上海硅酸盐所等在有机电极材料设计方面取得进展

有机电极材料由于其环境友好、储量丰富、结构多样，引起越来越多的关注。目前钠离子电池中传统有机电极材料大多数是共轭化合物，可通过官能团和共轭环内的单双键重排机制实现电子稳定存储。然而，国内外关于非共轭电极材料的储钠机制研究还是空白，若可将共轭化合物扩展到非共轭化合物，不仅可以拓展有机电极材料种类，还可以提高有机电极材料活性、丰富钠离子存储机制。

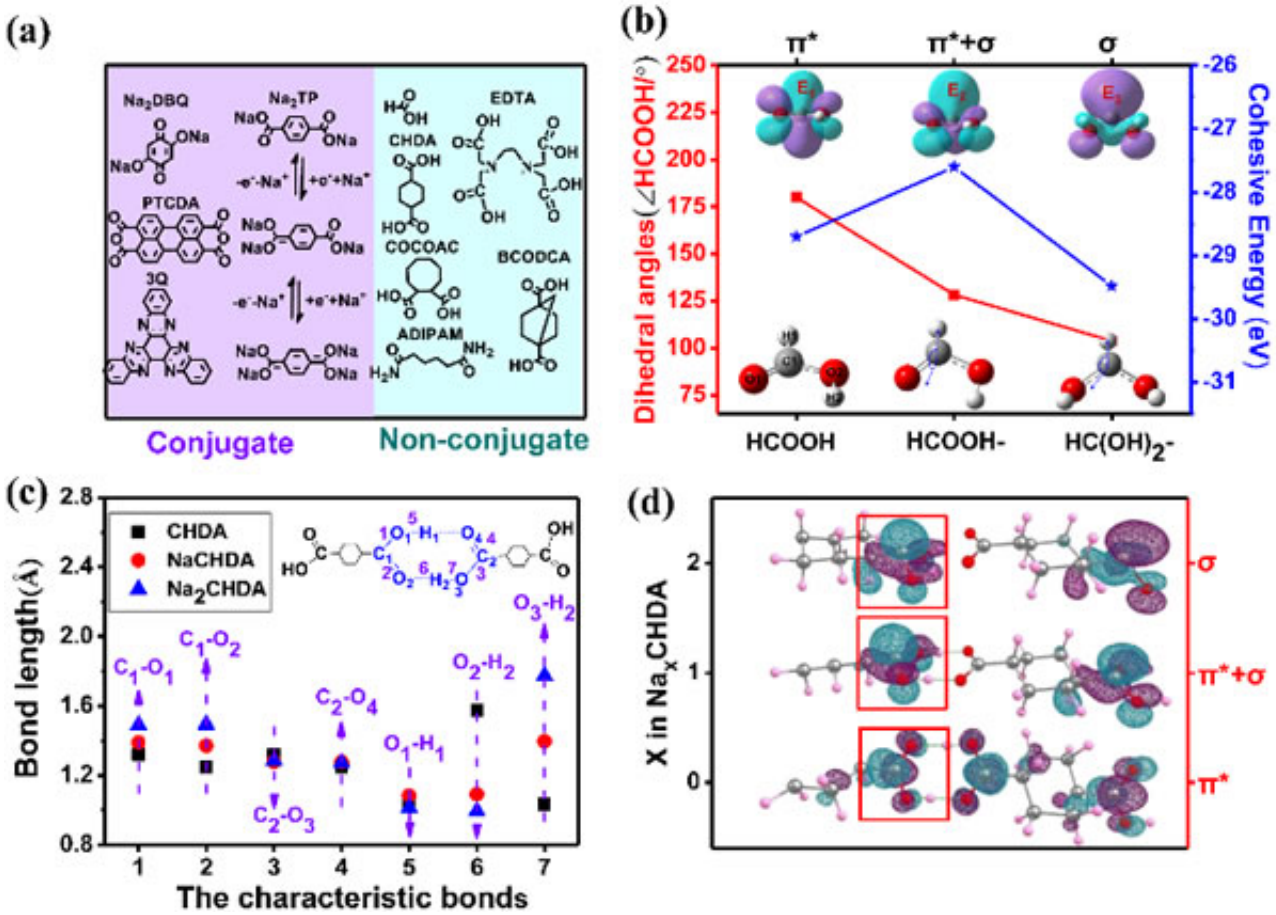
近日，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员刘建军团队与上海交通大学教授王开学合作研究，在非共轭电极材料1,4-环己烷二羧酸(CHDA)的储钠机制研究方面取得突破性进展，相关成果发表在国际期刊《德国应用化学》（Angew. Chem. Int. Ed. (DOI: 10.1002/anie.201801654)）上。上海交通大学博士生马超和上海硅酸盐所硕士生赵晓琳为论文共同第一作者，论文共同通讯作者为王开学和刘建军。

