

物理所水系钾离子电池研究取得进展

水系碱金属离子 ($\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$) 电池由于其固有的安全性, 而成为电网储能的新兴候选体系之一, 在早期的研究中研究人员针对该电池体系做了一些初步探索 (Nature Communications 2015, 6, 6401; Advanced Energy Materials 2015, 5, 1501005; Advanced Energy Materials 2017, 7, 1701189)。在水系碱金属离子电池中, 水系钾离子电池的优势较为突出, 主要原因为: 第一, 钾在地壳中的含量是锂的1290倍, 具有很大的成本优势; 第二, 钾的标准电极电位比钠的低0.22 V, 意味着同类型结构的钾正极具有更高的电压, 从而使得全电池具备更高的能量密度; 第三, 在具有相同阴离子和相同浓度的水溶液中, 钾盐溶液的离子电导率比锂盐和钠盐的都要高很多, 意味着用钾盐水溶液做电解液可以使全电池具备更快的充放电能力。然而由于很多电极材料在水中存在溶解现象, 传统水系电解液电压窗口较窄 (小于2 V) 等问题, 大大限制了电极材料在水系电池中的选择。因此探索高性能的钾基正极、负极以及宽电压窗口的电解液成为水系钾离子电池领域亟待解决的核心问题。

近日, 中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心清洁能源重点实验室E01组博士生蒋礼威在研究员胡勇胜和副研究员陆雅翔的指导下, 成功构建了一款水系钾离子全电池, 提出利用Fe部分取代Mn的富锰钾基普鲁士蓝 $\text{K}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_w \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 为正极、有机染料花艳紫红29 (PTCDI) (CAS: 81-33-4) 为负极、22 mol/L的三氟甲基磺酸钾水溶液为电解液。该研究结果近日发表在《自然-能源》上 (Nature Energy, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0388-0), 文章题为Building Aqueous K-Ion Batteries for Energy Storage。

对于正极, 具有P21/n空间群的富锰钾基普鲁士蓝材料 (图1a-b) 由于对水稳定且兼具高电压和高容量的优点而成为水系钾离子电池正极材料的首选。但是富锰钾基普鲁士蓝材料在低盐浓度电解液中循环时存在严重的溶解问题。作者发现采用高盐浓度的22 mol/L三氟甲基磺酸钾水系电解液后, 电极的溶解大幅减少但仍然存在电压和循环衰减 (图1c-d)。作者进一步发现, 通过Fe取代部分Mn, 可以减少材料溶解并大幅度提升循环性能 (图1e)。通过进一步的优化, 其中 $\text{K}_{1.85}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98} \cdot 0.77\text{H}_2\text{O}$ (KFeMnHCF-3565) 正极材料在前40周循环时几乎没有任何电压和容量衰减现象 (图1f)。

随后, 作者通过非原位X射线衍射 (XRD)、X射线吸收近边光谱 (XANES) 以及第一性原理计算揭示了Fe取代Mn提高富锰普鲁士蓝正极循环和倍率性能的机理。一方面, Fe取代部分Mn不仅减少了充电后正极晶格中具有姜-泰勒效应 Mn^{3+} 的含量, 而且改变了 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原电对在充放电曲线中的变价特点 ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原电对不仅在充电过程中与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原电对变价的次序发生变化, 而且在充电和放电过程变得不对称) (图2b-c), 从而使得正极在结构演化中由原来的两个两相转变为一段固溶体反应加一个两相反应。亦即与 Mn^{3+} 姜-泰勒效应相关的相变 (立方相到四方相) 得到抑制 (图2a), 使得正极的循环性能大大提高。另一方面, 第一性原理计算表明Fe取代部分Mn可以降低正极的能带带隙和钾离子的扩散活化能, 从而提高了正极材料的电子和离子电导, 使得材料具有更高的倍率性能 (图2d-e)。

