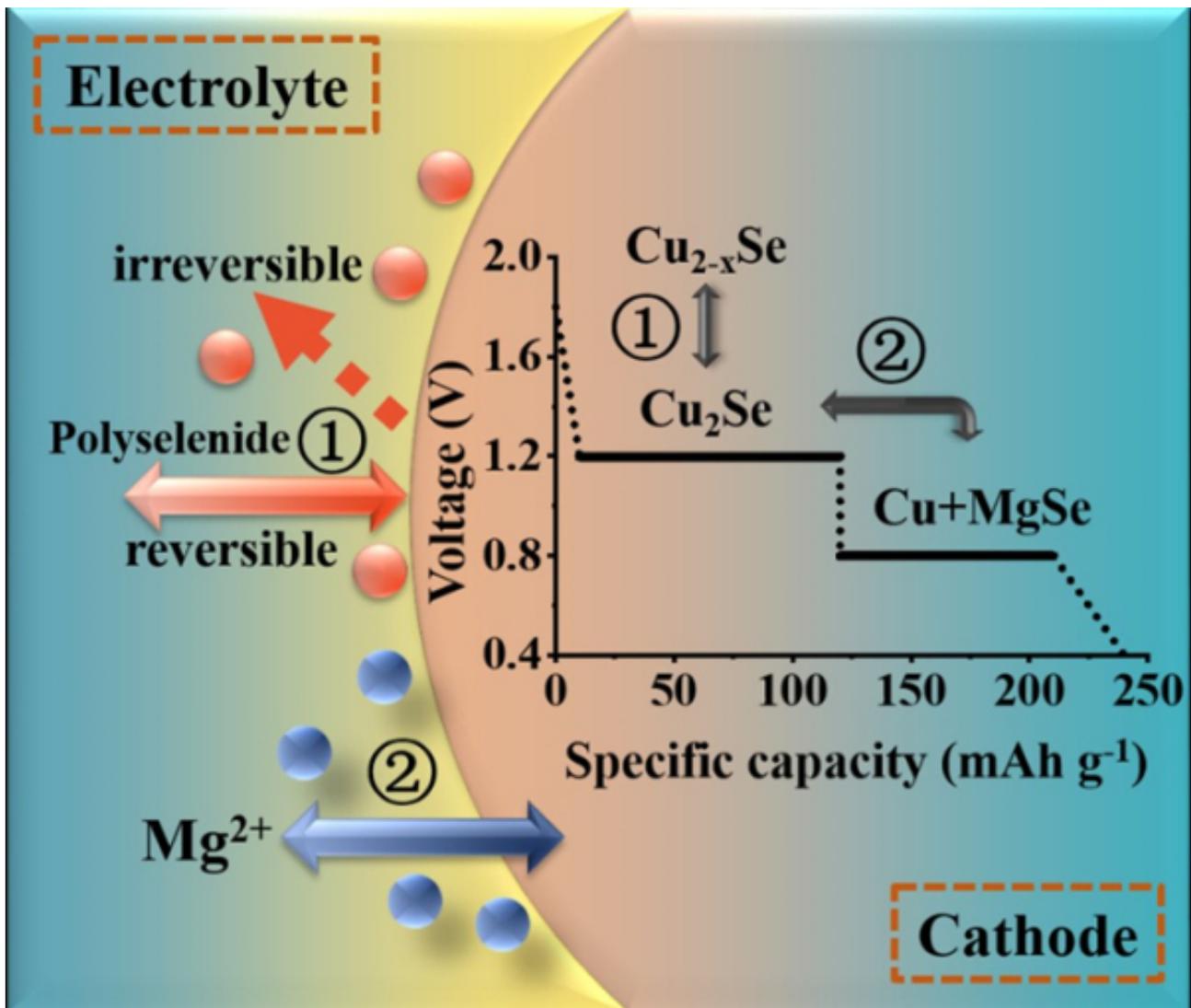


青岛能源所等在转化型储镁正极材料中发现特殊的阴离子补偿机制



基于镁金属的高自然丰度、低成本、高安全性以及高容量等优势，镁金属电池成为继锂离子电池之后具有良好发展前景的候选电池体系之一。镁电解质的研究取得了长足进步，但镁离子正极材料的开发仍存在挑战。过渡金属硫族化合物被认为是实现镁电池高能量密度的重要转化型储镁正极材料，但普遍存在较低的初始库伦效率和快速的容量衰减等问题。另外，这些材料中的储镁机制尚未明确，也为更多高能储镁正极的筛选带来了困难。

近期，中国科学院青岛生物能源与过程研究所研究员崔光磊带领的固态能源系统技术中心与青岛科技大学等单位合作，以 Cu_{2-x}Se 为模型材料，阐明了其特殊的阴离子补偿机制，并对其进行改性，极大提高了其电化学性能。相关研究成果发表在《德国应用化学》（Angewandte Chemie International Edition）上。

固态能源系统技术中心研究团队早期开发了大量铜硫化合物和铜硒化合物储镁正极材料（Adv. Funct. Mater., 2017, 1701718；Energy Storage Materials, 2020, 26, 23-31；Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 11477-11482），但对于其储镁机制的认识不足，容量衰减问题尚未解决。近期，该团队以 Cu_{2-x}Se 为模型材料，充分阐明了铜硫化合物和铜硒化合物储镁正极材料中的特殊阴离子补偿机制。与先前被广泛报道的 $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^+$ — Cu^0 分步置换反

应机理不同，该工作证明了该类材料中普遍存在的两个放电平台分别对应于： Cu_{2-x}Se 与 Cu_2Se 的转化反应，以及 Cu_2Se 与 Mg^{2+} 的置换反应。在 Cu_{2-x}Se 与 Cu_2Se 的转化反应过程中，可溶性多硒化物介导的 $\text{Se}^{2-}/\text{Se}^{2-}$ 阴离子氧化还原过程有利于正极侧的电荷存储，但是伴随而来的多硒化物溶解-穿梭会导致电池性能下降。因此，科研人员通过在 Cu_{2-x}Se 正极中引入 Mo_6S_8 ，制备得到的嵌入-转化型复合正极能够有效固定正极侧的多硒化物，显著提高了电化学性能。具体而言，在 100 mA g^{-1} 的电流密度下，可逆比容量从 140 mA g^{-1} 提高到 220 mA g^{-1} ，并且倍率性能和长循环稳定性也大幅提升。该工作为硫族转化型正极的研究提供了全新认识，对新型高能储镁正极的开发具有重要意义。

研究工作得到国家自然科学基金、中科院战略性先导科技专项、山东省重点研发计划等的支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/183416.html>