

## 宁波材料所在高电压水系离子电池新体系研究中取得进展

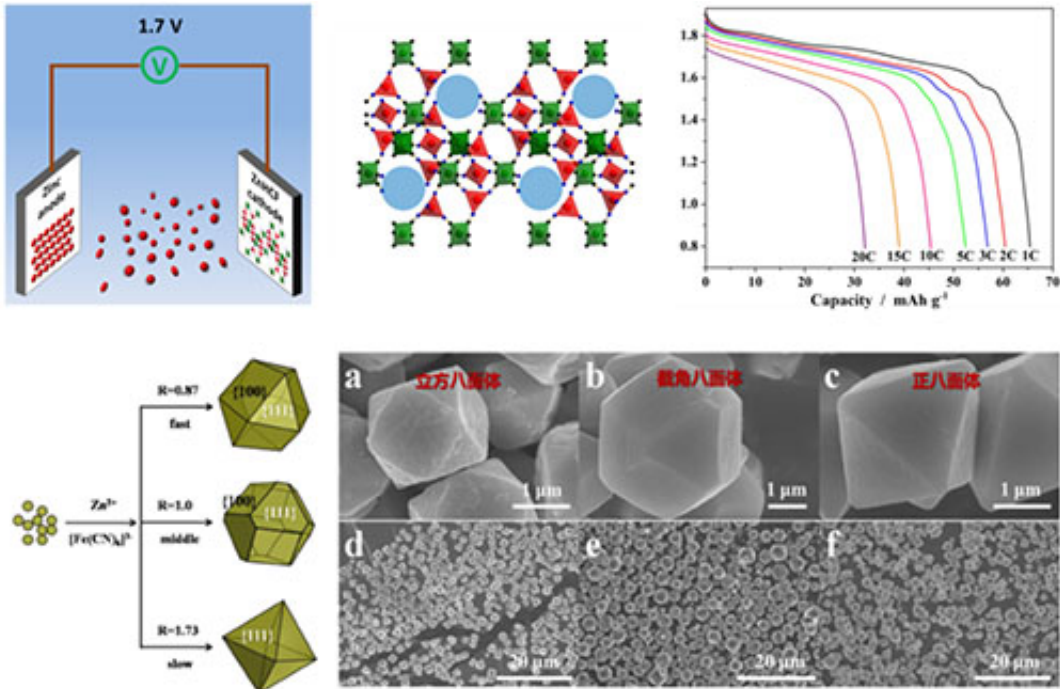


图1. 水系锌离子电池

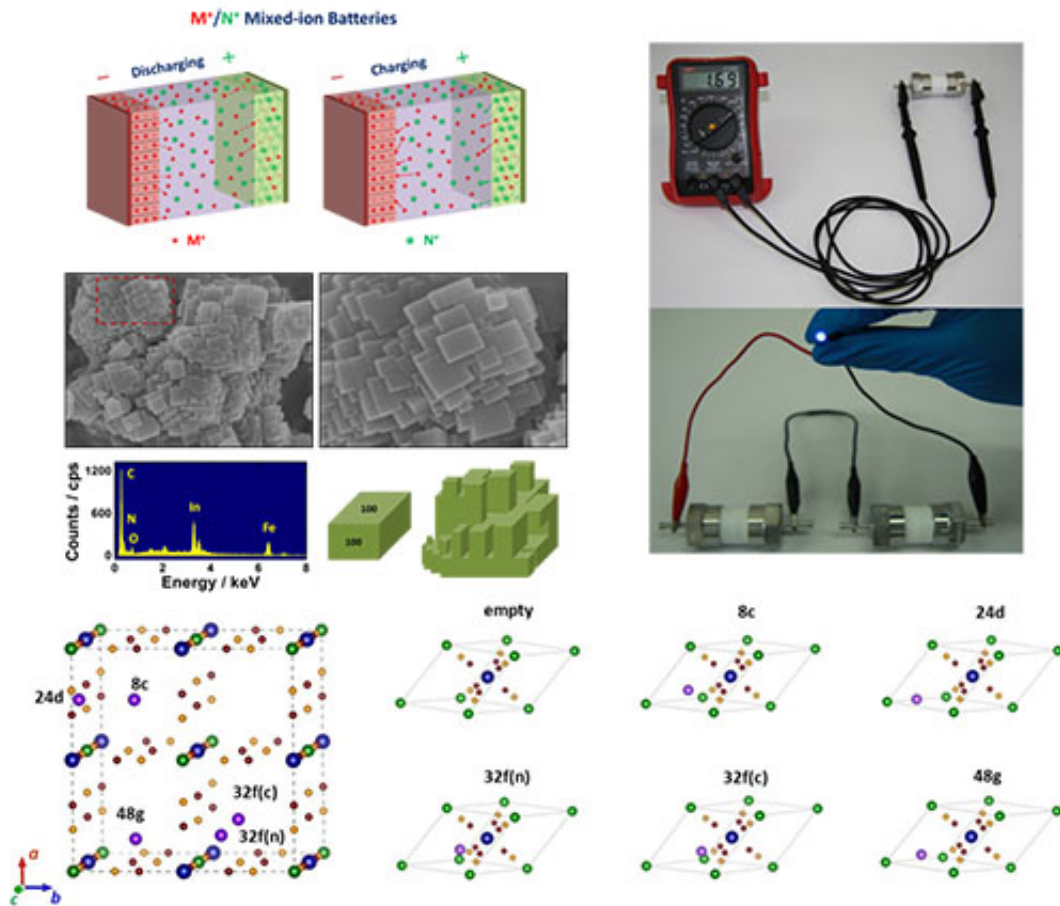


图2. 水系混合离子电池

能反复充放电、效率高和环境适应性强的二次电池是储能技术的重要研究方向。锂离子电池普遍采用有机电解质实现了3V以上的宽电化学窗口，因而比水系离子电池具有更高的能量密度。然而，有机电解质不仅有毒而且易燃，如果使用不恰当，会带来严重的安全及环境问题，制约了锂离子电池在规模储能中的应用。研究者们一直在试图用水系电解质代替有机电解质。相对而言，水系电解质环境友好和安全，且其离子电导率比有机电解质高两个数量级，有望实现电池的高功率，还避免了有机电解质所需的严格制造条件，大大降低了生产成本。因此，水系离子电池在电网级别的大规模储能领域中具有重要应用前景。

水系离子电池的工作电压相对较低（一般低于1.5V），因而能量密度难以提高，制约了水系离子电池的发展。围绕这一问题，中国科学院宁波材料技术与工程研究所刘兆平研究团队最近几年开展了新型高电压水系离子电池的探索研

$\text{TiP}_2\text{O}_7$ 和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Na}_0.22\text{MnO}_2$  (Scientific Reports 2013, 3, 1946)。该类电池工作依赖于双金属离子的迁移，不同于传统的摇椅式金属离子电池只是依赖一种金属离子工作。该概念的提出丰富了二次电池理论，为二次电池发展开辟了新方向。随后，该研究团队沿用此新概念，采用三维框架结构材料为电极正负极材料，发展了工作电压 $>1.2$  V的水系二次电池新体系 $\text{Ni}_1\text{Zn}_1\text{HCF}/\text{TiP}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ni}_1\text{Zn}_1\text{HCF}/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ，并显示出良好的应用前景 (ChemSusChem 2014, 7, 2295)。