

## 上海硅酸盐所设计出砷类电解液体系的室温氟离子电池

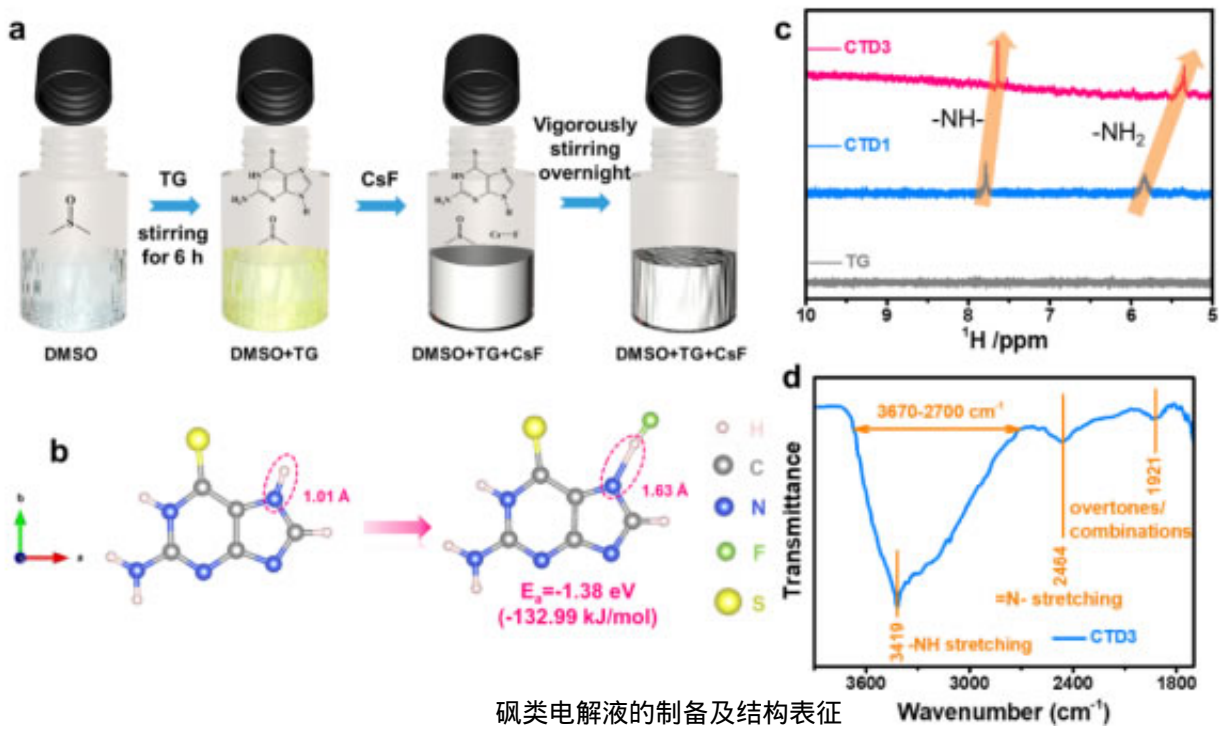
多电子转移反应是设计高能量密度电池的重要途径，而转换型氟离子电池依托正极多价金属氟化物的多电子反应及其高的反应电位，理论上可实现超高的体积能量密度。对于液态电解质的氟离子电池，根据技术经济分析，其基于特定电极配置的电池堆模型可实现588 Wh/kg (1393 Wh/L) 的能量密度，同时由于氟的天然储量丰富，该电池堆单位能量密度的成本可低至20\$/kWh。然而，氟离子电池的理论能量密度优势在实验上迄今仍未实现，尤其是在低温 (<100 ) 甚至室温条件下，主要原因之一是缺乏相应温度下具有高离子传输性能和电化学稳定性的电解质。液态电解质虽然室温离子电导率相对固态电解质更高，且对电极的润湿性更好，但其面临的主要挑战是阳离子与氟离子之间的强晶格能易导致氟盐在常规非质子溶剂中难以被溶剂化甚至不溶。而阴离子受体 (AA) 通过路易斯酸碱作用络合氟离子可一定程度削弱氟盐晶格能，促进氟盐解离溶剂化。但是常规的硼基AA由于硼的强路易斯酸性，虽可有效促进氟盐溶解，但也使氟离子难以脱溶剂化以参与电极反应，从而导致氟离子电池的电化学性能差 (如循环稳定性、反应动力学等)。

