水系锌离子电池正极材料研究新进展

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/15956.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

水系锌离子电池正极材料研究新进展。由于安全以及价格方面的优势，水系锌离子电池（ZIBs）被普遍认为是锂离子电池在大规模储能设备领域的替代品。然而，由于缺乏高性能的正极材料，ZIBs的广泛应用受到了严重的影响。水系ZIBs正极材料的研发可参考成熟的锂离子体系。在锂离子电池体系中，三种储能机理被广泛研究，即嵌入，转化，合金化。相比之下，水系ZIBs体系中仅有Zn2+或H+/Zn2+嵌入/脱出机制被广泛报道，这极大地限制了正极材料的可选范围。

近日，澳大利亚阿德莱德大学的乔世璋教授团队以CuI正极材料为例深入了研究了其在水系ZIBs的储能机制以及锌离子的扩散路径。通过原位和非原位表征表明锌离子并未嵌入该正极材料，而是直接通过Cu+与Cu0的转化反应完成锌离子的存储。该研究扩宽了目前水系ZIBs的正极选择范围，为发展下一代高性能的ZIBs奠定基础。

2021年9月22日，该研究以Studying conversion mechanism to broaden cathode options in aqueous Zn-ion batteries为题，发表在Angew. Chem. Int. Ed.上。

为了验证CuI电极在水系ZIBs的适用性，作者首先在三电极体系中采集了CuI的CV曲线，CuI电极在-0.4 V左右对Ag/AgCl有明显的还原峰，明显高于-1.0 V的锌氧化还原电对，说明了其在水系ZIBs中的实用性。随后作者组装了Zn/CuI电池，充放电结果表明其在~0.6 V左右，CuI正极表现出良好的放电平台，这与CV结果一致。然而，该电极的容量较低，且库伦效率比较低（约为45%）。因此很难断定该CuI电极发生了Zn2+的插入反应还是转化反应。

