

物理所室温钠离子电池研究取得系列进展

大规模储能技术作为可再生能源利用和智能电网的核心关键技术之一，目前还处于发展初期。与其它储能技术相比，室温钠离子电池具有资源丰富、成本低、能量转换效率高、循环寿命长、维护费用低等诸多优势。寻找成本低廉且性能优异的钠离子电池电极材料是实现钠离子储能电池实际应用的关键之一。目前关于钠离子电池层状正极材料的研究报道已经很多，但大都含过渡金属Ni或Co元素，而Ni和Co是锂离子电池正极材料中广泛使用的元素，用到钠离子电池中其成本下降空间有限，所以Ni和Co不是钠离子电池正极材料的首选元素；而且这些材料在空气中不稳定，易吸水或与水-氧气（二氧化碳）发生化学反应，这无疑会增加材料的生产、运输及储存成本，而且会对电池性能带来影响。因此，要实现钠离子电池的实际应用，就必须发展能够替代Ni或Co的电化学活性元素及稳定的新型电极材料。

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课题组博士生徐淑银、研究员胡勇胜等另辟蹊径，发现过渡金属Cu元素在钠离子

电池层状材料中可以实现 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$

氧化还原电对的可逆转变。首先，他们设计和制备了P2相层状氧化物材料 $\text{Na}_{0.68}[\text{Cu}_{0.34}\text{Mn}_{0.66}]\text{O}_2$ 和 $\text{Na}_{0.68}[\text{Cu}_{0.34}\text{Mn}_{0.50}\text{Ti}_{0.16}]\text{O}_2$ （氧化物中Cu是2+，Mn和Ti都是4+），作为正极材料中能实现可逆的脱嵌钠离子，对应的储钠电位在3.2 V vs.

Na^+/Na 以上，这是首次在二次电池中真正实现 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$

氧化还原电对的可逆转变，并且表现出非常小的电化学极化，作为此领域研究的国内外最新突破，此重要研究结果优先发表在我国科技期刊Chinese Physics B, 2014, 23, 118202。这对于设计和发展室温钠离子电池正极材料提供了一个新的方向，基于此，他们又设计了一系列更具有实用化前景的含铜、铁、锰元素的钠离子电池层状正极材料： $\text{P2-Na}_7/9[\text{Cu}_2/9\text{Fe}_1/9\text{Mn}_2/3]\text{O}_2$ 和 $\text{O}^3-\text{Na}_{0.90}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$

博士生李云明、研究员胡勇胜等利用成本更加低廉的过渡金属Fe元素替换部分Cu元素，得到了电化学性能优异的P2-Na_{7/9}[Cu_{2/9}Fe_{1/9}Mn_{2/3}]O₂材料，其在2.5-4.2 V的电压范围内可逆储钠容量达90 mAh g⁻¹；该材料的最大优点是在电化学脱嵌钠过程中其结构保持P2相不变，而且体积变化只有1.3%左右。充放电过程中，小的体积变化有利于实现长的循环性能（请参考Advanced Science, 2015, 2, 1500031, doi: 10.1002/advs201500031）。

进一步，博士生穆林沁、研究员胡勇胜等又设

计了一系列含Cu的O₃相层状氧化物材料，其通式可以写为 $\text{Na}_a[\text{Cu}_{1-x-y-z-d}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ti}_z\text{Dd}]\text{O}_2$ (D: dopant, e.g., Li, Mg, Al, etc., $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < d < 1, 0.6 < a < 1$)

，实现了 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 的氧化还原反应。其中， $\text{O}^3-\text{Na}_{0.90}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$

正极材料可以实现0.4个钠离子的可逆脱嵌，可逆容量达到100

mAh/g。该钠离子电池正极材料是迄今发现的

唯一可在空气中稳定的O₃

相层状氧化物材料；且循环性能优异，100周循环后容量保持率97%。使用该材料作为正极、硬碳作为负极组装的钠离子全电池具有210 Wh/kg的能量密度（基于正负极活性物质质量计算得到）、90%的能量转换效率、优异的倍率性能（6C充放电，容量保持率74%）和循环性能。基于此，该研究组已开发出了一款2Ah的软包钠离子电池，经过进一步优化后实际能量密度可达100Wh/kg。这为后续实现低成本、环境友好的室温钠离子储能电池奠定了良好基础。相关研究结果发表在Chinese Physics B, 2015, 24, 038202 和 Advanced Materials, 2015, 27, 6928-6933。