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设计了一种基于非硼基阴离子受体 (6-Thio guanine, TG) 和砷类溶剂的室温氟离子电池电解液，其室温离子电导率可高达2.40 mS/cm，在非水氟离子电解质中处于最高水平。通过调控氟盐浓度可优化正极电解质界面层 (CEI) 的导氟性能，并抑制活性物质的不可逆损失，从而使对应氟离子电池可实现室温下的可逆循环。相关研究成果以Room-temperature reversible F-ion batteries based on sulfone electrolytes with a mild anion acceptor additive为题发表在《材料视野》(Materials Horizons) 上。

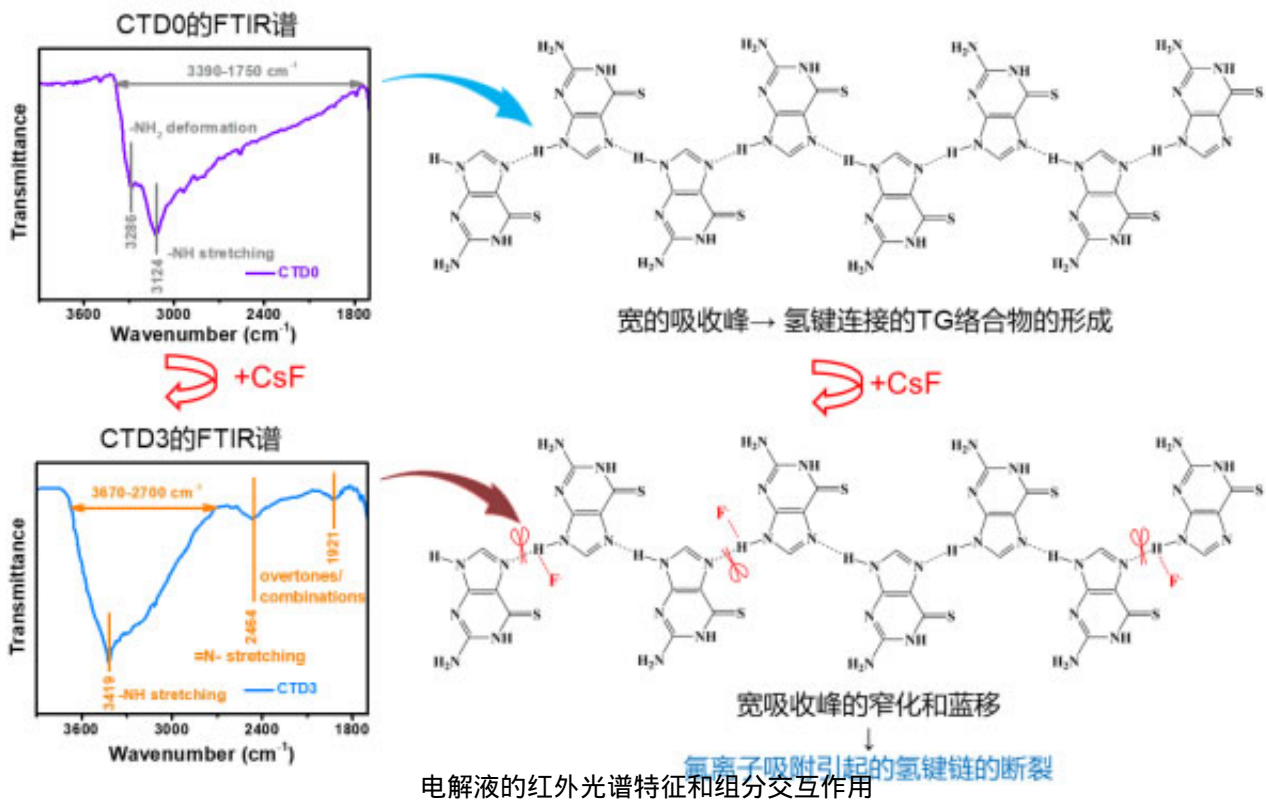
该工作首先制备了室温下不同氟盐浓度的电解液。通过对不同电解液的核磁共振谱和红外光谱分析，证实了TG分子对氟盐在非质子溶剂二甲亚砷 (DMSO) 溶解的促进作用；进而发现代表TG分子氢键链的宽峰发生窄化和蓝移现象，结合吸附作用计算，表明TG分子咪唑环上-NH-的氢是TG对氟离子的作用位点，而这种作用相对于硼基AA对氟的吸附作用更弱，更有利于氟离子的迁移和脱溶剂化。基于该系列电解液，同时以CuF<sub>2</sub>和Pb分别为正负极组装的室温氟离子全电池，在50 mA/g电流密度下，初始放电容量最高可达381 mA h/g，循环40次后仍有126 mA h/g的可逆容量，极化电压可低至0.36 V。进一步对正负极的物相演变进行表征，研究人员发现放电过程中正极发生脱氟反应，负极发生氟化反应，表示为CuF<sub>2</sub> (正极) + Pb (负极) → Cu + PbF<sub>2</sub>，充电过程则相反，表示为Cu (正极) + PbF<sub>2</sub> (负极) → CuF<sub>2</sub> + Pb。

