

创新 务实 多元

科研动态

现在位置: 首页 > 新闻动态 > 科研动态

上海硅酸盐所等提出电弧放...
上海硅酸盐所在“纳米催化...
上海硅酸盐所提出锂硫电池...
上海人工晶体研发与转化功...
上海硅酸盐所结构中心党支...
上海硅酸盐所在水分解电催...
上海硅酸盐所在柔性有机/...
上海硅酸盐所在新型铁电陶...
上海硅酸盐所荣获2019年度...
上海硅酸盐所召开“海洋无...
上海硅酸盐所多名学者入选...
上海硅酸盐所在高活性析氢...
上海硅酸盐所在锂氧电池...
上海硅酸盐所研制的多项关...
上海硅酸盐所研制的“纳米...

上海硅酸盐所在“计算电化学”设计电池材料领域取得系列进展

发布时间: 2020-07-17 13:17 | 【小中大】 【打印】 【关闭】

中国科学院上海硅酸盐研究所刘建军研究员带领的科研团队多年来聚焦“计算电化学”设计电化学储能材料研究领域,形成计算局域结构(表/界面结构、配位结构)电荷转移能力表征电化学活性的特色方向,结合“材料基因”的理念设计高性能电化学储能材料。近日,该科研团队在“计算电化学”设计锂氧电池正极材料和金属有机电极材料领域取得系列进展。

一、能带排列(Band-alignment)策略降低锂氧电池过电位

尽管经过多年研究取得了一定进展,然而高的过电位问题仍然是限制锂氧电池实际应用的重要瓶颈,不同研究工作从提高反应动力学速率与电荷转移、抑制副反应等多角度探索,但效果欠佳,归根结底是过电位本征机制还不明确。刘建军研究员带领的科研团队与中国科学院大学刘向峰教授、南方科技大学张文清教授团队合作,全面研究锂氧电池中 Li^+/O_2 的化学脱附和电荷转移动力学对充电电位的关系规律,发现电极材料与 Li_2O_2 界面电荷转移决定性地造成高过电位,提出能带排列方法设计电极材料的新策略,计算预测 Li_2O_2 在6种正极材料上的过电位与实验测量值取得较好一致性,证明界面电荷转移的重要作用。进一步基于能带排列方法开展高通量计算,筛选出17种充电电压 $<3.7\text{ V}$ 的高活性正极材料,针对3种实验证实的高活性正极材料(IrO_2 , RuO_2 , TiC),理论预测的充电电位与实验观测值误差在 0.25 V 以下,并预测了潜在的具有低充电过电位($<0.5\text{ V}$)的正极材料 MnN 和 Cr_2O_3 。

该工作指出固-固相界面电化学反应中,界面电荷转移过程是影响能量转化效率的关键因素,提出的能带排列策略可以进一步推广到其他固-固相界面电化电池,如 Li-CO_2 电池、 Li-S 电池等。研究成果发表在*Energy Environ Sci*杂志上,第一作者是上海硅酸盐所王有伟助理研究员。

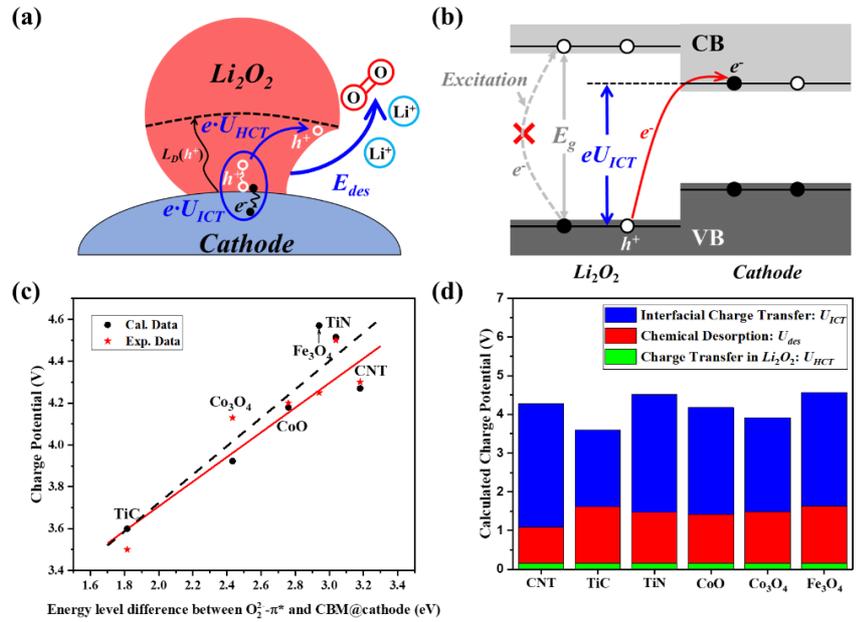
文章信息: *Energy Environ. Sci.* 2020, DOI: 10.1039/D0EE01551B

