

## 上海硅酸盐所开发出基于阻燃电解液的高容量氟化铁锂电池

开发高能量密度二次电池是电动汽车和智能电网等长续航和大规模储能产业发展的核心动力之一。然而，嵌入反应通过单电子转移提供的比容量有限，因此现阶段的商用锂离子电池难以满足电化学储能体系不断增长的性能需求。经济环保的氟化铁正极匹配锂金属负极而构筑的锂-氟化铁电池（Li-FeF<sub>3</sub>），通过多电子转换反应提供的高比容量，具备超过传统锂离子电池的高能量密度储能潜质，被视为下一代储能技术的潜力候选之一。

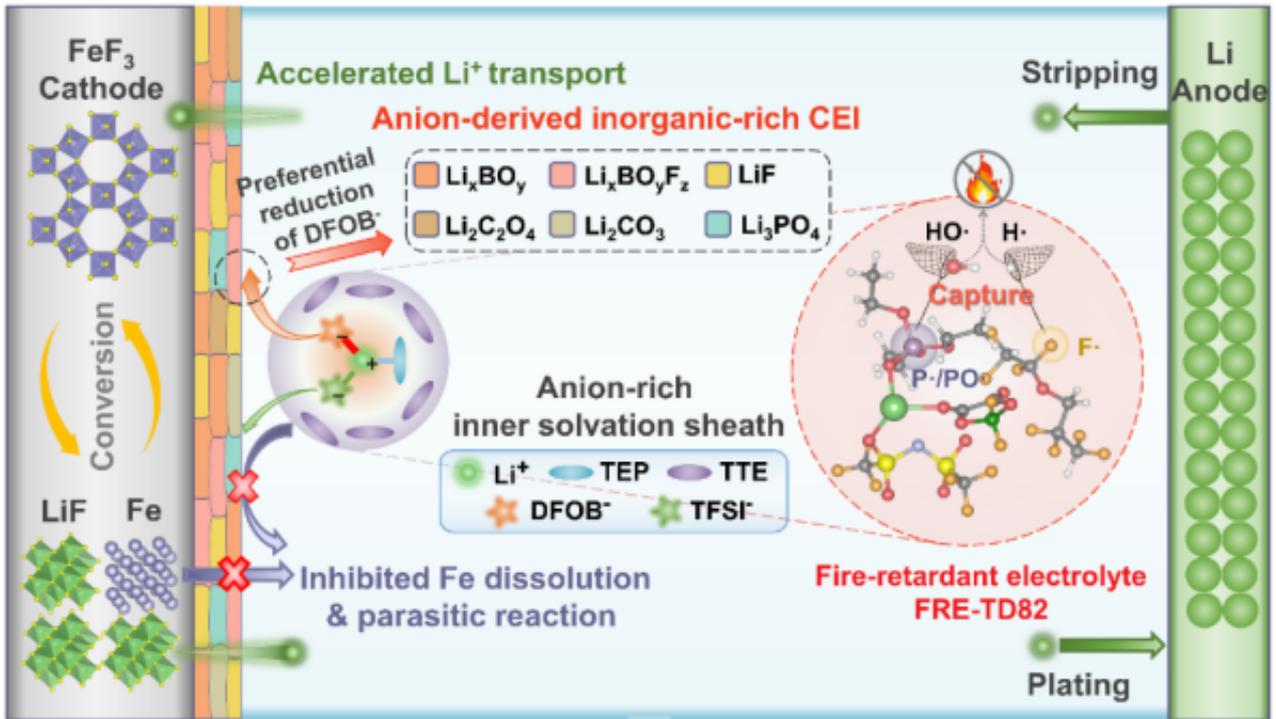
目前，研究采用的结构基元设计、纳米结构调控、导电网络构建等电极改性策略，通过改善电子和质量传输路径以提高氟化铁正极的反应动力学，而实现大容量且高度可逆的转换反应型Li-FeF<sub>3</sub>电池面临挑战。通常，研究忽视了氟化物正极与电解液之间存在寄生副反应和铁基活性物质溶解等关键界面问题，而这会导致电池的电压平台和容量迅速衰减。此外，常规碳酸酯和醚类电解液体系的易燃性增大了高能量密度电池体系的安全隐患。因此，电解液组分设计与界面工程对于Li-FeF<sub>3</sub>电池的性能提升和应用发展至关重要。

