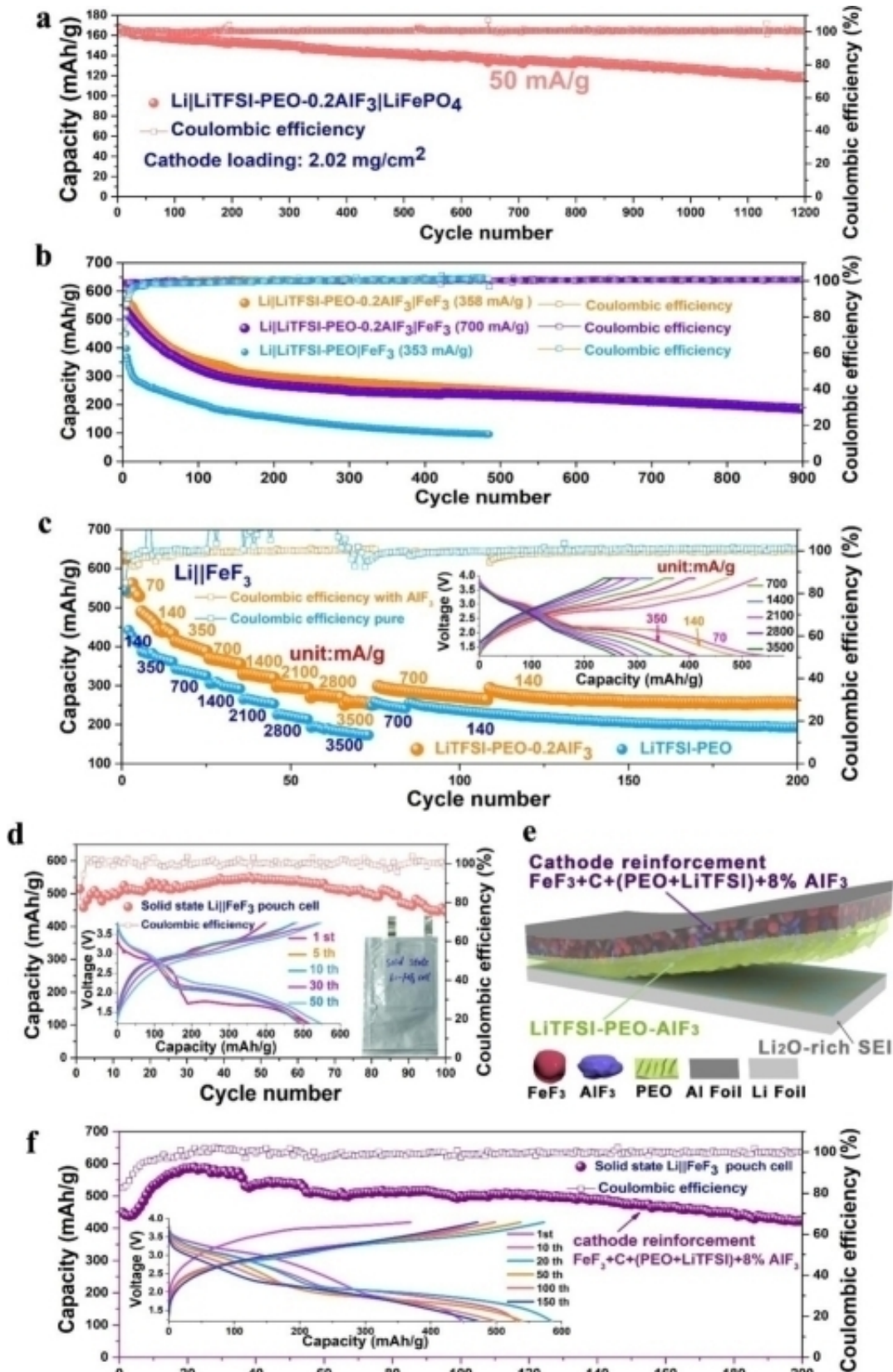
研究工作得到国家自然科学基金和上海市科学技术委员会等的支持。



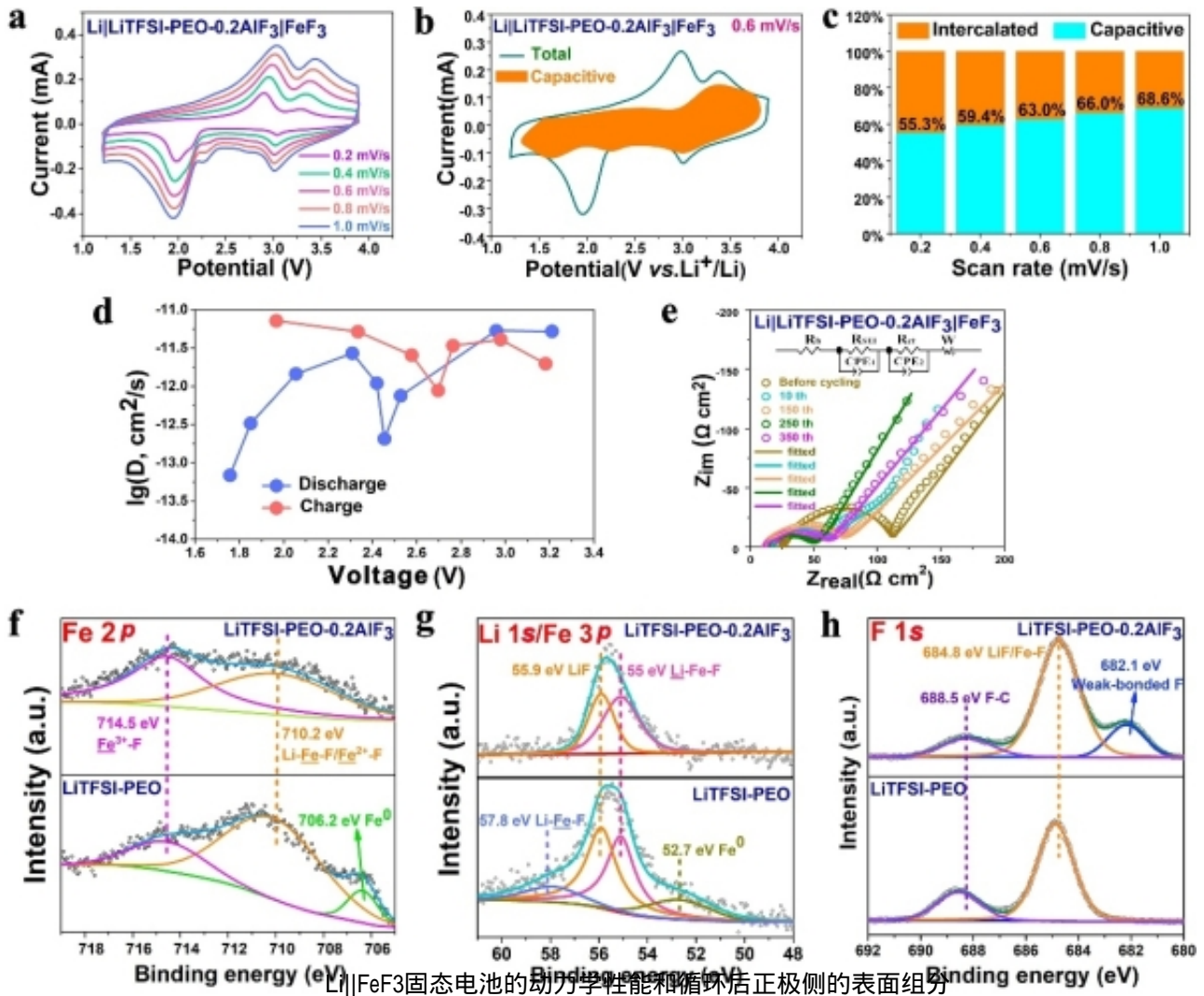
氟化PEO聚合物固态电解质的结构示意图



锂沉积-剥离循环过程中的负极-电解质界面稳定性、形貌和组分演化



氟化增强的 $\text{Li}|\text{FeF}_3$ 和 $\text{Li}|\text{FePO}_4$ 固态电池的电化学性能



Li|FeF₃固态电池的动力学性能和循环后正极侧的表面组分

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/191432.html>