

## 研究发现富锰基NASICON型钠离子电池正极材料电压滞后原因

钠离子电池中的富锰基钠超离子导体（NASICON）型正极材料，因电压高、原材料丰富具有潜在的应用前景，而因充电/放电曲线存在明显的电压滞后，导致可逆容量较低，从而阻碍了其应用。中国科学院过程工程研究所研究员赵君梅联合物理研究所研究员胡勇胜，从晶体结构上解释了富锰基NASICON型正极的电压滞后原因，并探索出克服这一现象的实用策略。7月13日，相关研究成果发表在《自然-能源》（Nature Energy，DOI：10.1038/s41560-023-01301-z）上。

正极材料不仅决定电池的能量密度，而且决定其成本

。Na<sub>3</sub>MnZr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>3</sub>MnTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

等富锰基NASICON型正极材料引起了科学家对先进聚阴离子正极材料的关注。然而，受制于动力学，锰基NASICON正极扩散在可利用电化学窗口显示出有限的电化学活性，其本质原因尚未知晓。

该研究基于充放电行为的差异，定义了聚阴离子材料存在的两类缺陷（图1），即在材料制备过程中产生的本征反占位缺陷（IASD）和伴随充放电过程产生的衍生反占位缺陷（DASD）。研究结合光谱、结构表征和理论计算，在所合成的Na<sub>3</sub>MnTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

3<正极材料中捕捉到Mn占据Na<sub>2</sub>（Wyckoff位置为18e）空位（Mn/Na<sub>2\_v</sub>）

的IASD，这完全不同于Na<sub>3</sub>VCr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><正极展现出的DASD现象。基于此，该工作揭示了Na<sub>3</sub>MnTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>电压滞后的本质原因，即Mn<sup>2+</sup>占据Na<sub>2</sub>空位引起的IASD阻碍了Na<sup>+</sup>离子快速通过，导致Mn<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>离子在充放电过程中发生动力学耦合，阻碍了可利用的电化学窗口范围内的电压变化和容量释放。进一步，该团队发展出克服这种电压滞后现象的实用策略。研究通过在过渡金属位点掺杂Mo来增加IASD的形成能，从而降低Mn占据Na<sub>2</sub>空位，即减少缺陷浓度（图2）。Mo掺杂Na<sub>3</sub>MnTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><的可逆比容量在0.1C下从82.1 mAh·g<sup>-1</sup>增加到103.7

mAh·g<sup>-1</sup>，并在0.5C下循环600次后仍能保留初始容量的78.7%（在2.5-4.2 V的电压范围内）。

此前，赵君梅、胡

勇胜以及四川大学教授郭孝东合作发现，

基于电荷自平衡，可通过调节Na<sub>3</sub>MnTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><中钛的价态从而引入更多的钠，由此形成系列富钠Na<sub>3+x</sub>MnTi(IV)<sub>1-x</sub>Ti(III)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><（0<x<1）材料。由于过量引入钠，

减少晶体结构中的占位缺陷，在一定程度上有效抑制了这一材料的电压滞后现象，使得充放电曲线展示了延长的Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>和Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>电压平台，为解决锰基NASICON正极存在的晶体结构缺陷提供了另一种解决思路【《先进功能材料》（Advanced Functional

Materials，DOI：10.1002/adfm.202302810】。这一系列研究对于更广泛地理解NASICON型正极的衰减机制具有重要意义，为开发低成本和高能量密度的钠电池正极材料提供了有效途径，并将推进锰基NASICON型正极的实际应用。