针对锂-氟化铁电池面临的关键正极-电解液界面问题，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟团队提出了阻燃电解液溶剂化结构调控和界面工程新策略。这一策略在阻燃电解液中引入具有强电子亲和能的成膜锂盐添加剂，并增强内层溶剂化结构的阴阳离子配位，从而促进界面处阴离子的优先还原分解，主导正极-电解液界面膜（CEI）的原位构筑。研究显示，富含无机导锂组分、薄且均质的CEI膜具有动态稳定性、电子绝缘性和良好的质量传输性，提高了氟化铁正极的界面稳定性和反应可逆性，在贫电解液条件下实现了高容量和优异循环稳定性的Li-FeF<sub>3</sub>电池。

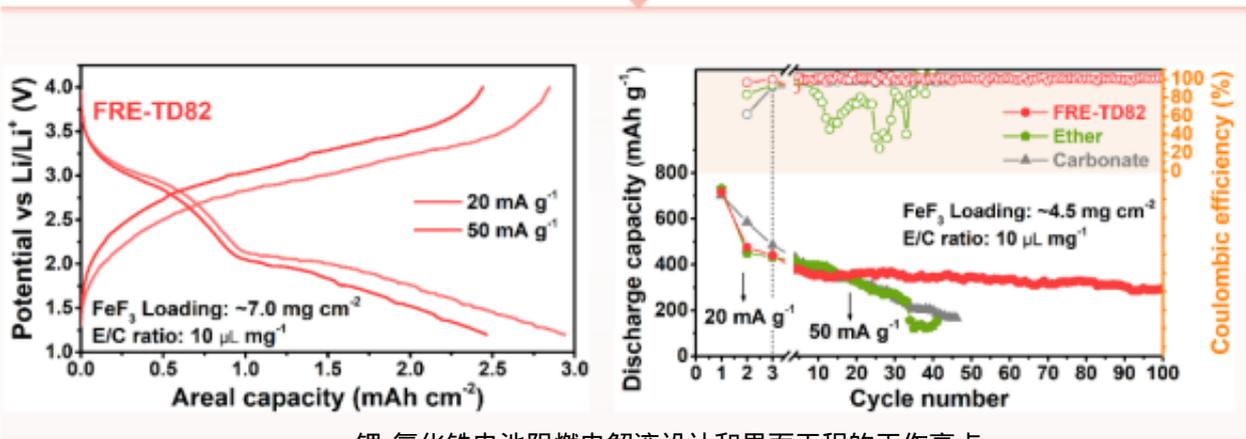
进一步，该研究为转换反应型Li-FeF<sub>3</sub>电池设计了具有定制溶剂化结构的功能阻燃电解液。这一电解液（FRE-TD82）基于磷酸三乙酯（TEP）和1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚（TTE）二元阻燃溶剂，引入双（三氟甲磺酰基）亚胺锂和二氟草酸硼酸锂分别作为主盐和成膜锂盐添加剂。TEP和TTE溶剂分子的低HOMO能级赋予阻燃电解液超过4.5V的高氧化稳定电位。非极性TTE稀释剂改善了电解液对隔膜和电极的浸润性，诱导了富阴离子溶剂化结构的形成。二氟草酸硼酸锂作为成膜锂盐添加剂具有强电子亲和能，能够进一步增强溶剂化结构内鞘层的阴阳离子配位，从而使FRE-TD82电解液的LUMO能级由DFOB-和TFSI-阴离子主导。因此，通过优先的阴离子还原分解反应，在氟化铁正极表面形成了Li<sub>x</sub>BO<sub>y</sub>/Li<sub>x</sub>BO<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、LiF和Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等无机含锂界面组分。阴离子衍生的CEI膜富含无机组分，呈现薄且均质的形貌，具有电子绝缘性和动态稳定性以抑制界面寄生副反应，可以通过丰富的锂离子跃迁位点以促进界面质量传输。基于FRE-TD82阻燃电解液，转换型Li-FeF<sub>3</sub>电池表现出持久维持的两阶段锂化平台和稳定的循环性能。受益于稳健的CEI膜和强抗氧化性的电解液，在4.5V高充电截止电压下的FeF<sub>3</sub>正极实现了472mAh/g的高容量和200次稳定循环的优异可逆性。同时，优异的电解液润湿性保证了厚电极内部离子传输路径的渗透性和活性反应位点的均匀性，赋予了FeF<sub>3</sub>正极在高活性物质载量和贫电解液条件下2.94mAh/cm<sup>2</sup>的高容量和良好的循环稳定性。