对于负极, 可用于水系钾离子电池负极材料极少, 作者第一次将有机染料PTCDI用作负极, 发现PTCDI在22 mol/L三氟甲基磺酸钾电解液中具有很高的储钾容量 (125 mAh/g) 和较好的倍率性能 (图3a)。此外, 22 mol/L三氟甲基磺酸钾的高盐浓度水溶液作为电解液不仅具有宽电压窗口 (3 V)、高电导率 (25 为76 mS cm^{-1} 、-20 为10 mS cm^{-1}) (图3b-c), 而且由于高盐浓度电解液中自由水很少 (图3d) 可以抑制正、负极材料的溶解, 从而使得全电池具备高电压、宽温区、高功率、长寿命等特性。

将开发的正、负极材料和高盐浓度电解液组装成水系钾离子全电池, 发现其可以在0到2.6 V电压区间内运行 (图4a), 其理论能量密度可达80 Wh/kg, 寿命可达2000次以上 (保持率73%) (图4b)。值得一提的是, 作者还组装了11 mAh的水系钾离子软包电池, 并演示了软包电池良好的低倍率 (0.1C和0.5C) 和高低温 (-20-60) 性能 (图4c-d)。

相关工作得到国家杰出青年科学基金 (51725206)、国家自然科学基金创新研究群体 (51421002)、国家重点研发计划项目 (2016YFB0901500)、中科院A类战略性先导科技专项 (XDA21070500)、北京市科委 (Z181100004718008) 和中科院物理所长三角研究中心的支持。

