

物理所室温钠离子储能电池零应变负极材料研究取得进展

文章来源：物理研究所

发布时间：2013-09-09

【字号：小 中 大】

室温钠离子电池与锂离子电池具有相似的储能机制，但钠的资源丰富，原料成本低廉，对于可再生能源的大规模储能和智能电网来说室温钠离子电池表现出极大潜力。目前已经研究的钠离子电池的负极材料主要有碳类材料、过渡金属氧化物、合金类材料以及磷酸盐（参见综述文章H. L. Pan, Y.-S. Hu, L. Q. Chen, *Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage, Energy & Environ. Sci.* 2013, 6, 2338-2360）。无定形硬碳是目前报道的综合性能最好的材料，但是其储钠电位接近0V，容易造成金属钠沉积，带来安全隐患。而在氧化物材料中 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 虽然容量比较高但是其储钠电位比较低，首周效率低，且循环不稳定； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为钠离子电池负极材料，材料中仍然含有大量的锂。

最近，中科院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）的清洁能源重点实验室固体离子学研究组博士生王跃生、胡勇胜研究员等在对尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 嵌钠机理的认识基础上，设计了一种新型钠离子电池具有层状结构的零应变负极材料 $\text{P2-Na}_{0.66}[\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}]\text{O}_2$ ，肖睿娟副研究员通过第一性原理计算预测该材料能够稳定存在并且发现钠在嵌入脱出过程中体积形变只有0.21%，而且锂的引入有助于钠离子的传输，进一步降低了钠离子扩散活化能（如图1和图2所示）。

实验结果分析表明，该材料为P2层状氧化物，空间群为P63/mmc，Li\Ti占过渡金属位，钠占碱金属层间的两个位置（2b，2d），与上下氧形成三棱柱结构；材料的颗粒尺寸在10-15微米之间（如图3所示）；图4a可以看出该材料在C/10倍率下显示116 mAh/g左右的可逆容量，对应0.34个Na的嵌入和脱出，200周循环后容量保持率为88%；平均储钠电压为0.75V，远高于金属钠的沉积电位；充放电曲线为斜坡状，可能为单相反应，与常见层状P2相氧化物多相反应机制不同；同时该材料在2C的倍率下循环1200周后容量保持率为75%（图4c），显示极其稳定的循环性能；当该负极材料与磷酸铁钠/碳复合正极组装成全电池时，其平均工作电压为2.5V，显示较好的循环和倍率性能（图4d）。该材料室温下 Na^+ 离子表观扩散系数约为 $1 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ，与计算结果符合比较好，并和 Li^+ 离子嵌入石墨的扩散系数相当（图8）。

与美国Brookhaven国家实验室杨晓青研究员和禹习谦博士等合作，采用同步辐射原位XRD技术对嵌/脱过程中材料结构的演化进行了深入研究。与传统P2层状材料在嵌/脱钠反应过程中出现多个相变的反应机理不同，研究人员发现锂掺杂过渡金属层的P2层状材料在嵌/脱钠过程中表现出近似单相行为（图5为充放电过程中的原位XRD图谱）。对材料放电态（完全嵌钠状态）的结构进行精确确定，进一步证明材料仍然保持P2层状结构，嵌钠前后体积变化仅为0.77%（见表1），近似零应变，这也说明了该材料为什么显示了极其稳定的循环性能。为了避免电化学非原位测试制备过程中样品可能暴露空气从而导致 Ti^{3+} 氧化，同时也采用化学钠化原位XRD技术，结果同样表明钠在嵌入过程中材料保持P2层状结构，这为钠的嵌入\脱出材料结构的变化提供了有力的证据，具体结果如图6和7所示。

相关研究结果发表在近期*Nature Communications* (4, 2365, doi: 10.1038/ncomms3365 2013) 上。

上述工作得到了科技部储能材料研究创新团队、科学院知识创新工程能源项目群方向性项目、科学院“百人计划”和国家自然科学基金委的大力支持。

[文章链接](#)

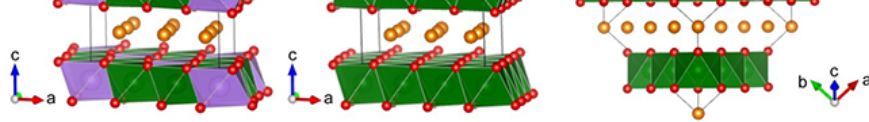


图1 计算模型：(a) $P2-Na[Li_{0.33}Ti_{0.67}]O_2$ ，(b) $P2-NaTiO_2$ ，(c) $O3-NaTiO_2$ 。橙色、紫色、绿色和红色分别代表钠、锂、钛和氧