该工作通过解析界面化学和CEI膜的作用，建立电解液结构和氟化铁正极性能之间的构效关系，有望推动高能量和高安全性氟化物转换电池的开发应用。

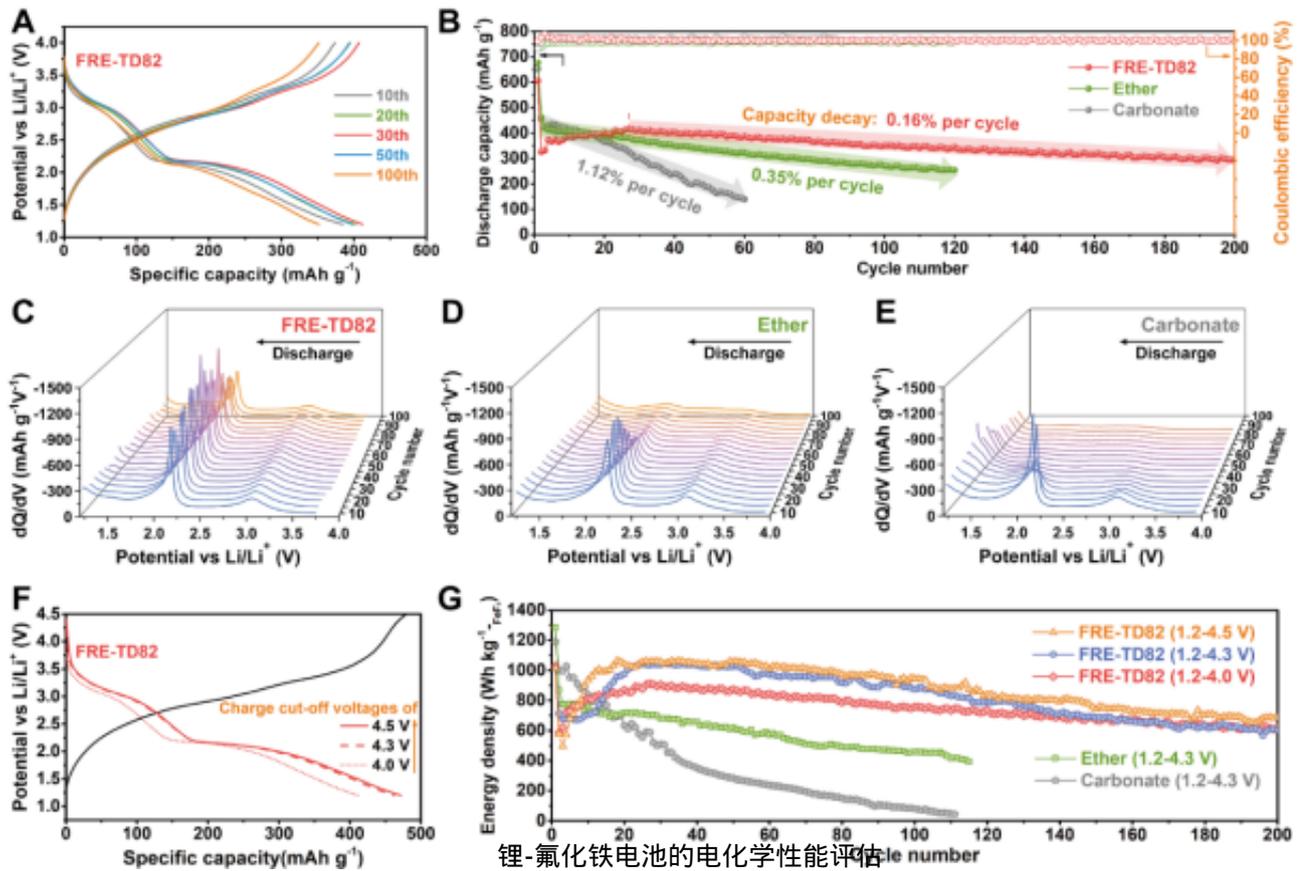
相关研究成果以Manipulating cation-anion coordination in fire-retardant electrolytes to enable high-areal-capacity fluoride conversion batteries为题，发表在《物质》（Matter）上。研究工作得到国家自然科学基金委员会和上海市科学技术委员会等的支持。



Electrochemical performance



锂-氟化铁电池阻燃电解液设计和界面工程的工作亮点



锂-氟化铁电池的电化学性能评估

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/215487.html>