

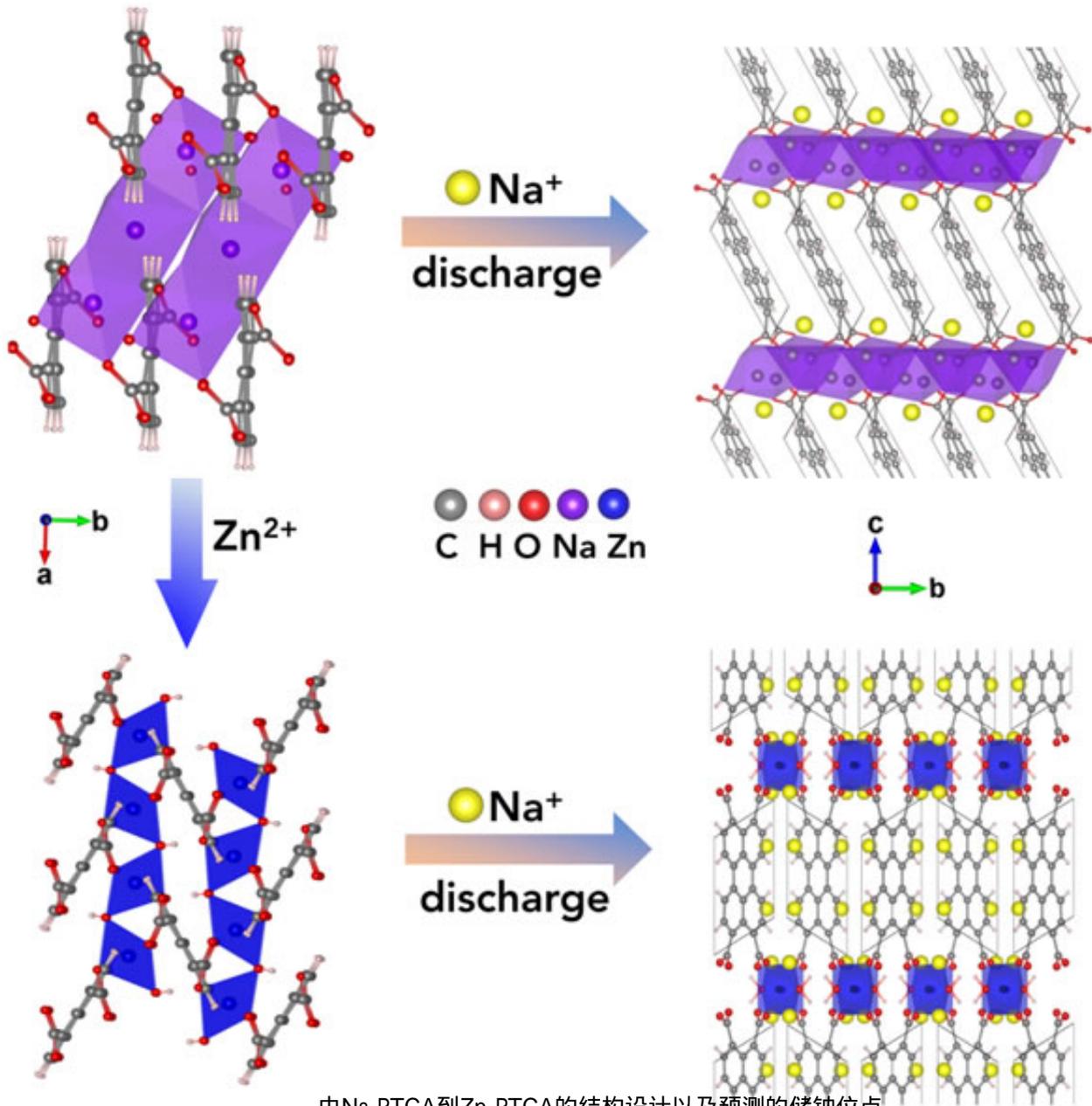
上海硅酸盐所在钠离子电池材料设计方面取得进展

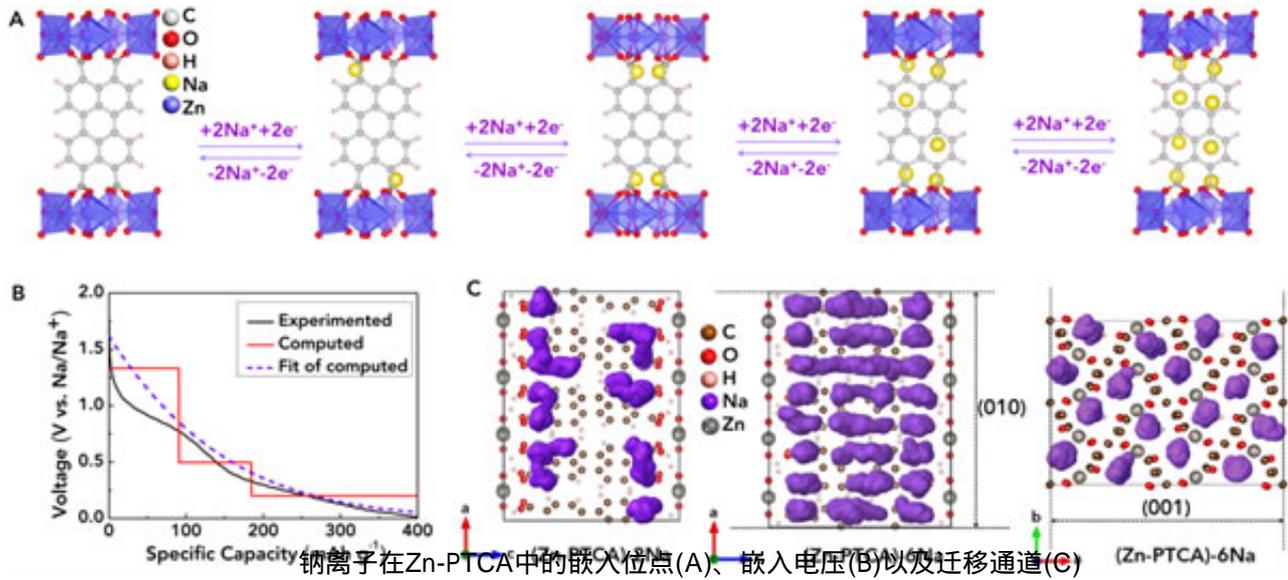
近日，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员刘建军团队与华中科技大学教授黄云辉团队通过合作研究，设计有机共轭分子的三维折扇排列与过渡金属离子配位构建纳米金属有机框架（MOF）材料花四甲酸锌（Zn-PTCA），首次突破共轭碳环储钠的电化学活化，极大地提高了电极材料的储钠容量，为进一步设计新型高比容量电极材料提供新思路。相关研究成果在Chem杂志发表。