该工作通过密度泛函理论（DFT）计算发现非共轭电极材料CHDA可通过官能团羧基-COOH之间的H转移实现两个Na+的储存，形成新官能团-C(OH)2和O=C=O，诱导CHDA中π*→σ键的转变，实现电子的稳定存储，即实现非共轭体系的储钠。非共轭电极材料CHDA储钠机制可以作为生物体系中“质子耦合电荷转移（PCET）”电化学机制的重要扩展。

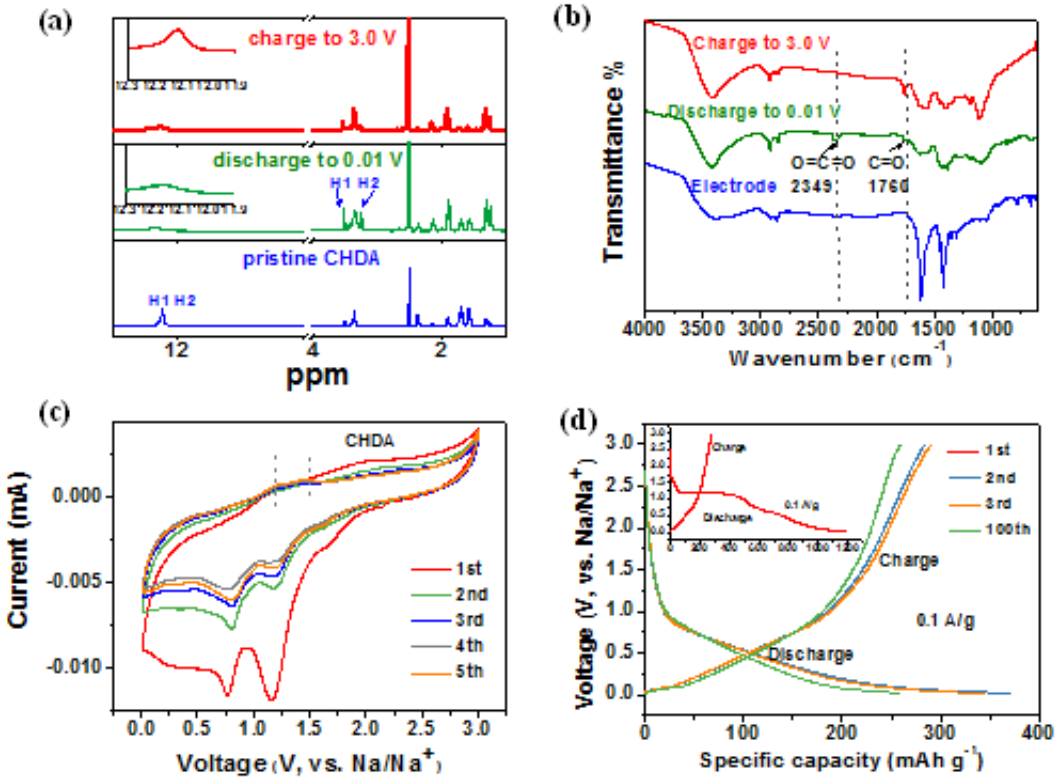
基于理论计算结构设计，通过实验制备CHDA电极材料并利用红外光谱证实了反应产物O=C=O的可逆消失与生成，核磁共振验证了反应产物-C(OH)2的可逆消失与生成，两者均证实了H转移的发生；通过CV和充放电曲线表征了CHDA的良好电化学性能，CV中两对氧化还原峰对应CHDA的两步嵌钠反应，与计算吻合，充放电曲线中约249mAh/g的高比容量，接近理论比容量。

