

物理所发现一种新型钠离子电池有机负极材料

有机材料具有丰富的化学组成，氧化还原电位可调，可以实现多电子转移，而且原料来源丰富，成本低廉，材料可循环降解，对环境无害，作为钠离子电池电极材料引起了大家的广泛关注。最近，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室(筹)清洁能源实验室E01课题组博士生吴晓燕、研究员胡勇胜等发现了一种新型钠离子电池有机负极材料——2,5-苯醌-1,4-二钠 ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$) (中国发明专利，申请号：2014102450296)，并研究了电化学性能及其储钠机制。该材料的平均嵌钠电位为1.4V，首周可逆容量265mAh/g。由于嵌钠电位较高 (>1.0V)，充放电过程中表面形成SEI膜极少，获得了较高的首周库仑效率 (92%)。

但有机材料的电导率普遍偏低，他们利用该材料溶于水的特点，又发展了一种喷雾干燥方法，一步制备和构建了具有离子电子混合导电网络结构的 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ /CNT复合材料，表现出良好的循环和倍率性能，在7C倍率下，可逆容量达到136mAh/g，1C倍率下30周循环后容量保持在195mAh/g。同时，这一方法可以推广到具有低电导率的水溶性或油溶性材料，实现与亲水性或亲油性的碳纳米管的有效复合，低成本、一步实现具有高电导率的复合电极材料 (Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3, 13193-13197)。

进一步和AO₂组副研究员金士锋、研究员陈小龙合作，解析出 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 及其嵌钠态 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Na}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 的晶体结构，发现它们的结构是由互相平行的有机苯环层和无机Na-O层交错堆叠而成的有机-无机层状结构。原位XRD结果显示，在前两周充放电中的结构变化为：首周放电发生 Na_2 / Na_4 的两相反应，首周充电中则依次发生 Na_4 / Na_3 和 Na_3 / Na_2 两个两相反应过程；在第二周的放电和充电过程中均出现中间相 Na_3 相。随着Na的嵌入，Na原子和羰基的配位情况发生了变化， Na_3 相的Na-O层相比于 Na_2 相和 Na_4 相发生了一定程度的扭曲，同时苯环与bc平面之间的夹角减小，整个分子发生转动。结合第一性原理计算，E01组博士生章志珍等研究了 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 材料及其嵌钠态 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Na}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 的电子结构及钠离子传输机制。发现电子在有机苯环层内传递和存储，苯环为氧化还原中心；而钠离子在无机Na-O层中扩散和存储，这个新的机制类似于过渡金属层状氧化物材料。这对于设计新型的有机材料提供了理论指导。相关研究结果得到国际同行的高度认可，最近发表在Science子刊Science Advances 2015, 1, e1500330。

上述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大力支持。

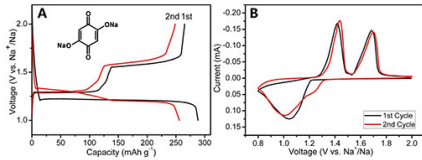


图1 有机负极材料2,6-吡啶-1,4-二钠 ($\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4$) 的化学结构式和电化学性能

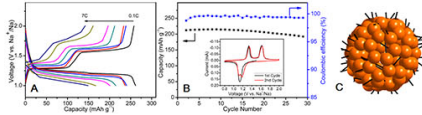


图2 $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ 纳米多孔复合材料的倍率性能、循环性能及结构示意图

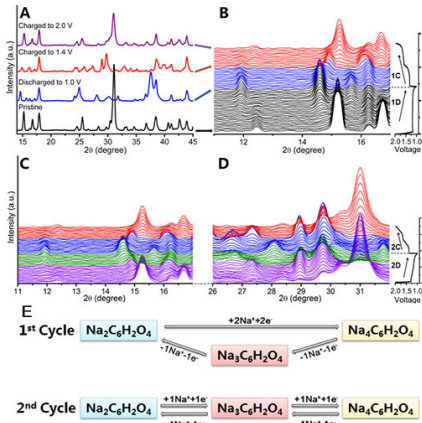


图3 $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4$ 前两周期嵌钠过程的原位XRD图谱及反应路径示意图

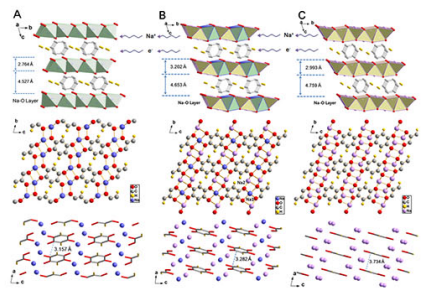


图4 $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4$ (A)、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ (B) 和 $\text{Na}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ (C) 的晶体结构

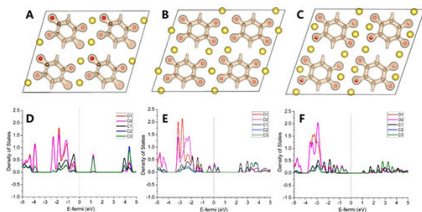


图5 $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4$ (AD)、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ (BE) 和 $\text{Na}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ (CF) 的电荷密度图和电子态密度图

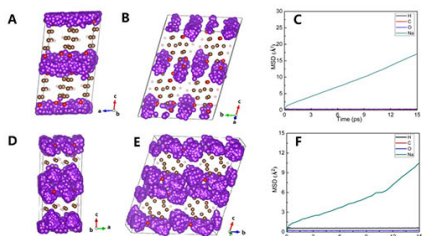


图6 $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4$ (ABC) 和 $\text{Na}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ (DEF) 中的钠离子扩散机理

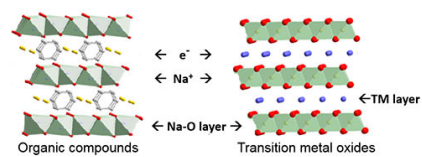


图7 $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4$ 储钠机制与过渡金属层状氧化物对比

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/86999.html>