



加快打造原始创新策源地，加快突破关键核心技术，努力抢占科技制高点，为把我国建设成为世界科技强国作出新的更大的贡献。

——习近平总书记在致中国科学院建院70周年贺信中作出的“两加快一努力”重要指示要求

[首页](#)[组织机构](#)[科学研究](#)[成果转化](#)[人才教育](#)[学部与院士](#)[科学普及](#)[党建与科学文化](#)[信息公开](#)[首页 > 科研进展](#)

科学家破译锰基NASICON型正极材料的电压滞后之谜

2023-08-07 来源：物理研究所

【字体：大 中 小】



语音播报



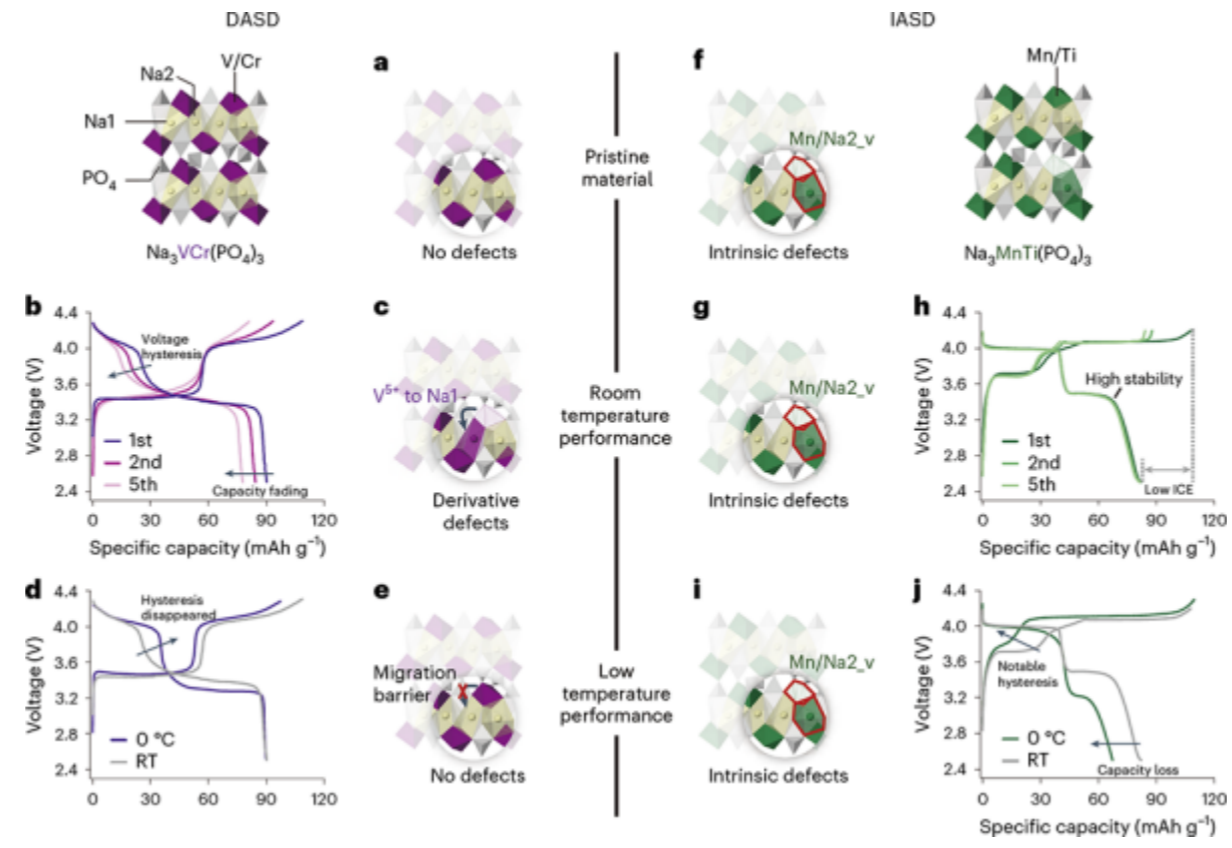
电化学储能为整合间歇性低碳能源提供了行之有效的方法。聚阴离子型钠离子电池正极材料由于好的稳定性、高的安全性和可持续性，以及钠元素的储量丰富且成本低廉，有望满足大规模储能的应用需求。作为一种经济有效的选择，2013年中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心研究员胡勇胜提出锰基NASICON型正极材料【如 $\text{Na}_3\text{MnZr}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 等】颇具潜力，并运用固相法获得了纯相。而受制于差的动力学，材料显示出有限的电化学活性。2018年，Goodenough等利用溶胶凝胶法合成 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ ，优化了其动力学，从而实现了 $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ 的可逆反应。富含锰的NASICON型化合物引起了人们对开发先进聚阴离子正极材料的关注，这是由于其丰富的储量、高的工作电位（ $\sim 3.8\text{ V}$, Vs. Na^+/Na ）、好的循环性能。然而，充电/放电曲线存在显著的电压滞后，导致低的可逆容量，阻碍其应用。尽管研究设计了较多精妙的导电网络来减少滞后现象，但电压极化仍然存在。