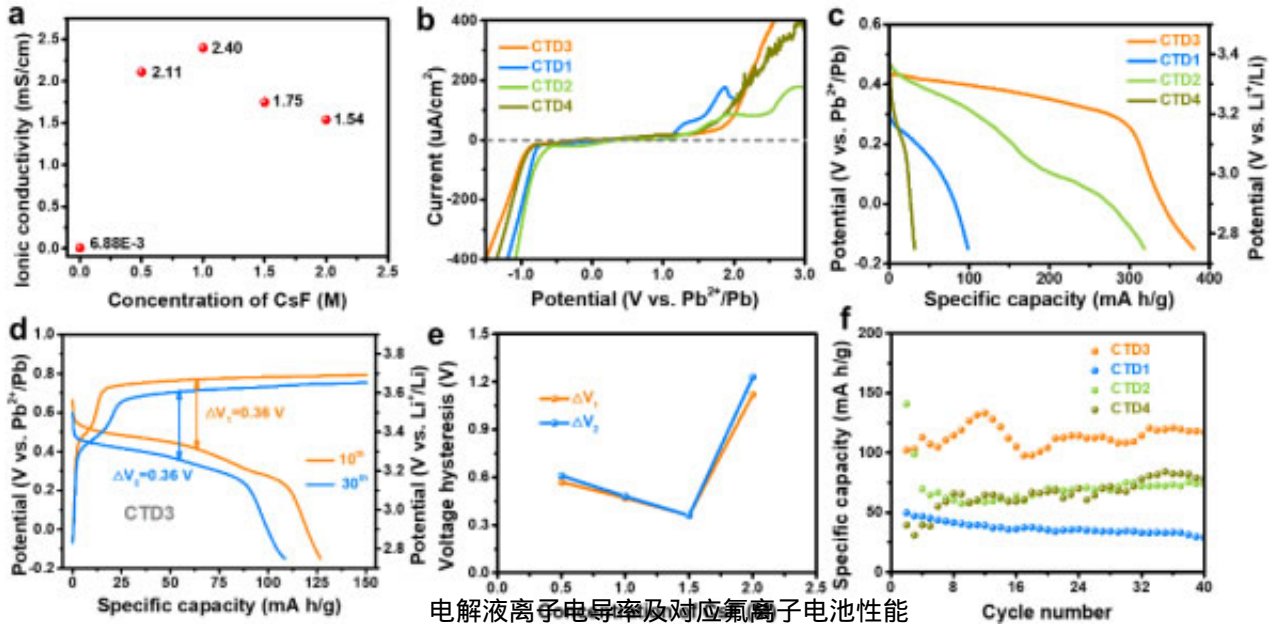
然而，离子电导率最高的电解液配方并非氟离子电池性能最佳的配方，这表明由不同配方电解液衍生的界面层性质也是影响氟离子电池性能的重要因素。通过对CEI的成分分析，研究发现电池性能最优的电解液 (CTD3) 由于其适当的高盐浓度，增强了电解液的电化学稳定性，减少了电解液中硫元素深度还原成S<sup>2-</sup>，避免了S<sup>2-</sup>对Cu<sup>2+</sup>/Pb<sup>2+</sup>的捕获，减少了活性物质的损失；同时CTD3的CEI中含有更多导氟相 (PbF<sub>2</sub>)，增强了界面的氟离子传输能力，从而提高了电池的可逆性和反应动力学。这项工作为可充氟离子电池的电解质设计提供了新的种类和配方，并揭示了衍生电极-电解质界面特性对氟离子电池性能的重要影响。

