上海硅酸盐所发展出基于层状结构电解质的固态氟离子电池

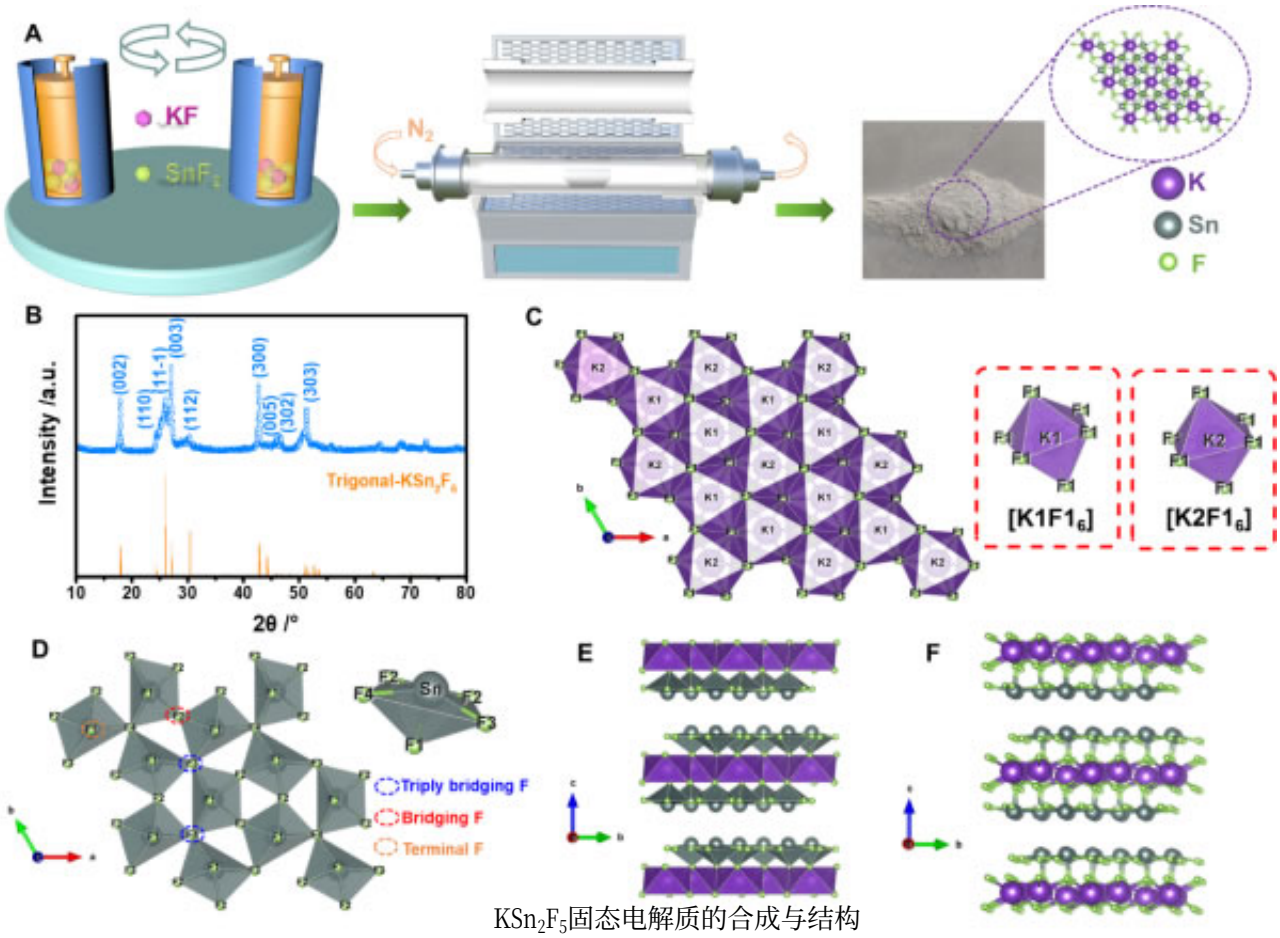
固态氟离子电池（SSFIBs）是一种阴离子穿梭驱动、无碱金属的新兴储能体系，具有成本低、安全性好、能量密度大等潜在优势。相比于传统的阳离子穿梭电池（如碱金属离子电池、多价阳离子电池等），氟离子电池可避免负极枝晶生长以及多价离子迁移缓慢等问题，还具有潜在的高体积能量密度（理论达5000 Wh/L），但这一体系面临着高导氟离子电解质缺乏以及低温下（<100 °C）电化学可逆性不佳等挑战。目前用于氟离子传导的固态电解质主要包括氟铈铜矿（tysonite）和萤石（fluorite）相等氟化物，而它们仅在高温下（>150 °C）表现出10^{-4} S/cm的高离子电导率，导致对应SSFIBs的可逆循环需要高温维持，限制了其应用场景。近年来出现的$CsPbF_3$系列钙钛矿、$MSnF_4$（M=Ba, Pb）等氟化物在室温下便可表现出较高的离子电导率，尤其在Sn(II)基氟化物中，Sn(II)的孤电子效应可诱导氟位缺陷或无序的形成，并伴随着静电排斥效应，利于氟离子的体相传输。然而，已报道的基于Sn(II)基电解质的SSFIBs因潜在的体相分解或者界面衰退，即便在弱电流密度（<10 mA/g）下电化学性能也不尽人意。