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。

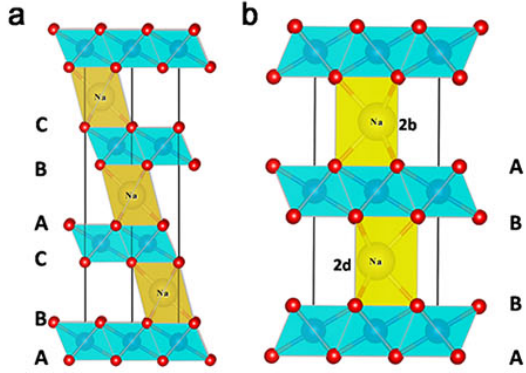


图1. 层状氧化物的结构示意图：O3 (Na⁺在八面体中) (a)和P2 (Na⁺在三棱柱中) (b)

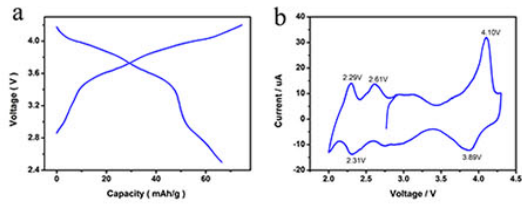


图2. P2-Na_{0.68}[Cu_{0.34}Mn_{0.65}]O₂材料的首周充放电曲线(a)和循环伏安曲线(b)

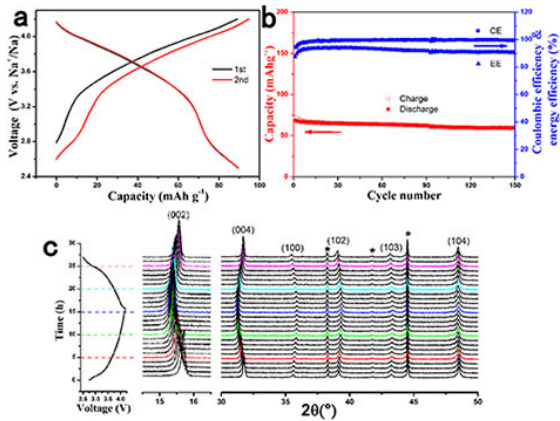


图3. P2-Na_{7/9}[Cu_{2/9}Fe_{1/9}Mn_{2/3}]O₂材料的表征：(a) 前两周的充放电曲线；(b) 循环曲线；(c) 原位效果，脱嵌钠过程显示单相反应，体积变化为1.3%左右

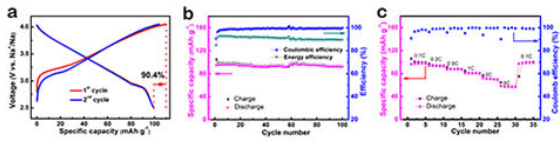


图4. O3-Na_{0.90}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂材料电化学性能：(a) 充放电曲线；(b) 循环图；(c) 倍率图

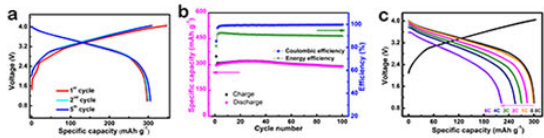


图5. O3-Na_{0.90}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂/硬碳全电池性能：(a) 充放电曲线；(b) 循环图；(c) 倍率图

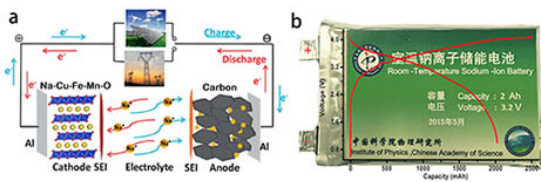


图6. 研制的O3-Na_{0.90}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂/硬碳软包钠离子电池示意图

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/87136.html>