

上海光源用户在室温钠离子储能电池材料研究中获进展

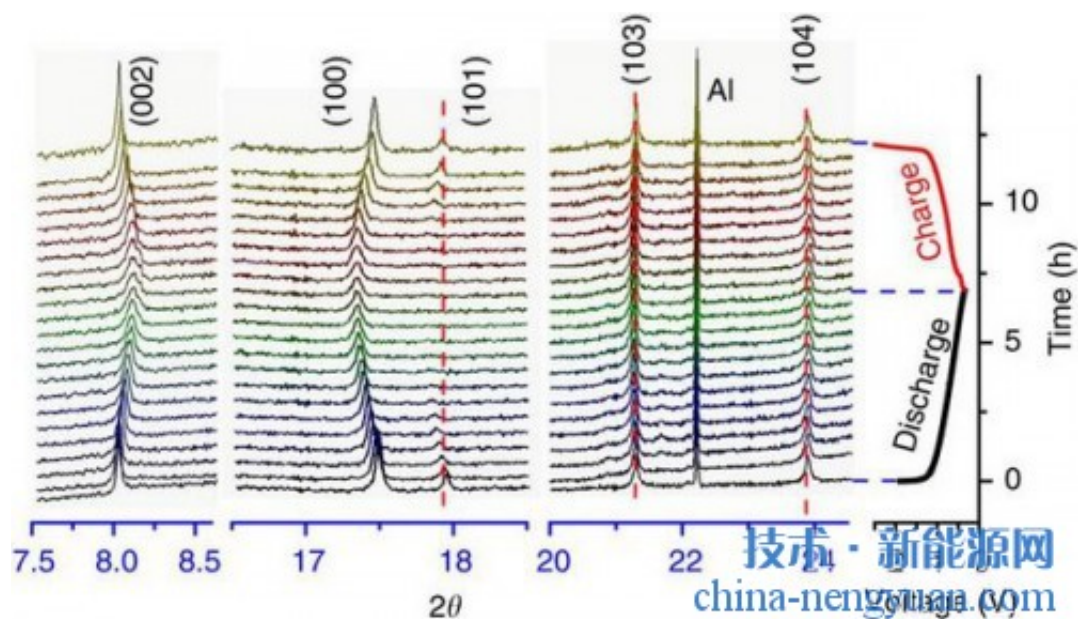


图1 电化学嵌/脱钠过程中P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂材料的结构变化：同步辐射原位XRD图谱