近日，胡勇胜和过程工程研究所研究员赵君梅合作，揭示了锰基NASICON型正极材料电压滞后的机理。研究从充放电行为的差异上入手，定义了聚阴离子材料中的两类缺陷——在烧结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）。研究通过光谱、结构表征和理论计算，在富锰NASICON型材料【 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 】中捕捉到Mn占据 Na_2 （Wyckoff位置为18e）空位（ $\text{Mn}/\text{Na}_2_{\text{v}}$ ）的IASD。进而，研究揭示了电压滞后的起因： $\text{Mn}/\text{Na}_2_{\text{v}}$ IASD阻断了 Na^+ 离子扩散通道，导致滞后的 $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ 氧化还原反应，因而出现电压极化和容量损失。

同时，该研究探索了一种实用的策略来克服这种电压滞后现象，即通过在过渡金属位点掺杂Mo来增加IASD的形成能，从而降低缺陷浓度。Mo掺杂 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 的可逆比容量在0.1C下从 $82.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $103.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，同时，在0.5C下循环600次后仍保留初始容量的78.7%（在2.5-4.2 V的电压范围内）。上述研究对于探讨更广泛的NASICON型阴极的失效机制具有重要意义，并为开发低成本和高能量密度电池提供了途径。

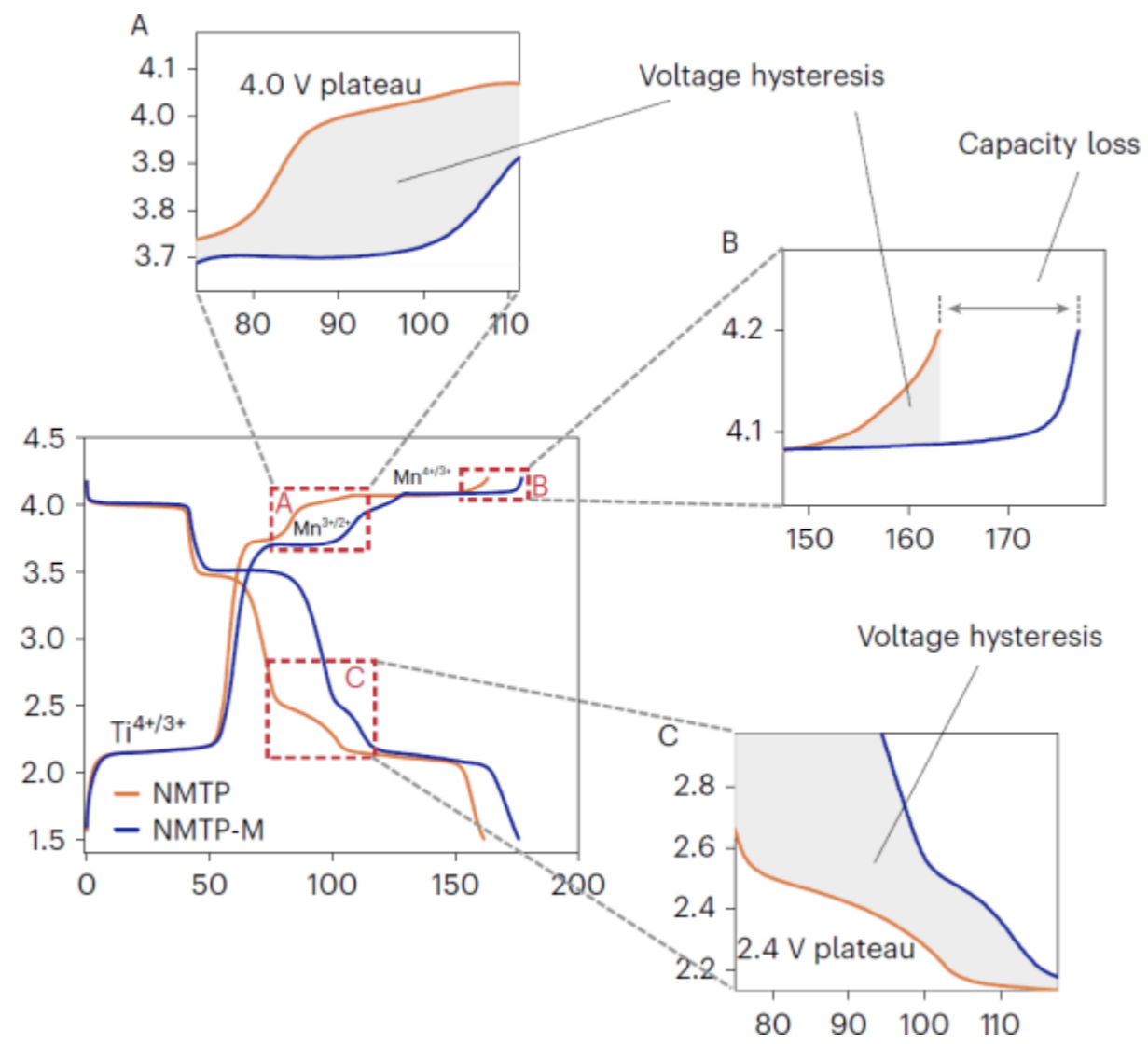
相关研究成果以*Identifying the intrinsic anti-site defect in manganese-rich NASICON-type cathodes*为题，发表在《自然-能源》（*Nature Energy*）上。研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、中国科学院青年创新促进会和北京市自然科学基金的支持。





