

氟硫基正极异质界面催化转换反应研究获系列进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/6769.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

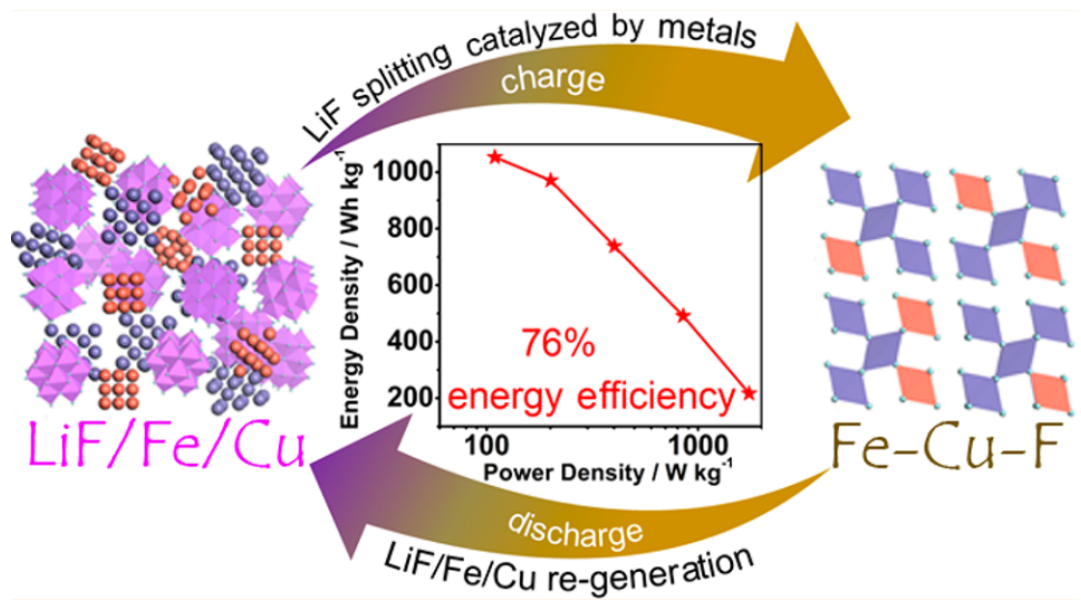
氟硫基正极异质界面催化转换反应研究获系列进展。传统的嵌入型锂电池正极材料，如橄榄石(LiMPO₄)、层状(LiMO₂)及尖晶石(Li₂MO₄)等，虽然具有优良的电化学可逆性，但是其少量电子转移(0.5-1个)的短板极大限制了它们的电荷储存容量和能量密度，已不能满足可移动电子设备、电动汽车及智能电网等应用领域的快速发展。而基于多电子转换反应的氟或硫基正极因其极高的理论比容量和能量密度(例如：Li-FeF₃, 713 mAh g⁻¹, 1950 Wh kg⁻¹; Li-S, 1672 mAh g⁻¹, 2567 Wh kg⁻¹)正在成为下一代能源存储系统正极材料的有力竞争者。然而，氟基正极面临着缺乏内在锂源、较差的容量保持能力和倍率性能等关键挑战。而预锂化的氟化物又容易相分离，导致绝缘氟化锂的粗化存在及其在充电过程中分解困难等问题。硫基正极由于单质硫和放电产物(Li₂S/Li₂S₂)的绝缘性、放电中间相多硫化物(LiPSs)的易溶解性及其转换动力学有限，导致锂硫电池的实际应用受限。在氟/硫基正极异质界面引入具有催化效应的活性位点或纳米晶域，可实现LiF或锂硫化物的高效裂解或转化，以提高转换反应的倍率性能和降低其过电势，推动氟/硫基正极接近其能量密度极限。近期，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟，分别与中国工程物理研究院研究员崔艳华和中科院宁波材料技术与工程研究所研究员杨明辉合作，在氟/硫基正极异质界面催化的合成设计方面取得了系列研究进展，相关成果先后发表在国际期刊ACS Nano上。

对于追求含锂的氟化物正极，大量研究致力于用球磨方法将还原性过渡金属或低价态金属氧化物或氟化物与LiF纳米晶混合，但是这类纳米复合材料仍然存在较大的过电势和低的电流密度等劣势。该工作首次提出了氟基催化的概念，在脉冲激光沉积技术制备的LiF/Fe/Cu(LFC)薄膜电极中实现了三相的晶域均匀分布、紧致接触和晶粒生长抑制，导致双金属(Cu/Fe)纳米晶域对LiF的低电位催化裂解，这一过程极大激活了含锂氟基正极的转换反应活性(~400 mAh g⁻¹)和能量效率(~80%)。即使在不添加导电添加剂和粘合剂的情况下，这种锂化异质结构(LiF/Fe/Cu)能够实现显著的首次充电过程，其充电容量释放可达300 mAh g⁻¹，且具有较低的充电过电势(2.7 - 4 V)。LFC电极的可逆循环可达200圈以上，且赝电容储能贡献大于50%。与Fe-F电化学过程相比，Cu纳米晶域掺入对Fe-Cu-F形成和分解的动力学有极强的催化作用，使得LFC正极的能量和功率密度分别可超过1000 Wh kg⁻¹和1500 W kg⁻¹。该工作表明，只要内建导电(催化)网络设计合理，LiF基正极材料是非常有潜力的。该工作发表于ACS Nano 2019, 13, 2490-2500。

同时具有高导电性、高吸附性和催化活性的硫宿主骨架是锂硫电池长期追求的目标，但是被广泛研究的多为结构疏松的多孔碳骨架材料。该工作提出一种新的具有多孔纳米带形貌的异质结材料(MoO₂-Mo₃N₂)，其比表面积只有95 m² g⁻¹，但是可作为紧致的正极骨架促进S/Li₂S的均质空间分布和保形沉积。MoO₂和Mo₃N₂纳米晶域间的丰富异质界面可作为对多硫化物的工作协同的捕获-转换位点，其结合了Mo₃N₂导电性和MoO₂吸附性的各自优点。部分氨化操作不仅促进了纳米带因氮氧化物晶格不匹配而劈裂，并在其粗糙颗粒表面造出了丰富的孔隙，促进了晶格缺陷的

富集，使异质结区域成为多硫化锂的吸附点和转换加速位。即使在低表面积条件下，这种非碳异质结基质也可以实现高达75wt%的硫载量。MoO₂-Mo₃N₂@S复合正极在1 C的充放电倍率下展示了1000圈的超长循环稳定性，并且维持了511 mAh g⁻¹的可逆容量。在3.2 mg cm⁻²的高面载量下，MoO₂-Mo₃N₂@S在1000圈后的可逆容量仍然可维持在451mAh g⁻¹。受益于多硫化物在异质结处的催化转换，MoO₂-Mo₃N₂@S中的锂离子扩散系数高达2.7 × 10⁻⁷ cm²/s。多硫化物和异质结的亲合性可实现负极锂金属在长期循环后的无枝晶电镀。即使在没有高比表面碳网络结构的辅助下，具有工作协同或功能分享的异质结构也可作为高性能锂硫电池实现的可行解决方案。该工作发表于ACS Nano 2019, DOI: 10.1021/acsnano.9b02231。

相关研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金等的资助和支持。



双金属(Fe-Cu)纳米晶域催化LiF高效裂解以助力氟基转换反应正极

导电多孔

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发