

## 物理所等室温钠离子电池隧道型氧化物电极材料研究获进展

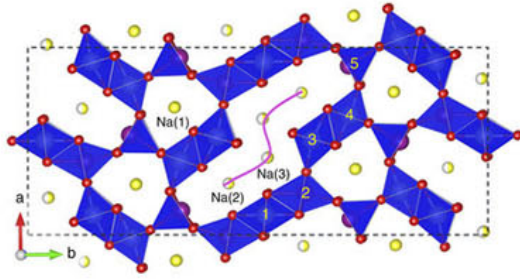


图1. 隧道型 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 氧化物的晶体结构

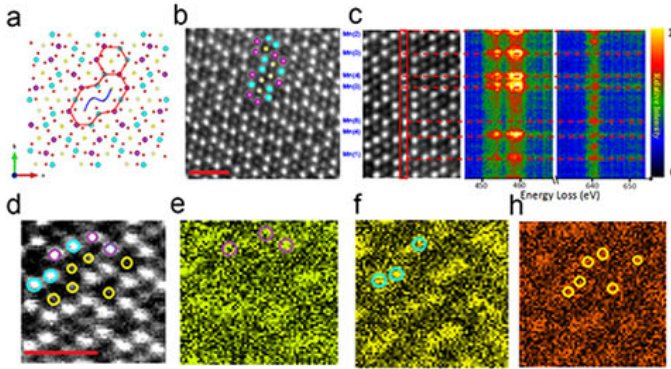


图2.  $\text{Ti}$ 取代的 $\text{Na}_{0.44}[\text{Mn}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}]\text{O}_2$ 样品的球差校正高分辨电镜暗场像及其原子分辨EELS和EDS结果

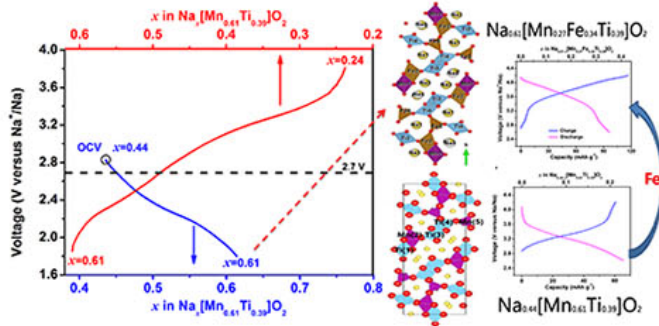


图3.  $\text{Na}_{0.61}[\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}_{0.34}\text{Ti}_{0.39}]\text{O}_2$ 的设计思路及设计前后充放电曲线的对比

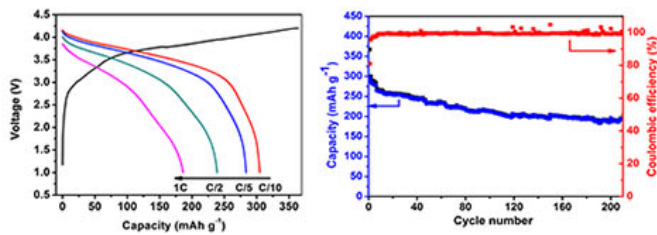


图4.  $\text{Na}_{0.61}[\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}_{0.34}\text{Ti}_{0.39}]\text{O}_2||\text{HCS}$ 非水钠离子全电池的倍率和循环性能

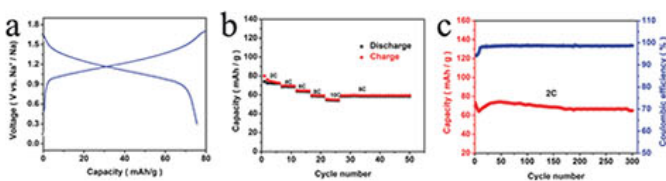


图5.  $\text{Na}_{0.66}[\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_2||\text{NaTi}_3(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 水溶液钠离子全电池的充放电曲线及倍率和循环性能