中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟带领的团队，首次设计了基于二维层状氟化物（KSn_2F_5）和界面改性策略的准固态氟离子电池。在接近室温（60 °C）的条件下，该电池的初始放电容量达到442 mAh/g，即便循环70次后仍有150 mAh/g的可逆容量。相关研究成果以Near-Room-Temperature Quasi-Solid-State F-Ion Batteries with High Conversion Reversibility Based on Layered Structured Electrolyte为题，发表在Advanced Energy Materials上。

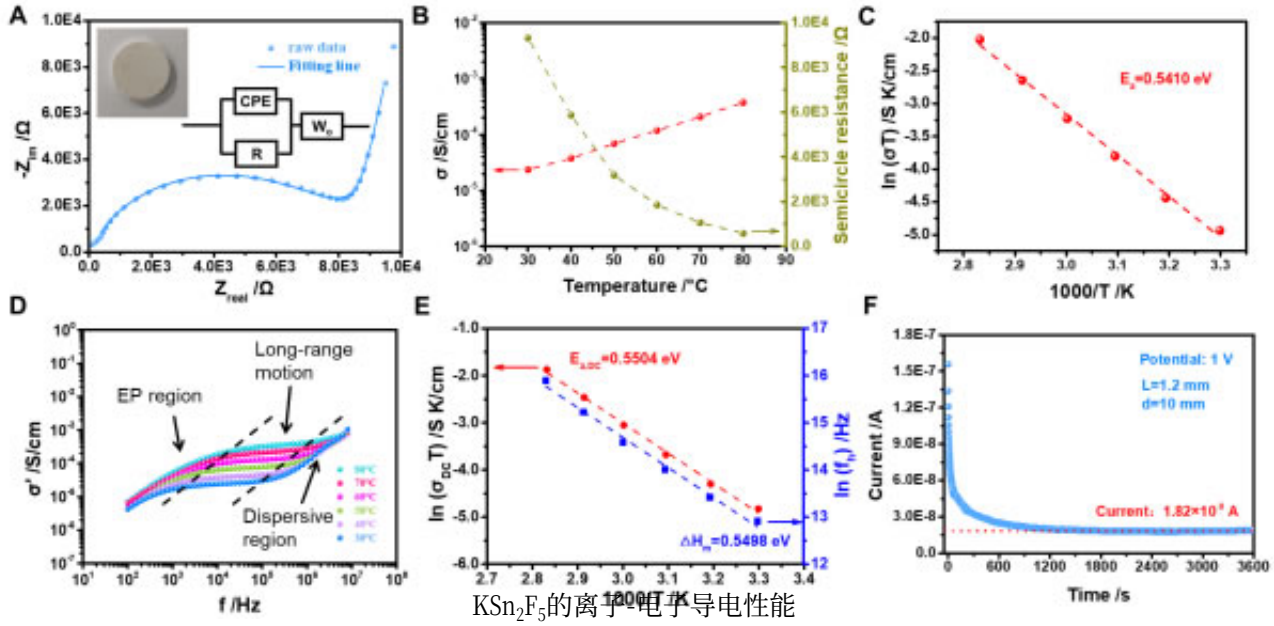
该工作利用机械化学法合成了具有层状结构和丰富氟空位的KSn_2F_5电解质。KSn_2F_5电解质由两层[SnF5]八面体层中间夹一层[KF6]八面体层的类”三明治”结构沿c轴方向堆叠而成，[KF6]八面体层和[SnF5]八面体层以共顶点的氟（F1）相连，而连接相邻[SnF5]八面体的氟位置（F_2、F_3、F_4）只是被部分占据，且它们是氟离子迁移的主要位点。该电解质在室温下的离子电导率为2.32×10^{-5} S/cm，在60 °C下的离子电导率可达10^{-4} S/cm，高于同温度下多数报道的氟铈铜矿和萤石相氟化物。研究通过对载流子生成和迁移过程的热力学分析，发现高离子导电率得益于KSn_2F_5更高的载流子浓度和跳跃频率。通过痕量润湿剂（四丁基氟化铵盐）对电极-电解质界面进行修饰，可改善颗粒间接触，降低界面传质和电荷传递的能垒，促进氟离子界面传输。研究通过界面动力学分析，发现动力学参数与电解质离子电导率呈线性关系，表明氟离子电池的反应速率受控于固态电解质的体相离子电导率。因此，探索更高氟离子电导率的电解质并实施合理的界面工程对构建高性能的固态或准固态氟离子电池至关重要。