二、高能量密度的金属有机电极材料

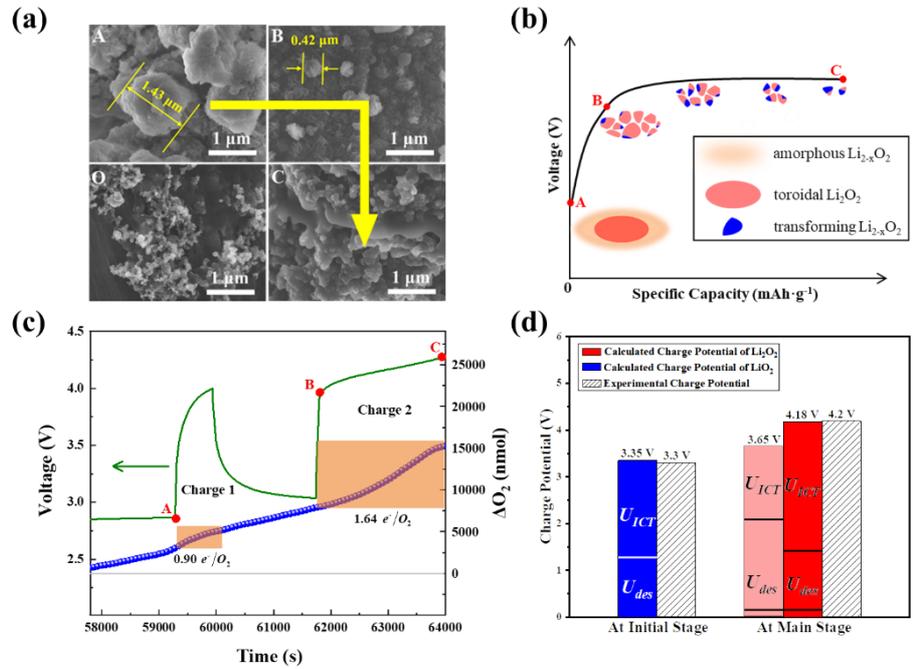
金属有机电极材料具有原料丰富、结构柔性、易于降解、环境友好等优势,然而电化学活性仅仅局限在金属阳离子位点造成能量密度低的问题,实现金属阳离子与有机结构协同电化至至关重要。刘建军研究员带领科研团队通过利用金属有机材料中 TM-X ($\text{X}=\text{O}, \text{F}, \text{S}\cdots$)的强共价杂化作用,以及有机官能团 $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{O}$ 的高还原势,设计了一类具有“阴-阳离子协同电化”特征的“多级化学键和多活性位点”的高能量密度金属有机电极材料 $[\text{Cu}_2(\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4(\text{EtO})_2]$, 8电子转移过程取得了 697 Wh/kg 的能量密度,高于当前已报道的具有最高能量密度 680 Wh/kg 的 CuTCDQ 。 $[\text{Cu}_2(\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4(\text{EtO})_2]$ 中 Cu-O 的强共价杂化造成 Cu-O 阴阳离子协同电化,提高了材料的放电电压($3.66\sim 2.08\text{ V}$),同时,官能团 $-\text{NO}_2$ 与 Li^+ 的嵌入反应电压高于析出反应 Cu^{x+} ($0 < x < 1$) $\rightarrow \text{Cu}^{0+}$ 而优先提供活性位点,因此具有高比容量(243 mA h g^{-1})优势。研究成果发表在*ACS Energy Lett*上,第一作者是2019级博士研究生赵晓琳。