此外，该研究团队发现菱方相锌铁氰配合物 $\text{ZnHCF}$ 可作为锌离子电池的正极材料，与金属锌负极构建出工作电压为1.7V和能量密度达100 Wh/kg的水系锌离子电池 (Advanced Energy Materials 2015, 5, 1400930)。并进一步利用“晶体调控生长”的策略制备了立方、截角和正八面体三种形貌的 $\text{ZnHCF}$ 微米颗粒，揭示了其电化学性能与颗粒形貌有较大关系 (Scientific Reports 2015, 5, 18263)。该系列研究结果为发展高电压水系离子电池提供新思维。

最近，该研究团队采用新型普鲁士蓝化合物 $\text{InHCF}$ 为正极、磷酸钛钠 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和焦磷酸钛 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ 为负极、混合碱金属离

子水溶液为电解质构建出一系列高电压水系电池。其中， $\text{InHCF}/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池工作电压达1.6 V，能量密度为56 Wh/kg，功率密度超2700 W/kg。为了揭示 $\text{InHCF}$ 中水调控碱金属离子嵌入机制，陈亮和邵和助联合深入进行了理论计算与模拟，发现对于锂/钠离子，水分子可提高其嵌/脱电位并降低其嵌脱反应的动力学，对于钾离子，水分子则不参加嵌脱反应。该研究工作最近发表在Nature Communications 2016, 7, 11982，得到了审稿人的高度评价。该研究工作既对设计高比能电极材料和理解离子嵌入型电极材料的储能机制具有重要理论意义，又为建立实用型水系离子电池奠定了科学基础。

上述研究工作得到了国家自然科学基金青年项目（51404233）、中科院重点部署项目（KGZD-EW-T08-2）、浙江省自然科学基金（LY15B030004）和宁波市自然科学基金（2014A610044）的资助。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/95749.html>