由于钠在地壳中储量丰富，且分布广泛；钠具有和锂相似的物理化学性质和储存机制，因此发展针对于大规模储能应用的室温钠离子电池技术具有重要的战略意义。目前所研究的电极材料主要有层状氧化物、隧道型氧化物、聚阴离子型化合物等。相对于氧化物，聚阴离子化合物合成步骤一般比较复杂，且需要碳包覆提高其电导率。而层状氧化物因吸水或与水-氧气/水-二氧化碳反应而存在稳定性问题，空气中不能长期存放；并且在电化学循环过程中存在较多的相转变过程，结构变化较大，影响长期循环稳定性。而隧道型氧化物 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 具有独特的S型通道(图1)，保证了循环过程中的结构稳定，并且在空气和水中都非常稳定。但其缺点是首周充电容量只有可逆容量的一半，即实际可用容量只有50 mAh/g左右。

中国科学院物理研究所 / 北京凝聚态物理国家实验室(筹)的博士生王跃生等在清洁能源实验室E01组研究员胡勇胜的指导下，首先对Ti取代的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 进行了系统的研究，与A04组研究员谷林、美国布鲁克海文国家实验室教授杨晓青、博士禹习谦、韩国首尔国立大学教授Kisuk Kang以及劳伦斯伯克利国家实验室博士杨万里等合作，通过高分辨球差电镜技术、同步辐射技术及第一性原理计算精确确定了结构中Mn和Ti的占据位置以及电化学过程中承担电荷补偿的过渡金属及其位置(图2)。Ti的替换打破了原有的 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 电荷有序性，进一步影响反应路径，从而平滑了充放电曲线，同时降低了放电电压。此外，Ti替换的样品可用作水溶液钠离子电池的负极材料，在不除氧的条件下表现出了优异的循环性能，相关研究结果发表在 Nature Communications 2015, 6: 6401。

在认识了隧道结构中各个过渡金属的占位和价态以及电荷补偿机制的基础上，博士生徐淑银和研究员胡勇胜等提出了一种正极材料设计方法(如图3所示)，将具有高电位的 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原电对引入到Ti取代的样品的放电态 $\text{Na}_{0.61}[\text{Mn}_{0.61}\text{Ti}_{0.39}]\text{O}_2$ 中，设计出了空气中稳定、具有高钠含量、基于Fe的隧道型氧化物正极材料 $\text{Na}_{0.61}[\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}_{0.34}\text{Ti}_{0.39}]\text{O}_2$ 。谷林通过高分辨球差校正电镜确定了该材料中的各原子占位及其充放电过程中结构的变化。该正极材料在2.5-4.2 V电压范围内，其首周可逆容量可达90mAh/g，同时表现出了较高的放电电压(3.56 V)；M04组副研究员杨海涛及研究员成昭华采用穆斯堡尔谱证实了充放电过程中 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原电对参与电化学反应，这是首次在隧道型氧化物中实现 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原电对的可逆转变。使用该正极和硬碳负极组装的非水钠离子全电池的能量密度可达224Wh/kg(根据正负极质量之和计算得到)，显示了较好的倍率及循环性能(图4)。更为重要的是，该材料中所使用的元素Na、Fe、Mn、Ti均在地壳中含量丰富、环境友好，适合发展大规模储能用钠离子电池。

此外，博士生王跃生和研究员胡勇胜等还设计出了电压相对较低的隧道型氧化物正极材料 $\text{Na}_{0.66}[\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}]\text{O}_2$ ，可以用作水溶液钠离子电池正极材料，与碳包覆 $\text{NaTi}_3(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 负极材料组装的水溶液钠离子全电池，平均输出电压约为1.2 V，显示了优异的倍率和循环性能(图5)。

相关研究结果发表在Nat. Commun. 2015, 6: 6401, Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1501156和Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1501005上。该系列工作得到了国家自然科学基金委优秀青年基金、科技部“863”创新团队项目、基金委创新群体和中国科学院百人计划的支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/86494.html>