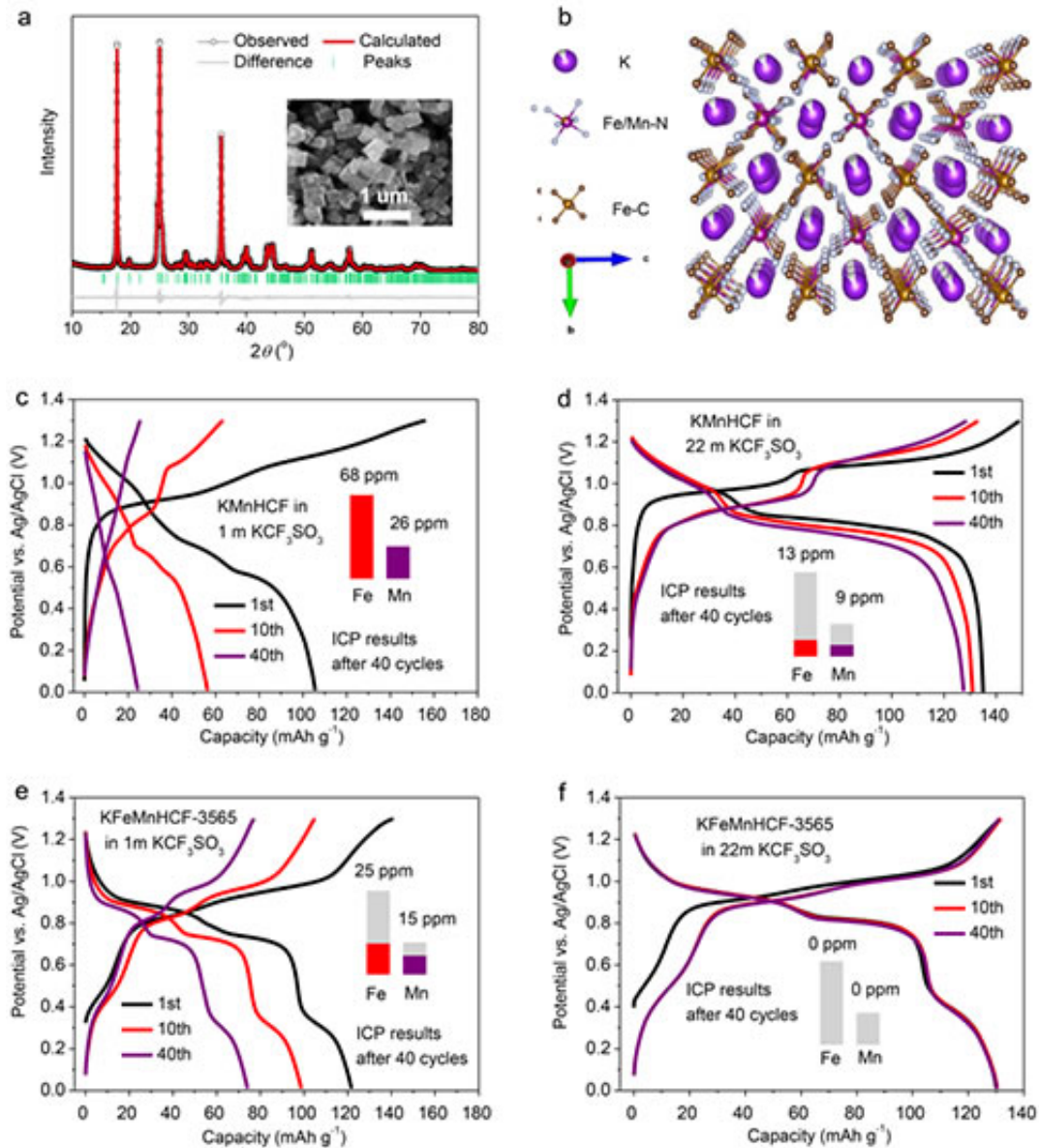


图1. Fe取代富锰普鲁士蓝正极材料的结构与性能优化。(a) Fe取代的KFeMnHCF-3565正极材料的XRD精修图；(b) 具有P21/n空间群的 $\text{K}_x\text{Fe}_z\text{Mn}_{1-y}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_w \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 典型结构图；(c-f) 无取代材料(KMnHCF)和有Fe取代的材料(KFeMnHCF-3565)在1mol/L和22mol/L三氟甲基磺酸钾电解液中的电化学以及过渡金属溶解情况。