以$Sn/SnF_2/C$为负极和KSn_2F_5/C为正极的$Sn/SnF_2/C$-KSn_2F_5-KSn_2F_5/C电池构架可评估KSn_2F_5固态电解质的电化学窗口，为-0.45 V到3.98 V（vs. $Sn+SnF_2$)。研究分别以转换反应型氟化物CuF_2为正极、金属Sn为负极，同时在正负极内部加入一定量KSn_2F_5作为氟离子配线，在负极端加入一定量SnF_2以增加反应界面，以此构建出固态氟离子电池。对充放电后正极形貌及物相微结构的分析表明，放电过程中氟化铜发生脱氟反应而生成铜，铜的高迁移性使得放电产物呈现出无明显边界的团聚形貌；充电过程则对应氟化反应，颗粒的氟化阻碍了铜的迁移，促进了氟化铜颗粒的高度分散。充放电过程中的电化学研磨和纳米尺寸效应有助于复合电极在长期循环中保持电化学活性。该电池在较低温度（60 °C）和较大电流密度（20 mA/g）下表现出可逆的转换反应循环，其充放电过电位仅为100 mV，这一基于层状电解质的氟离子电池的电化学性能在已报道的固态或准固态氟离子电池中处于优异水平。

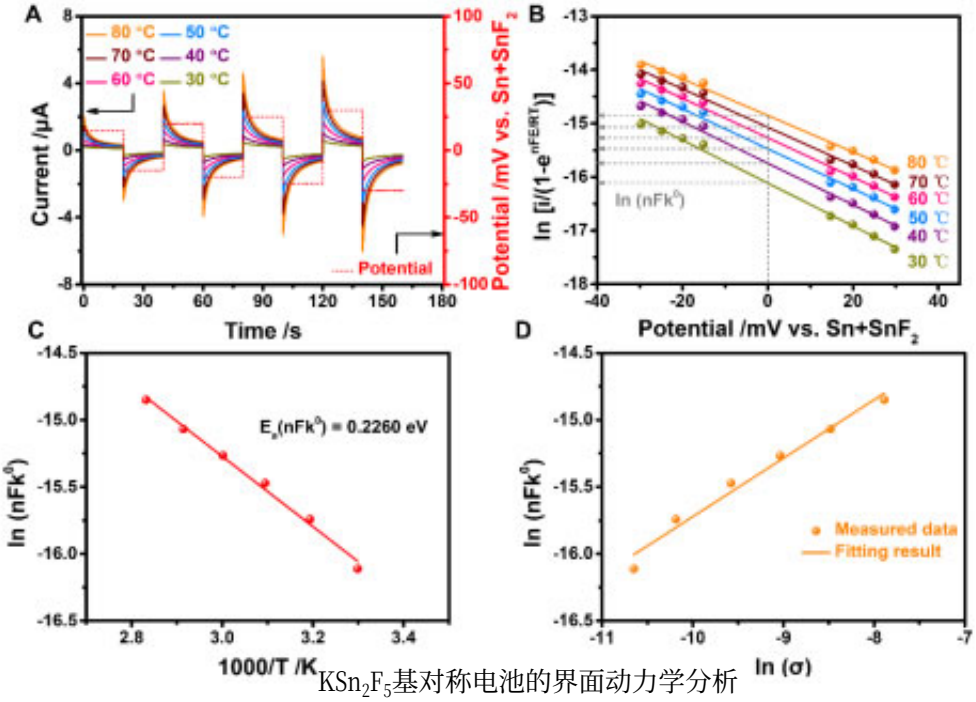
研究工作得到国家自然科学基金委员会和上海市科学技术委员会等的支持。