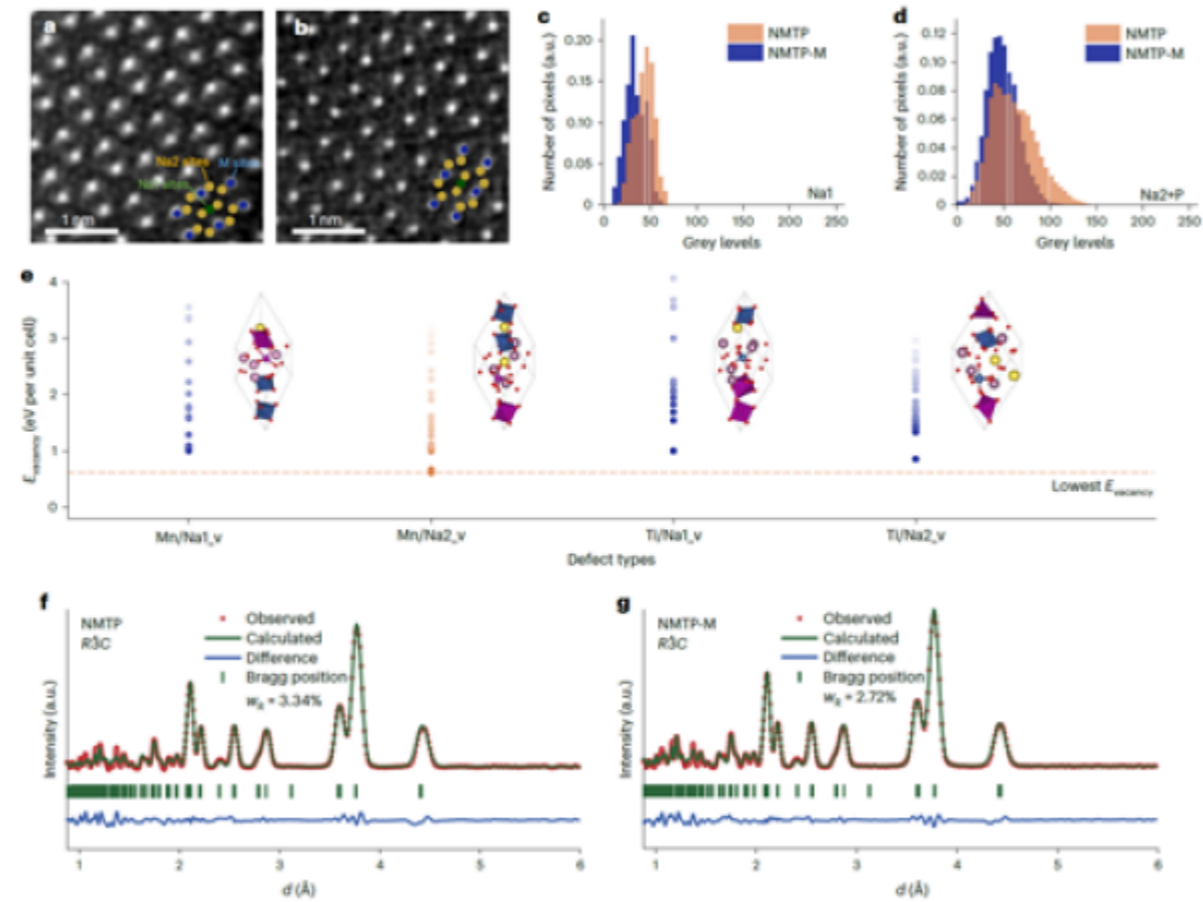
衍生反位点缺陷和本征反位点缺陷之间的差异



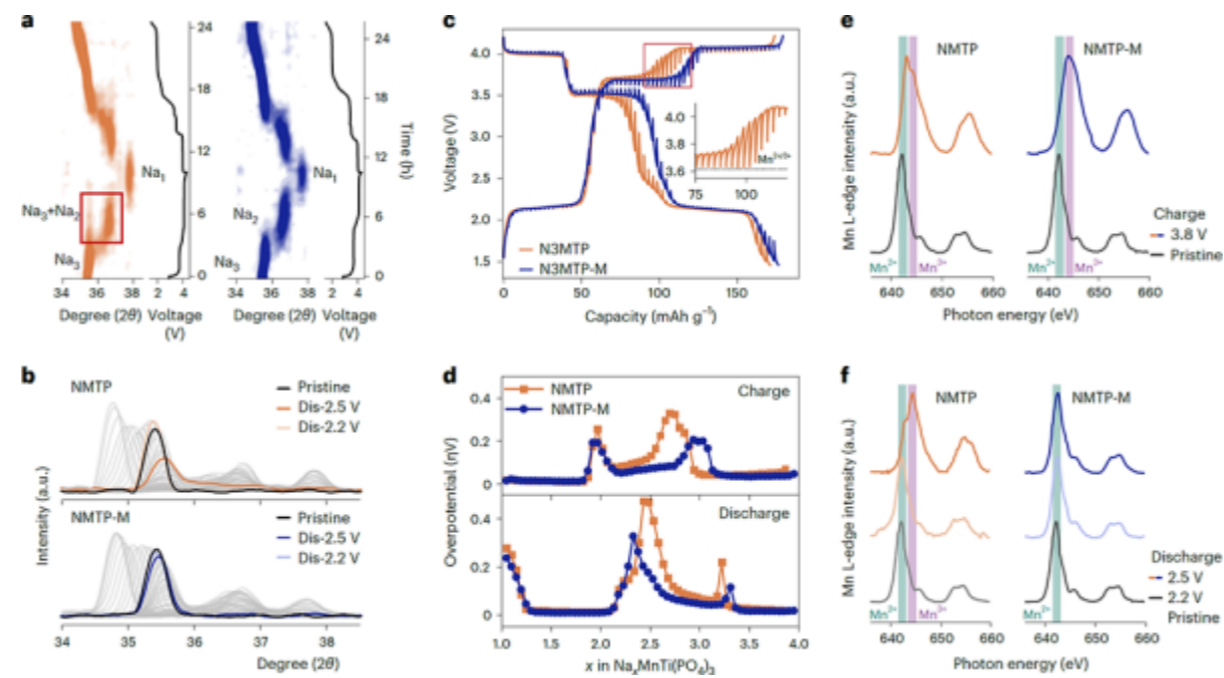


Na₃MnTi(PO₄)₃ 的电压迟滞和容量损失



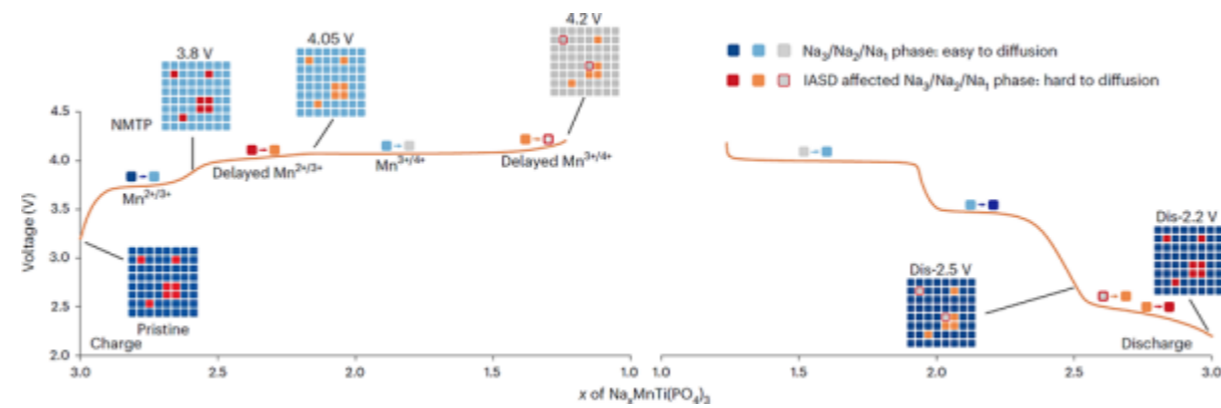


合成材料的结构表征