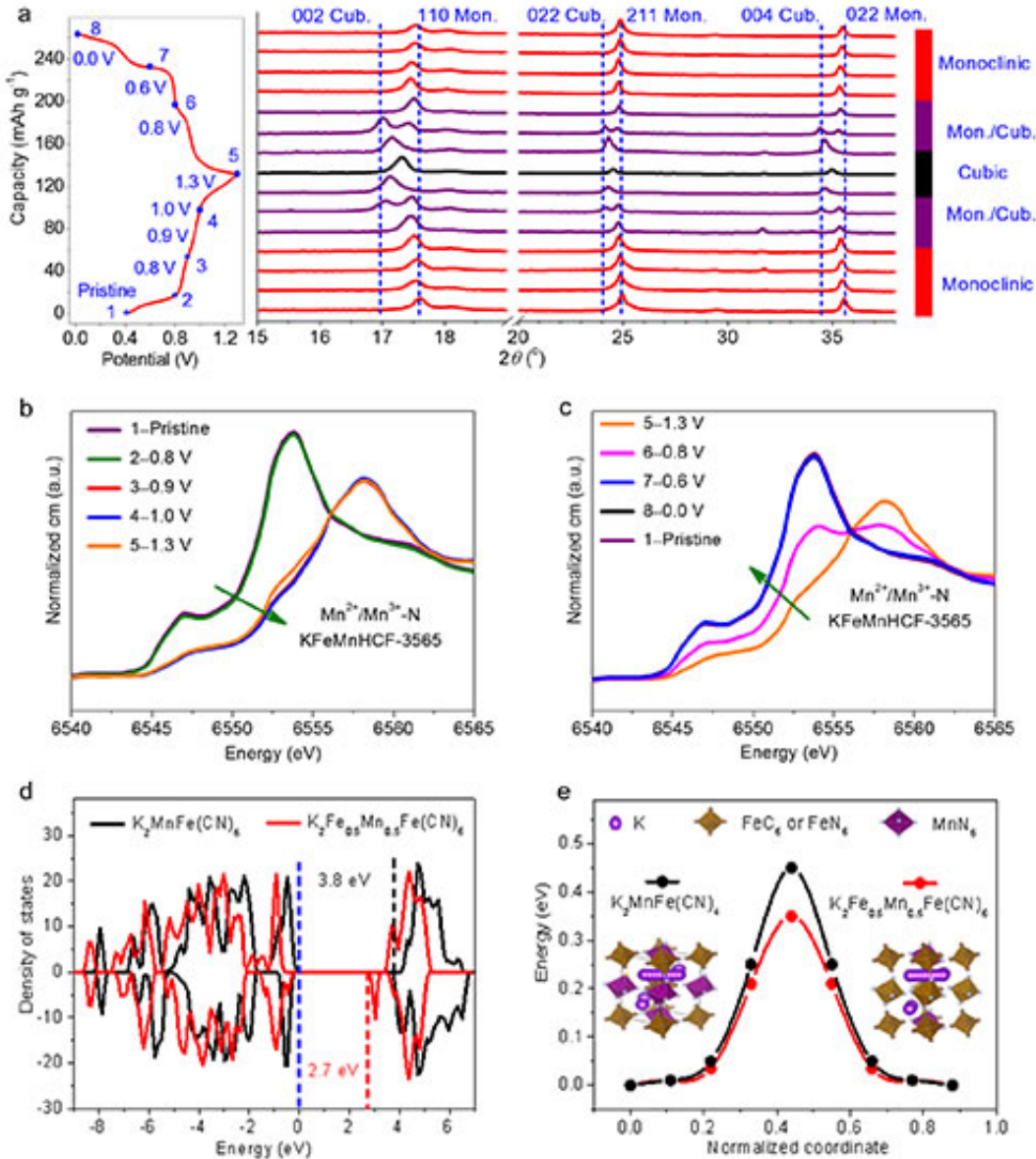


图2. Fe取代的KFeMnHCF-3565正极材料性能提升的机理。(a) 充放电过程中结构演化；(b-c) Mn²⁺/Mn³⁺ 氧化还原电对的电荷转移机制；(d-e) 第一性原理计算无Fe取代模型结构K₂MnFe(CN)₆和有Fe取代的模型结构K₂Fe_{0.5}Mn_{0.5}Fe(CN)₆的电子态密度(d)和钾离子的迁移活化能(e)。