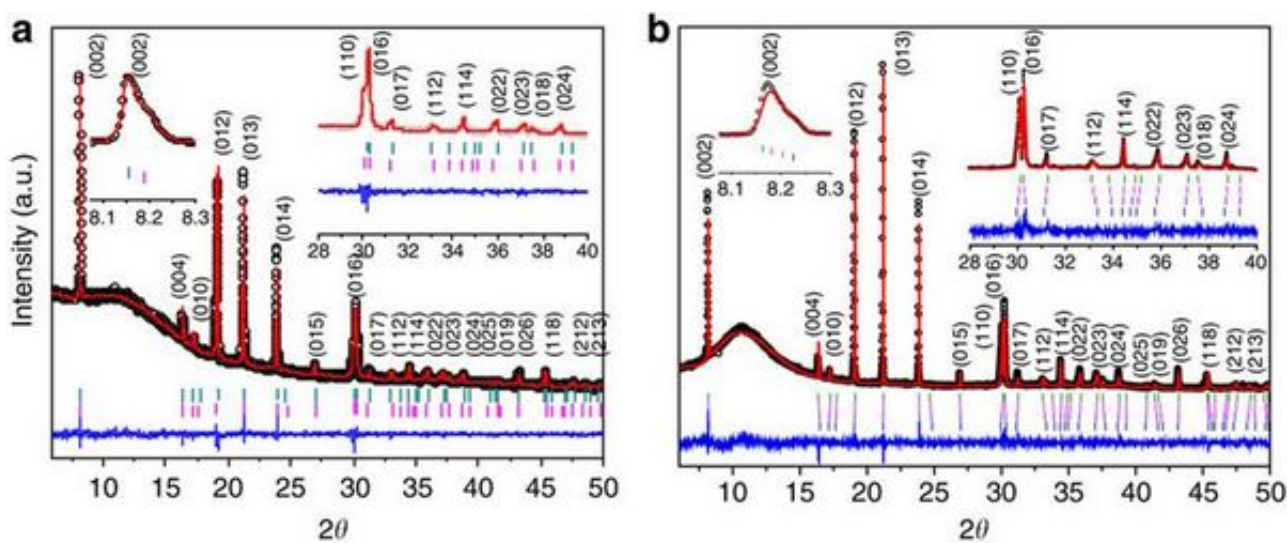


图2 P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂材料放电到0.4 V非原位XRD图谱精修 (a) 和化学钠化XRD图谱精修 (b)

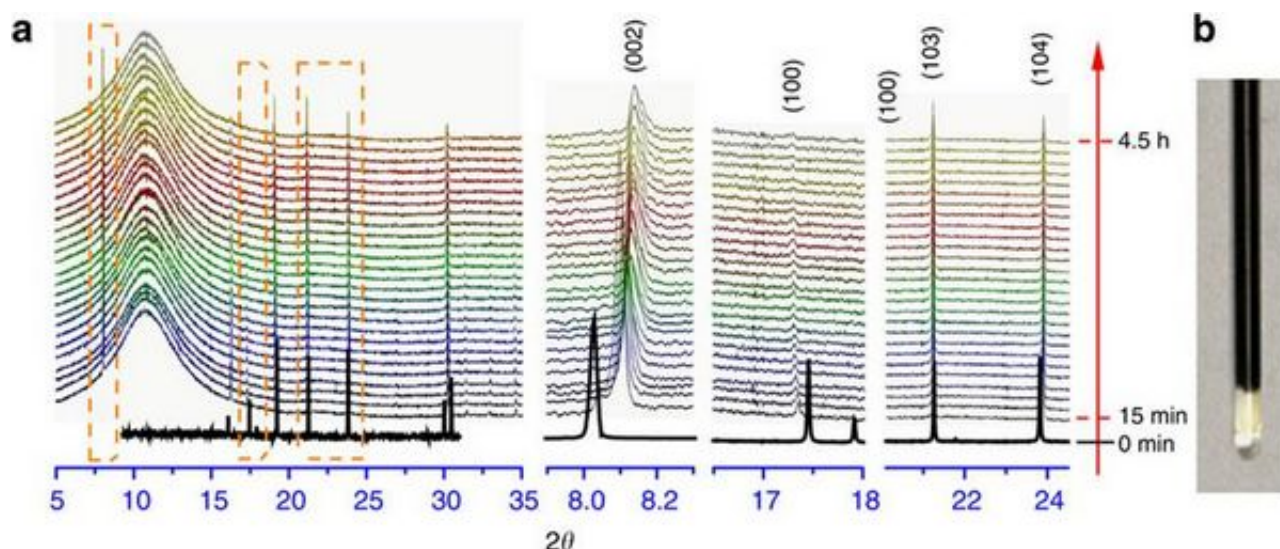


图3. 化学钠化过程中P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂材料的结构变化: 同步辐射原位XRD图谱

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, 在可再生能源的大规模储能和智能电网建设方面室温钠离子电池表现出了极大潜力。

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。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Na₂Ti₃O₇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; Li₄Ti₅O₁₂作为钠离子电池负极材料, 材料中仍然含有大量的锂。

最近, 中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室(筹)的清洁能源实验室李泓课题组等在对尖晶石结构的Li₄Ti₅O₁₂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P2-Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂, 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。

课题组合成了该材料并测试了电化学性能。结构分析表明, 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, 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。

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; 同时在2C的倍率下循环1200周后容量保持率为75%, 显示极其稳定的循环性能; 当该负极材料与磷酸钒钠/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。该材料室温下Na⁺离子表观扩散系数约为1 × 10⁻¹⁰ cm²/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。

研究人员利用上海光源BL14B线站原位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, 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1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%, 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Ti³⁺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2和3所示。相关研究结果发表在近期Nature Communications(4, 2365, doi: 10.1038/ncomms3365 (2013))上。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/52654.html>