相关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。

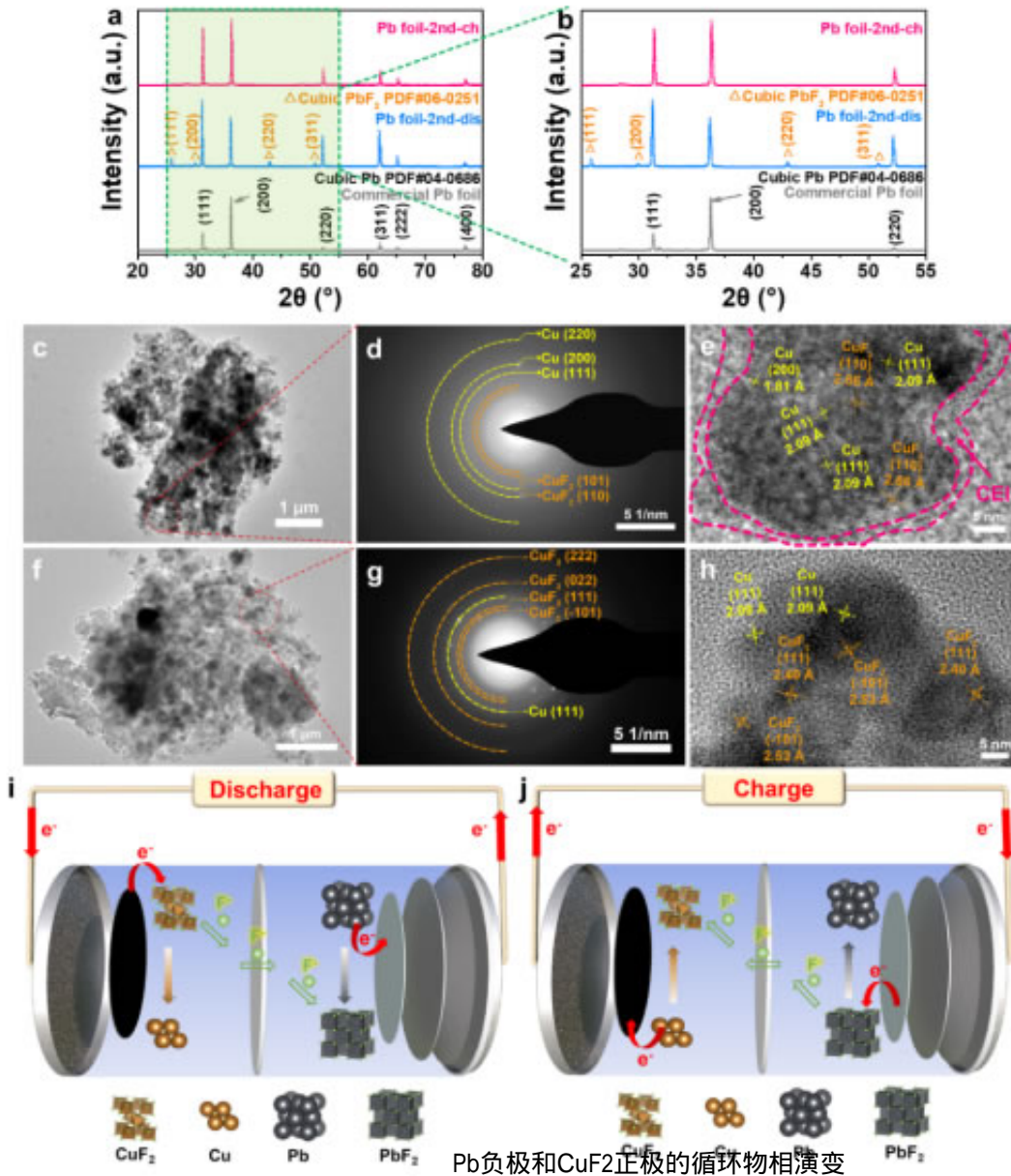


砷类电解液的制备及结构表征



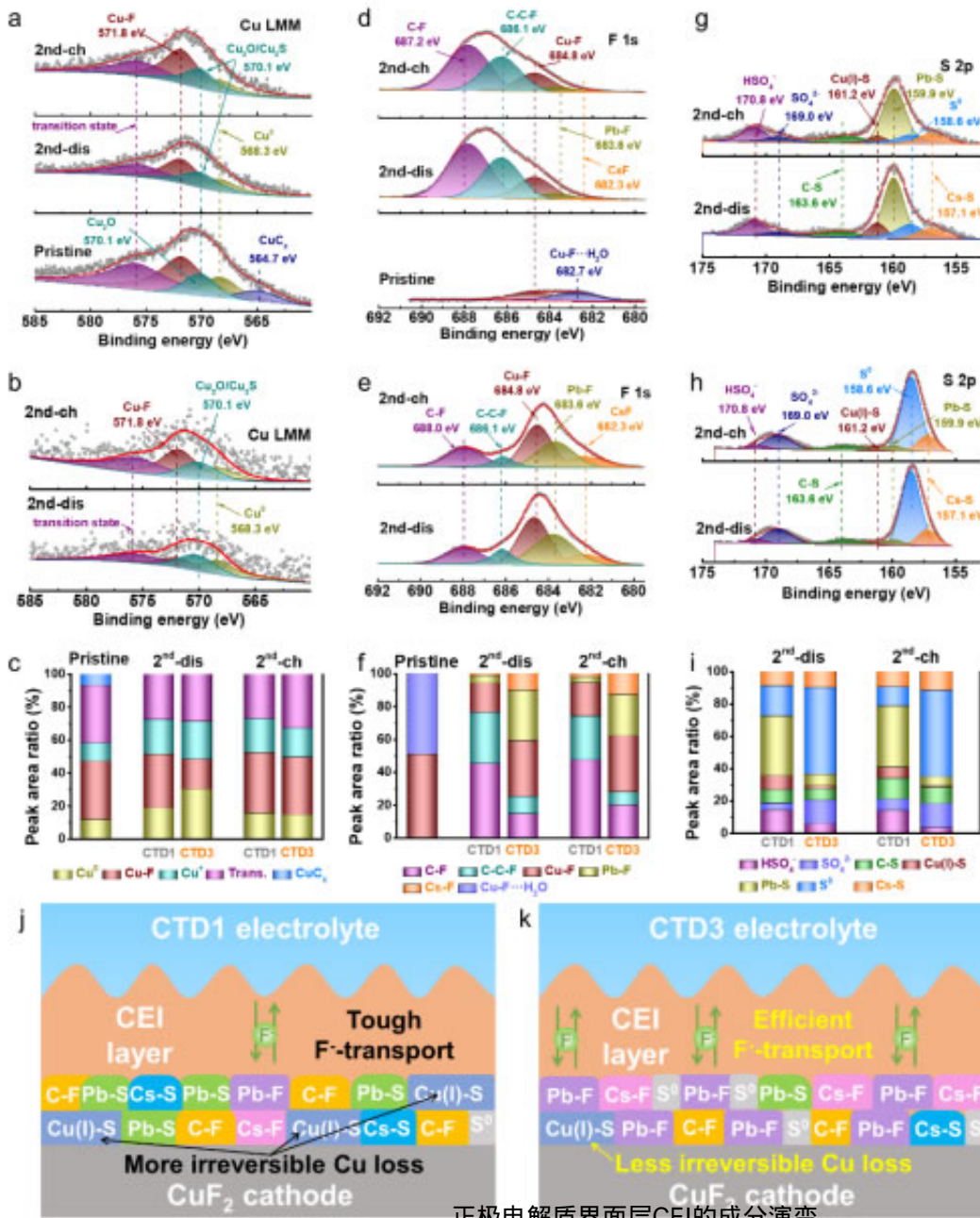


电解液离子电导率及对应氟离子电池性能



Pb负极和Cu<sub>2</sub>F<sub>2</sub>正极的循环物相演变





正极电解质界面层CEI的成分演变

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/205157.html>