刘建军团队长期致力于有机储能材料的研究，已经取得系列研究结果，主要包括研究环辛四烯为基的电极材料，设计C4/C8系列的不同比率稠合，其中单双键重构和芳香化机制的双重叠加可以产生高电压和比容量。该工作得到相关实验验证，为设计高电压有机电极材料提供了重要的理论基础（ACS Appl. Mater. Interface，2018, 10, 2496）；生物有机分子尿酸UA电极材料设计，理论研究尿酸的储钠机制，即C=C(NH-)2中强电负性N元素p轨道与碳负离子的孤对电子p轨道的杂化稳定了碳负离子，实现了储钠。实验检测的复合材料UA@CNT在200 mA/g的高电流密度下循环200圈仍然可以保持163 mA h/g的容量（Appl. Mater. Interface, 2017, 9,33934）。

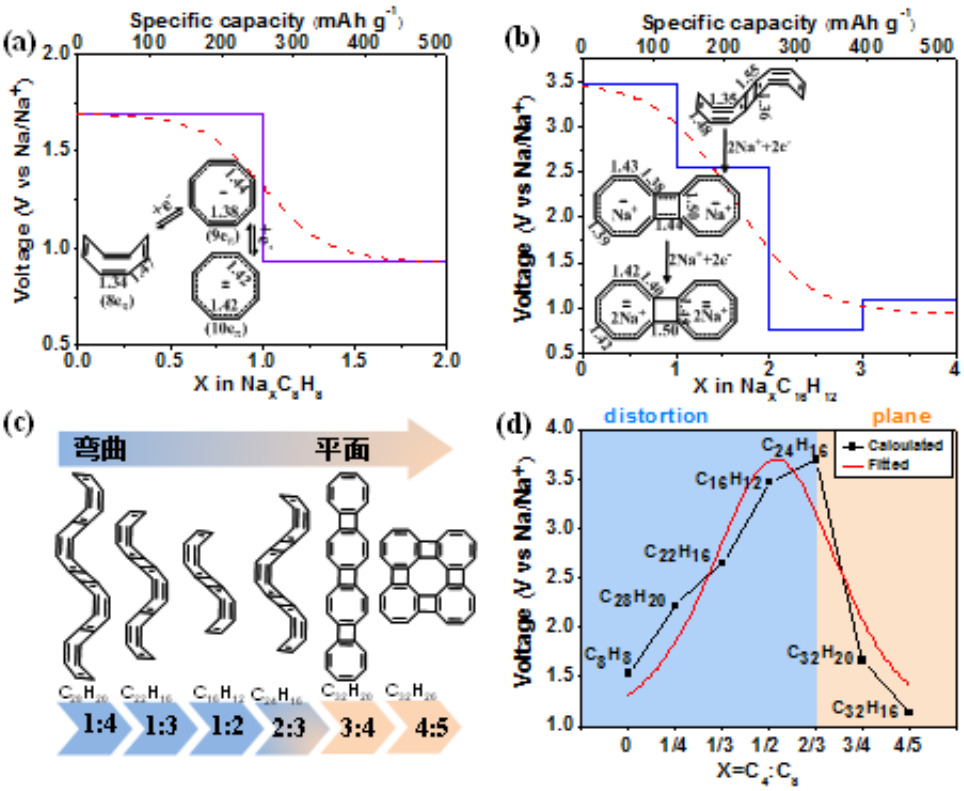
以上研究工作得到了国家重点研发计划、国家自然科学基金面上、上海市材料基因组等项目支持。



（a）典型共轭和非共轭有机分子的列举，以及共轭有机分子的储钠机制；（b）分子结构设计-电子结构调整；（c）氢转移耦合电化学反应表征；（d）π*→σ键转变的电子存储



（a-b）原始CHDA、放电到0.01V和充电到3.0V三种状态下的1H核磁共振与红外光谱表征氢转移机制;（c-d）电化学测试，CV曲线（0.5 mV/s），充放电曲线（0.1A/g）



（a-b）C8H8与C16H12的放电曲线，以及放电过程中π电子个数和C-C键长变化，以及电子稳定机制；（c-d）有机分子结构设计与放电电压预测

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/125556.html