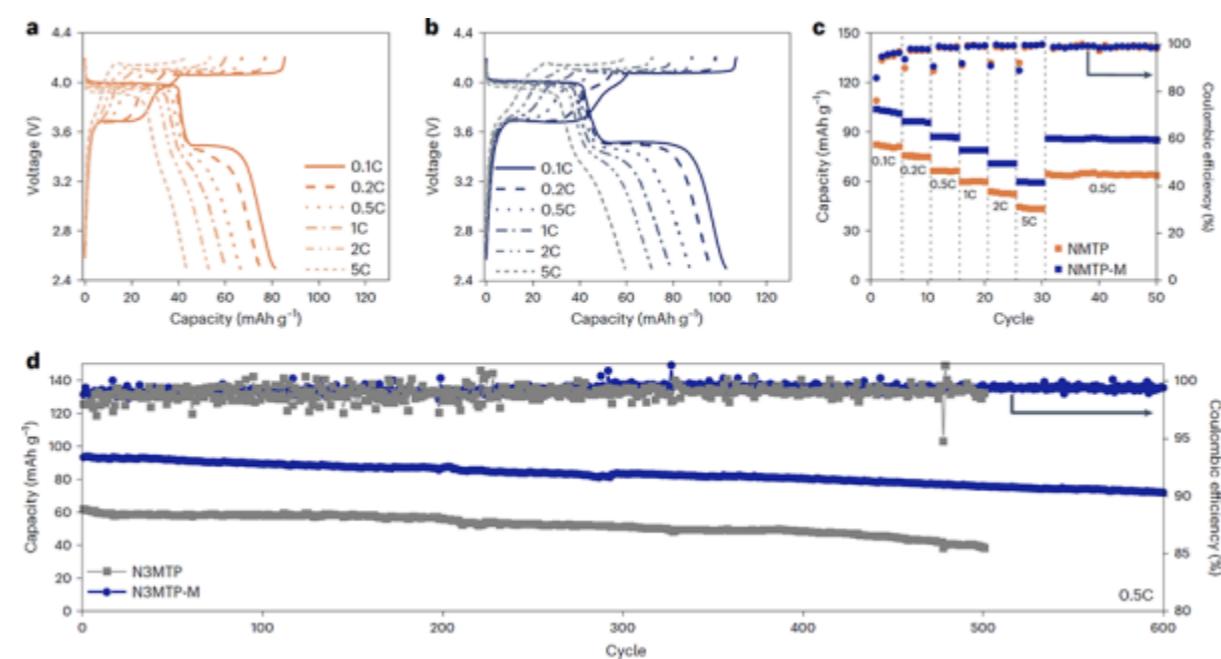


结构演化和电荷补偿的原位和非原位表征





IASD对Na⁺脱嵌的影响



NMTP-M的优异电化学性能

责任编辑：侯茜 打印 更多分享

- » 上一篇：城市环境所在废弃生物质多孔碳电容脱盐电极材料研究中取得进展
- » 下一篇：昆明植物所等揭示八倍体草莓的起源和遗传分化特征



扫一扫在手机打开当前页



© 1996 - 2023 中国科学院 版权所有 京ICP备05002857号-1 京公网安备110402500047号 网站标识码bm48000002

地址：北京市西城区三里河路52号 邮编：100864

电话：86 10 68597114（总机） 86 10 68597289（总值班室）

编辑部邮箱：casweb@cashq.ac.cn