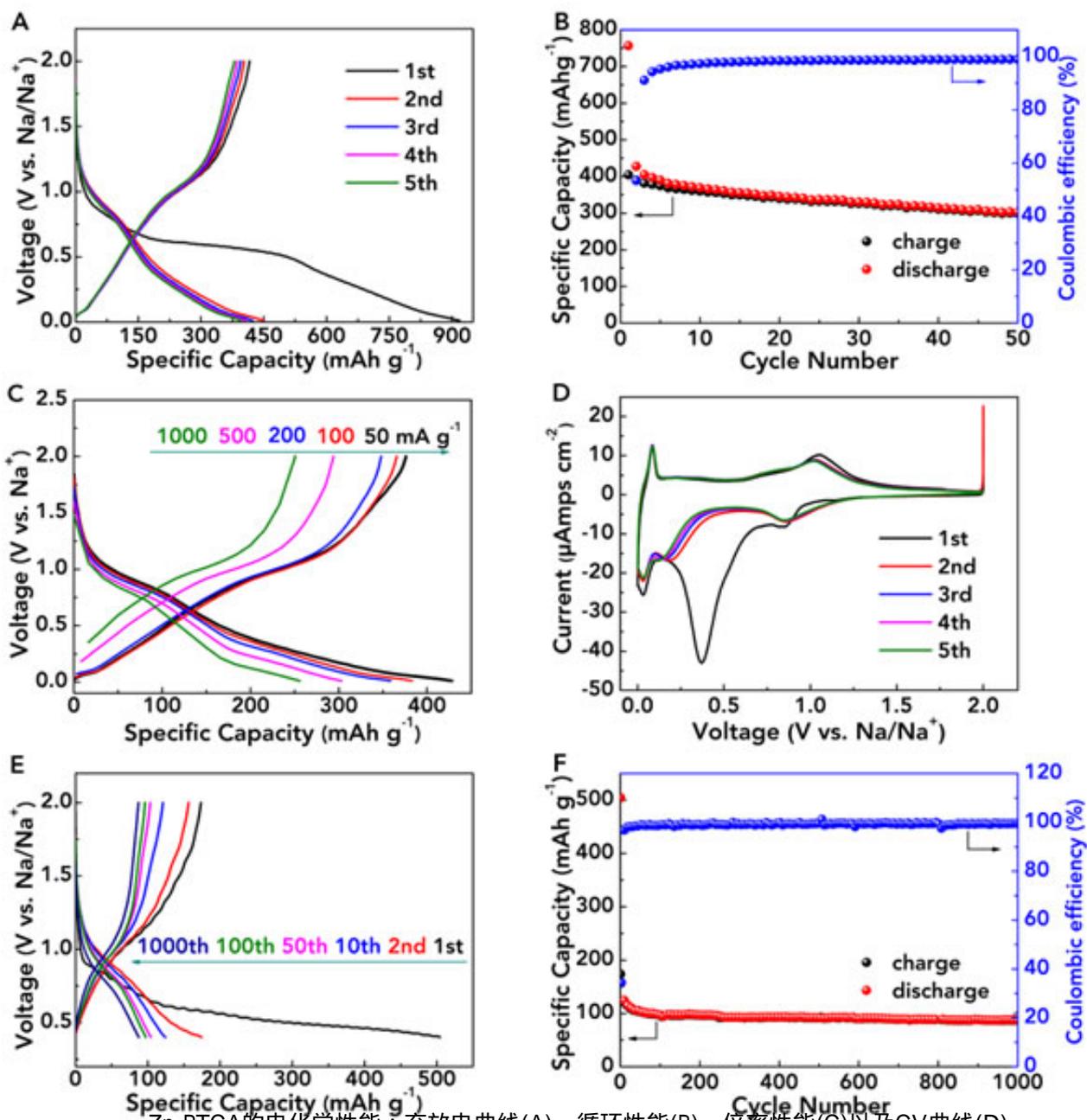
具有三维孔道结构的MOF纳米材料主要通过过渡金属离子（或者纳米团簇）与有机配体自组装而成，因具有孔道结构易调控、比表面积高和表面官能团丰富等特点在气体吸附与分离、纳米催化等方面有广泛应用。然而由于比容量有限，在电化学储能材料应用方面受到极大限制。以钠离子电池材料为例，钠离子电池中金属有机电极材料的储钠位点主要集中在表面丰富的官能团（C=O、C-N），可通过官能团和结构骨架共轭环内的单双键重排机制实现电子稳定存储。但由于半径较大的钠离子很难嵌入MOF材料有机共轭骨架的层间，以及钠离子嵌入层间对层间范德华力的破坏且与共轭碳环间较弱的作用力等原因导致钠离子很难储存在有机结构骨架共轭碳环（sp²-C）中，进而导致MOF材料的可逆比容量较低。因此，活化共轭碳环储钠的电化学活性，对提高电极材料存储容量至关重要，但具有较大挑战性。

刘建军团队结合第一性原理的计算电化学、分子动力学模拟、电子结构分析，研究发现三维折扇状的金属有机材料具有共轭碳环sp²-C储存钠离子的特征，实现共轭碳环储钠的理论设计与实验验证。发现以稳定的六配位过渡金属替代钠离子，可将层状的花四甲酸钠转变为三维折扇状的花四甲酸锌，过渡金属配位化学键代替有机层间的范德华力，形成的开放式空间结构既消除了储钠破坏范德华力的影响，又提高了Na⁺的迁移动力学速率。计算电化学结果与实验电化学表征相吻合，均证实了Zn-PTCA中Na⁺与官能团-COO⁻、Na⁺与共轭碳环sp²-C的两步嵌钠反应，达到了357 mAh g⁻¹的相当高的比容量。充放电过程的原位XRD、NMR、红外光谱表征均显示材料在低放电压下且多次循环后，结构框架仍具有良好的稳定性。

该研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金面上项目、上海市材料基因组项目等的支持。







Zn-PTCA的电化学性能：充放电曲线(A)、循环性能(B)、倍率性能(C)以及CV曲线(D)

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/128854.html>