文章信息: *ACS Energy Lett.* 2020, 5, 477-485, DOI: 10.1021/acsenergylett.9b02630

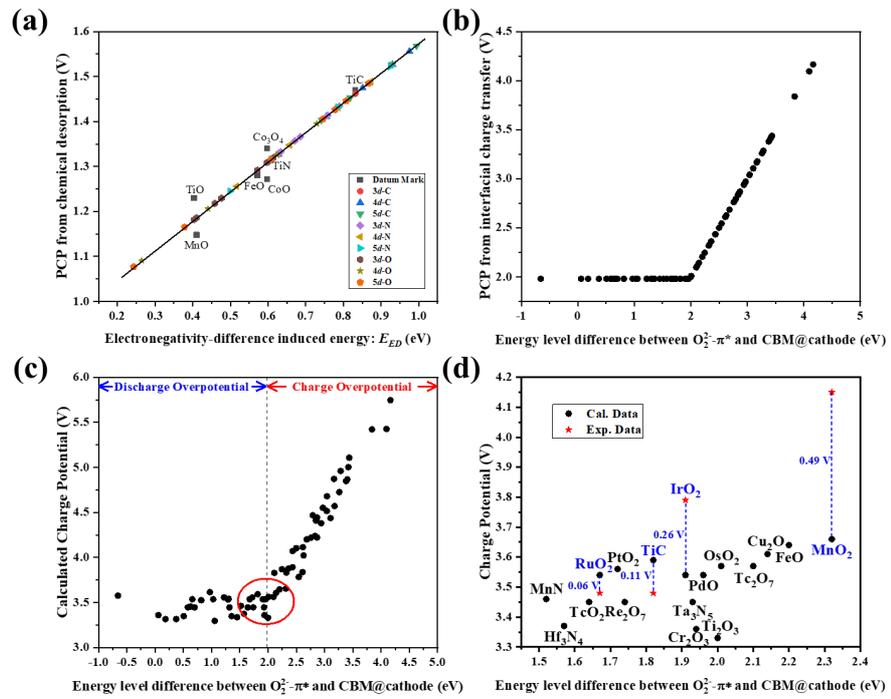
以上研究成果得到了国家自然科学基金面上项目、上海市科委国际合作、上海市“扬帆计划”等项目资助。



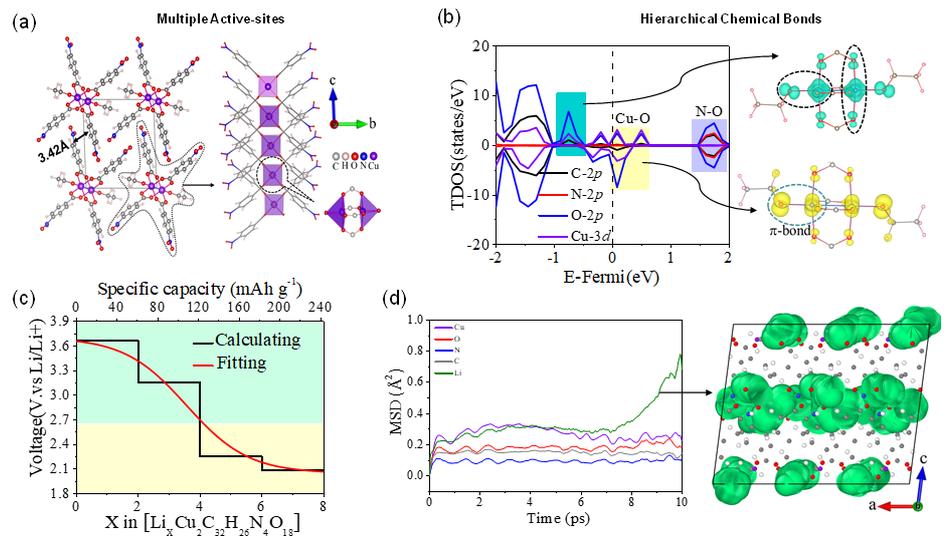
(a) Li_2O_2 分解过程，包括化学脱附 ($e \cdot U_{des}$) 和在 Li_2O_2 内部的电荷传输 ($e \cdot U_{HCT}$) 以及在 Li_2O_2 @正极界面的电荷转移 ($e \cdot U_{ICT}$)；(b) 能带排列 (Li_2O_2 中 $\text{O}_2^{2-} \pi^*$ 能级与正极导带底能级的匹配关系) 策略示意图；(c) 充电电位计算值和实验值对比图；(d) 化学脱附过程、电荷转移过程对充电电位的贡献占比。



(a) 完全放电 (A)、充电至4 V时 (B)、完全充电 (C) 的 Li_2O_2 @CoO和纯CoO正极 (O) 的SEM图像；(b) Li_2O_2 @CoO的形貌变化示意图；(c) 在充电电压低于4 V和高于4 V且中止0.5 h的情况下， Li_2O_2 @CoO的DEMS、电压曲线；(d) LiO_2 和 Li_2O_2 分解的充电电位计算值与实验值的对比图。



高通量计算筛选高活性正极材料。(a) 化学脱附过程对充电电位贡献关系；(b) 界面电荷转移势垒对充电电位贡献关系；(c) 能带排列粗略对充电电位的规律；(d) 筛选的充电电位 < 3.7 V 的高活性正极材料，并将其与 TiC、MnO₂、RuO₂ 和 IrO₂ 实验获得数据对比。



[Cu₂(p-O₂NC₆H₄CO₂)₄(EtO)₂] 的 (a) 晶体结构和 (b) 多级化学键的电子结构 (c) 电压曲线和理论比容量 和 (d) 锂离子迁移路径以及 MSD 的动力学计算。