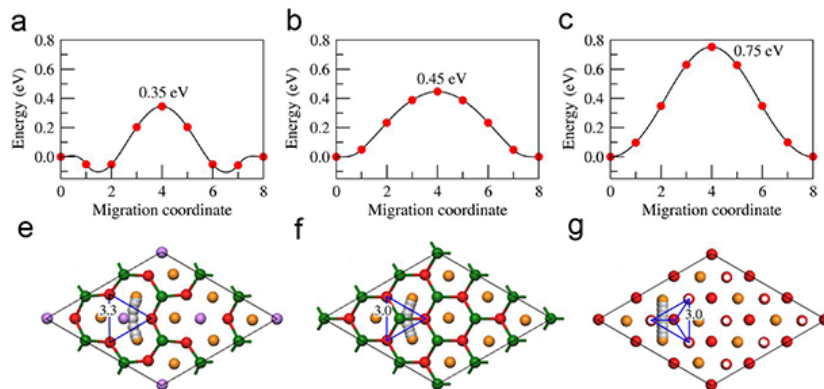


图2 Na^+ 离子扩散活化能和扩散路径：(a, e) $P2-Na[Li_{0.33}Ti_{0.67}]O_2$ ，(b, f) $P2-NaTiO_2$ ，(c, g) $O3-NaTiO_2$

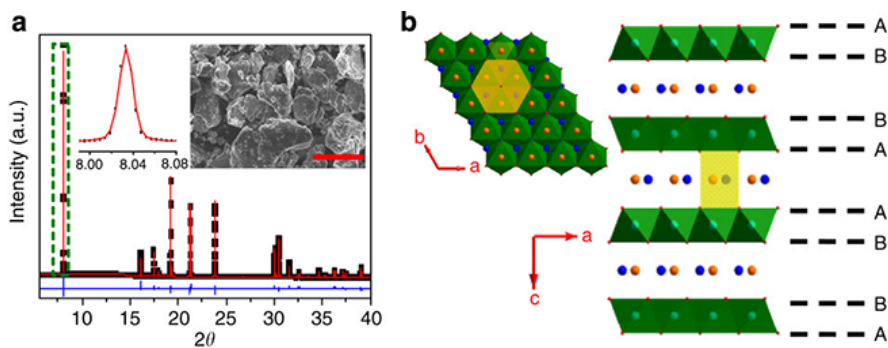


图3 $P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O_2$ 材料的形貌及结构图：(a) XRD图谱及形貌，(b) 样品的结构图

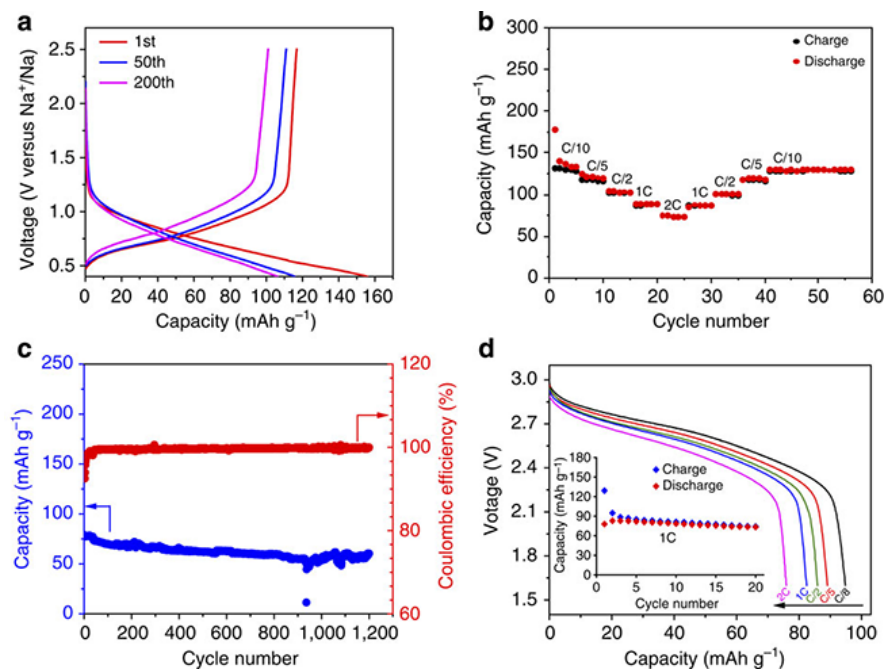


图4 $P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O_2$ 材料的电化学性能：(a) C/10倍率下循环200周的充放电曲线，(b) 倍率性能，(c) 2C倍率下的长循环性能，(d) $Na_3V_2(PO_4)_3/C//Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O_2$ 全电池电化学性能

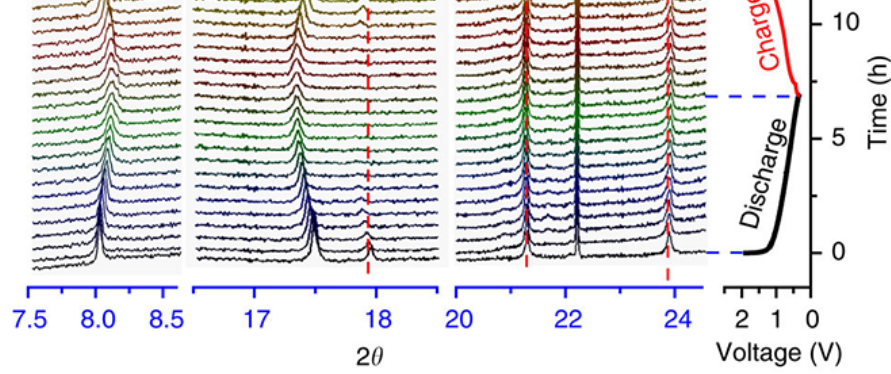


图5 电化学嵌/脱钠过程中P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂材料的结构变化：同步辐射原位XRD图谱