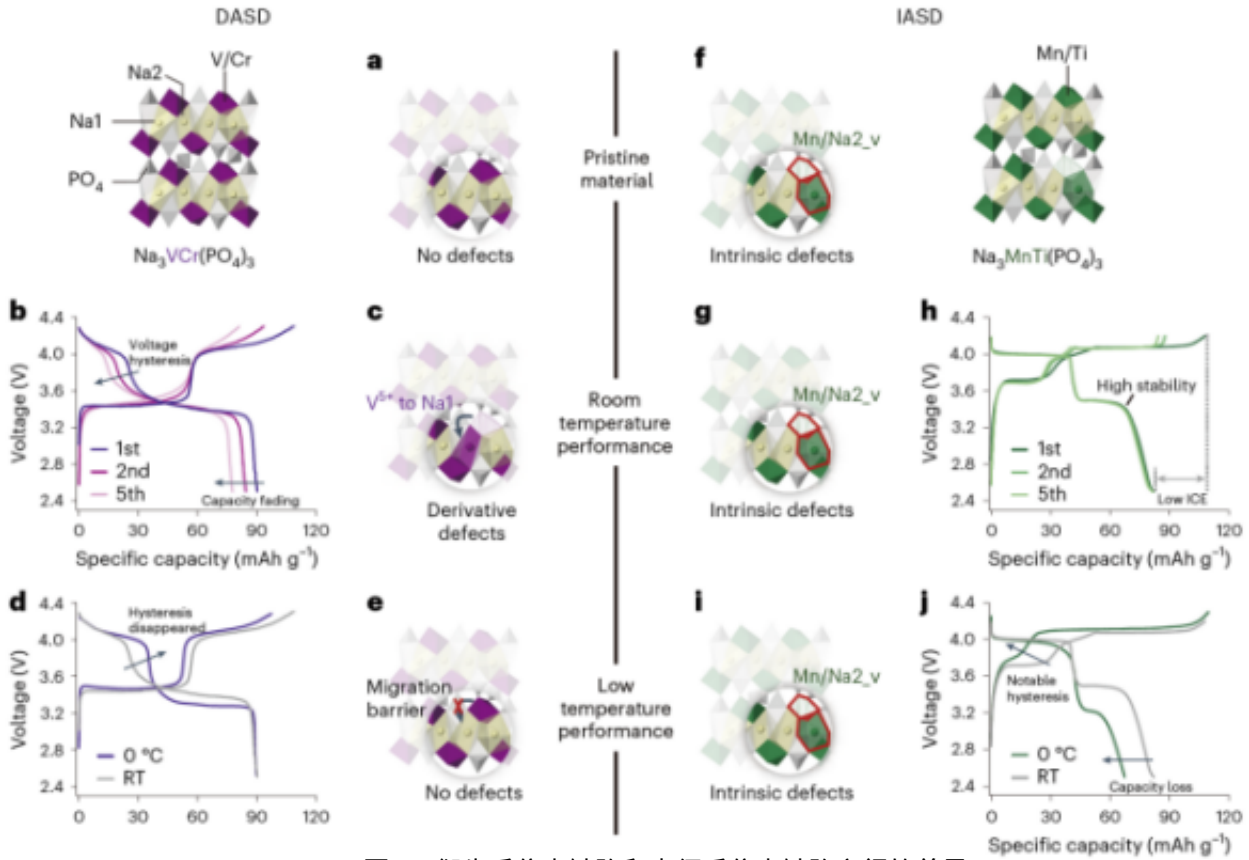


图1. 衍生反位点缺陷和本征反位点缺陷之间的差异

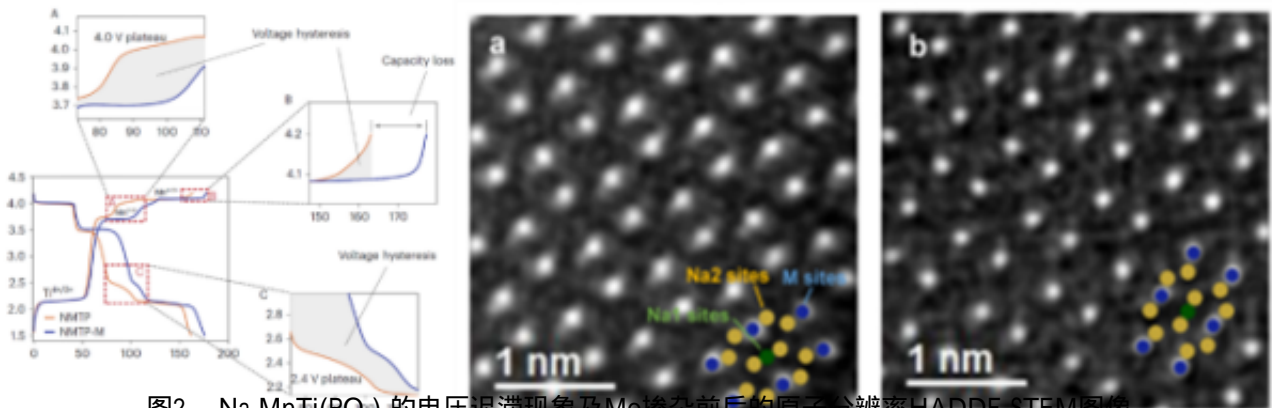


图2.  $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$  的电压迟滞现象及Mo掺杂前后的原子分辨率HAADF-STEM图像

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/198226.html>