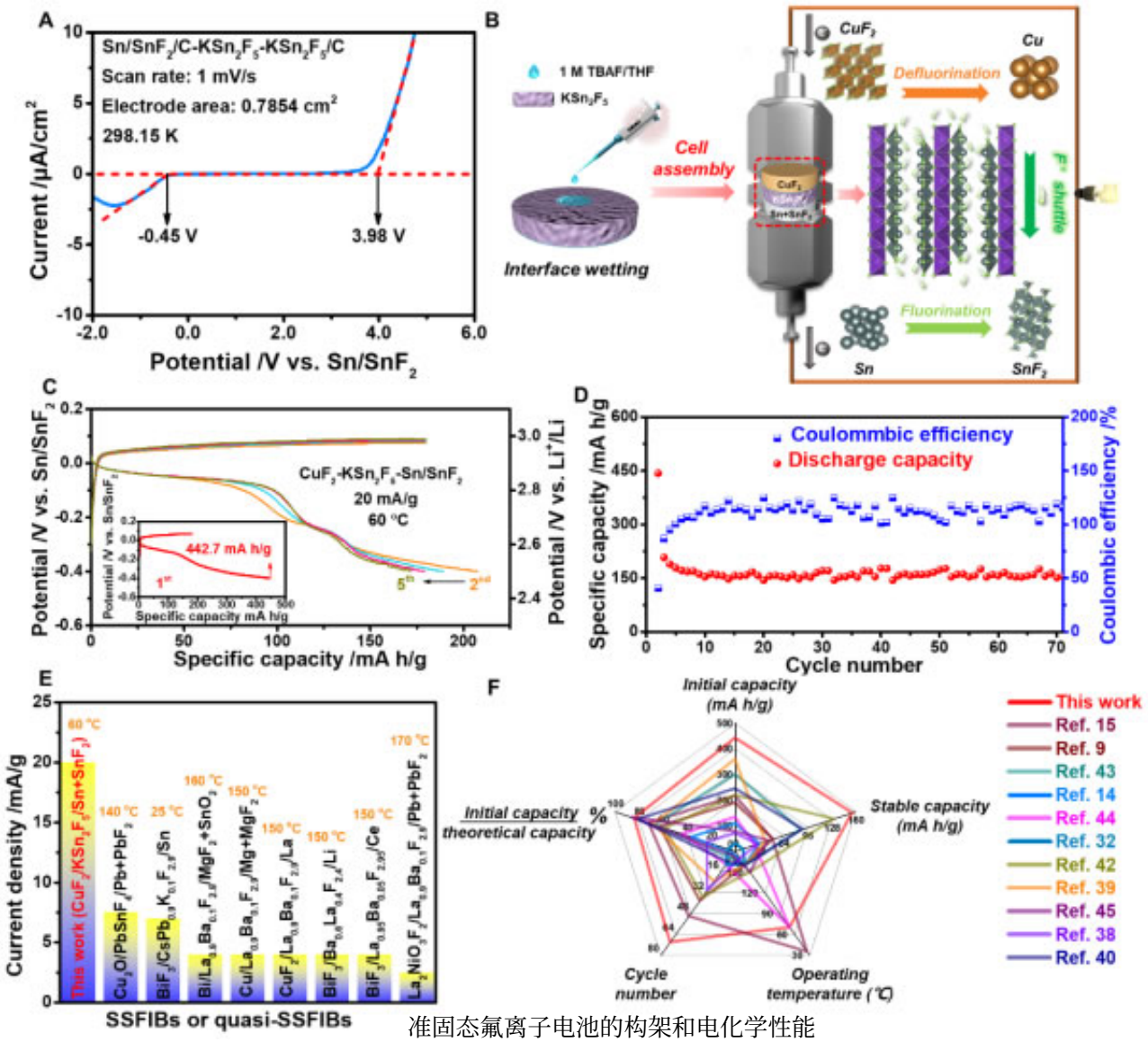
KSn_2F_5固态电解质的合成与结构



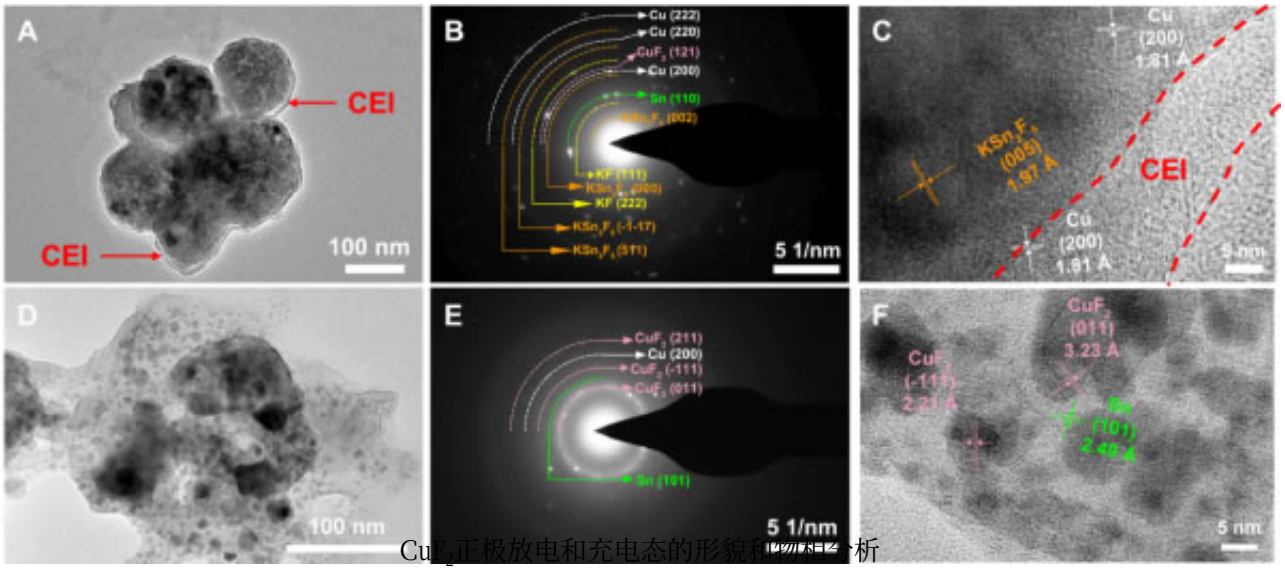
KSn_2F_5的离子-电子导电性能



KSn_2F_5基对称电池的界面动力学分析



准固态氟离子电池的构架和电化学性能



CuF2正极放电和充电态的形貌和[illegible]析

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/193500.html