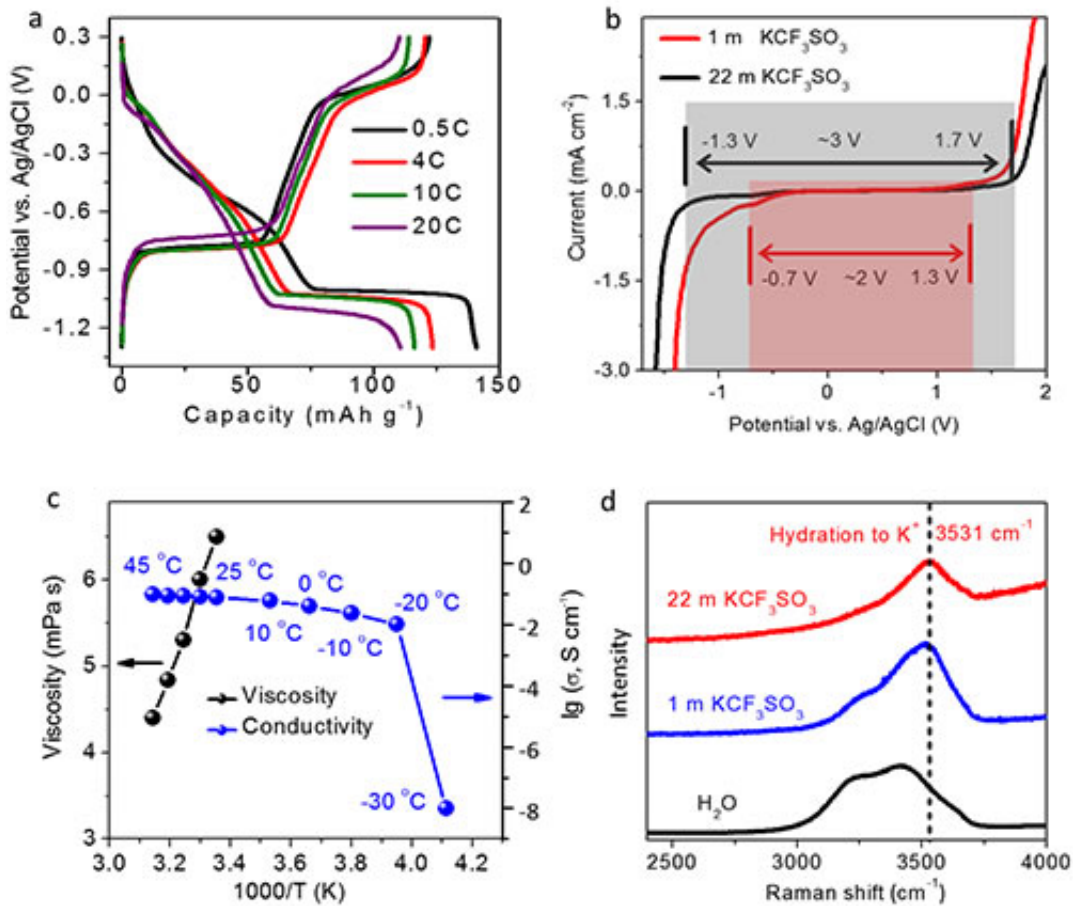


图3. (a) 有机负极PTCDI的电化学性能; (b-d) 分别为22mol/L三氟甲基磺酸钾电解液的性能的窗口 (b)、粘度/电导率 (c) 和拉曼光谱图 (d)。

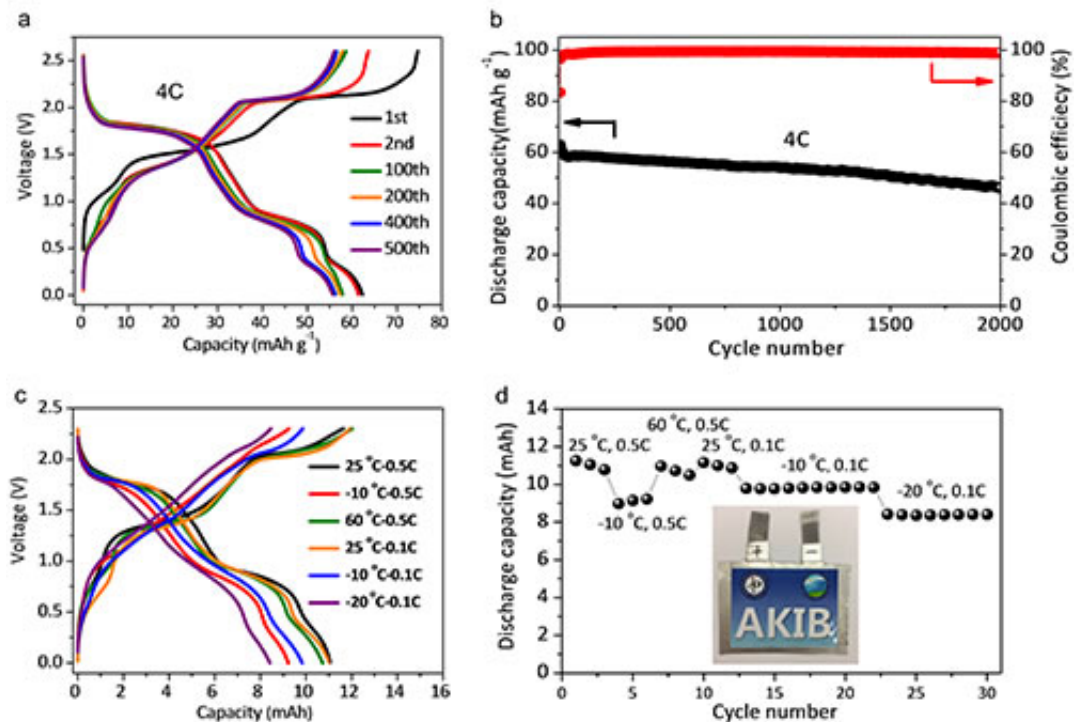


图4. 水系钾离子全电池性能。(a) 全电池在0-2.6 V之间以4C运行的电化学曲线; (b) 全电池在0-2.6V之间以4C运行的循环性能; (c-d) 软包电池在不同温度 (-20 / -10 / 25 / 60) 以低倍率 (0.1C/0.5C) 下运行的充放电曲线 (c)

和循环性能（d）。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/139665.html>