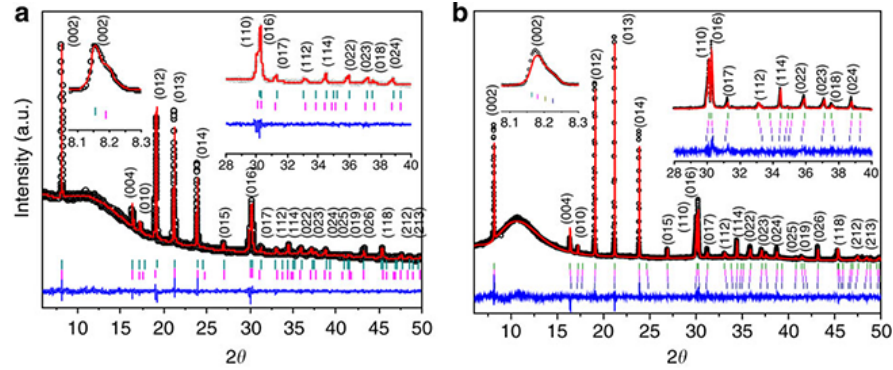


图6 P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂材料放电到0.4 V非原位XRD图谱精修 (a) 和化学钠化XRD图谱精修 (b)

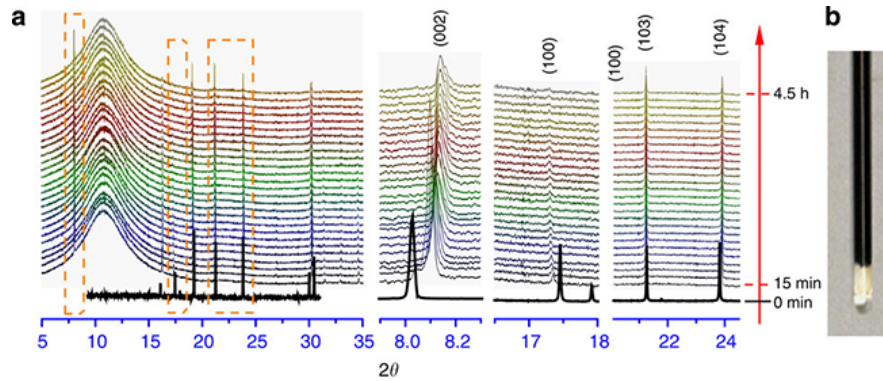


图7. 化学钠化过程中P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂材料的结构变化：同步辐射原位XRD图谱

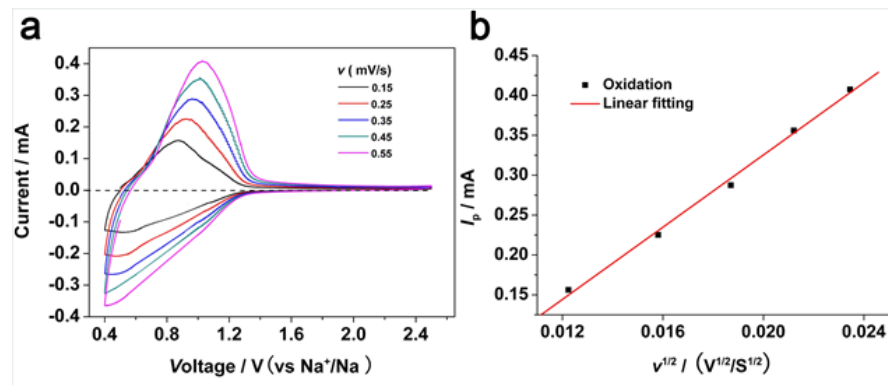


图8 Na⁺离子表观扩散系数测量：(a) 不同扫描速度的CV曲线，(b) 氧化峰电流与扫描速度 ($v^{1/2}$) 的关系

Table 1 Structural parameters.									
Na _x [Li _{0.22} Ti _{0.78}]O ₂	a = b (Å)			c (Å)			V (Å ³)		
	Exp. phase1	Exp. phase2	Cal.	Exp. phase1	Exp. phase2	Cal.	Exp. phase1	Exp. phase2	Cal.
x = 0.66	2.9643 (1)		2.99	11.1351 (4)		11.16	84.74		86.52
x = 1	2.9932 (0)	3.0066 (1)	3.03	10.9538 (3)	10.9087 (5)	10.93	84.99	85.4	86.70
Change	0.97%	1.43%	1.33%	1.63%	2.03%	2.06%	0.30%	0.77%	0.21%

Cal., calculation; DFT, density functional theory; Exp., experiment.
Structural parameters for P2-type Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂ and Na[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂ obtained from experiments and DFT calculations.

表1 P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂材料嵌钠前后的体积变化

打印本页

关闭本页