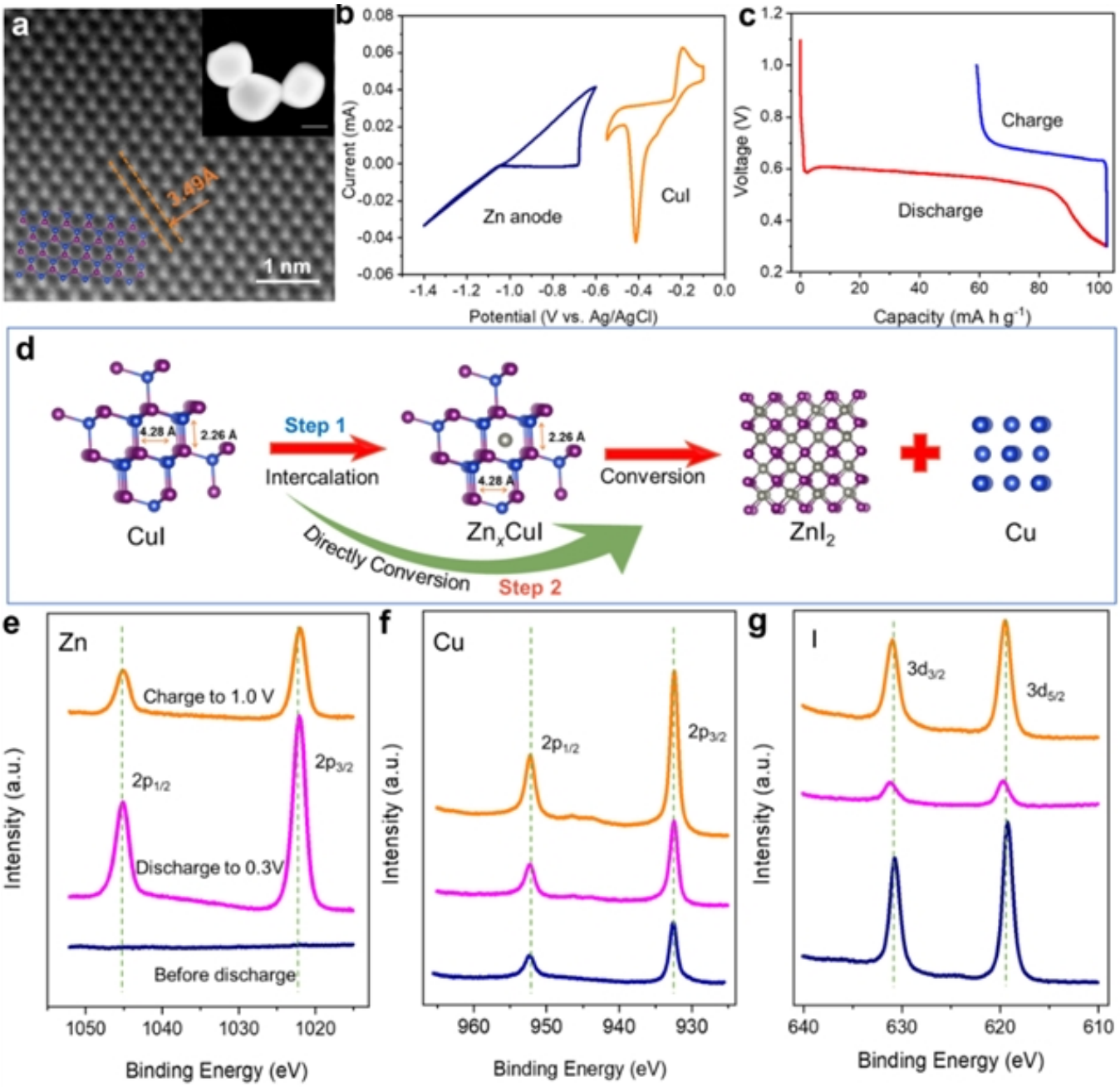


图1

为了测试CuI电极的Zn2+存储机制，作者进行一系列的原位和非原位测试。原位XRD表明放电前，电极显示出位于11.4°和21.6°的峰，对应于CuI的(111)和(220)面。(111)峰强度在放电时逐渐减弱，说明CuI量减少。值得注意的是该电极没有发生峰移，说明CuI的晶体结构没有改变。这也表明Zn2+或H+没有插入到CuI晶格中。在放电时，在~19.0°和21.9°出现新的铜金属的(111)和(200)，这是在没有Zn2+插入的情况下，CuI直接转化为Cu金属的直接证据。

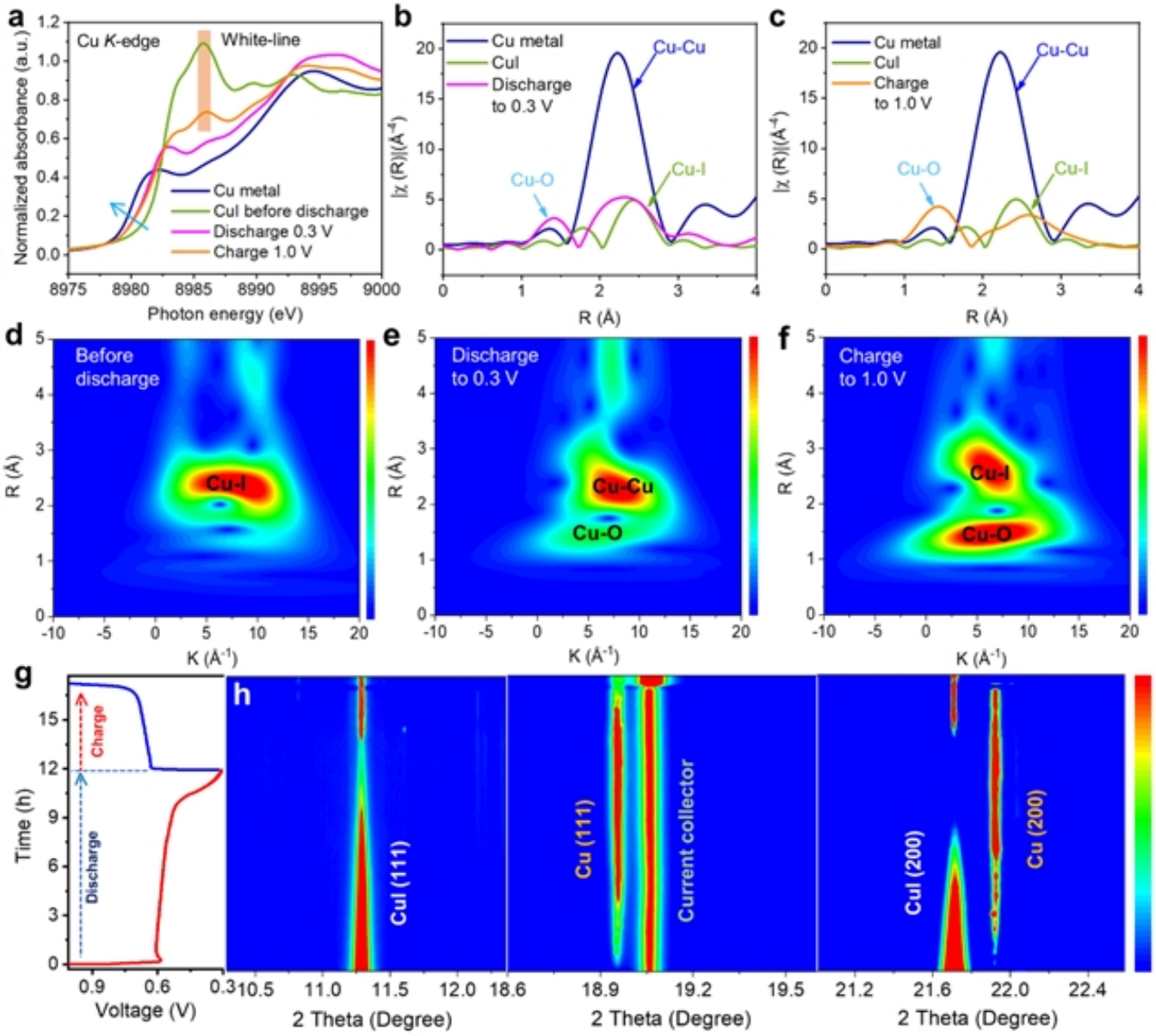


图2

除了实验表征之外，作者还开展一系列的了理论模拟，根据Zn2+在插入CuI结构过程中的路径，DFT计算收集了相应的能垒。Zn2+的嵌入存在~1.9 eV的高能势垒，这主要是由于Zn2+具有高的电荷密度，这也为Zn2+嵌入带来巨大的挑战。此外，研究人员还模拟了Zn2+在CuI晶格中迁移的能垒。结果显示Zn2+在CuI晶体电池中的迁移能垒为~0.9
eV，远高于Li+在常用的锂离子正极候选者中的迁移能垒（一般< 0.5 eV）。这是因为与单价Li+相比，二价的Zn2+具有更高的电荷密度，这使得Zn2+与周围晶格的库仑相互作用更大，从而延缓了其扩散过程。

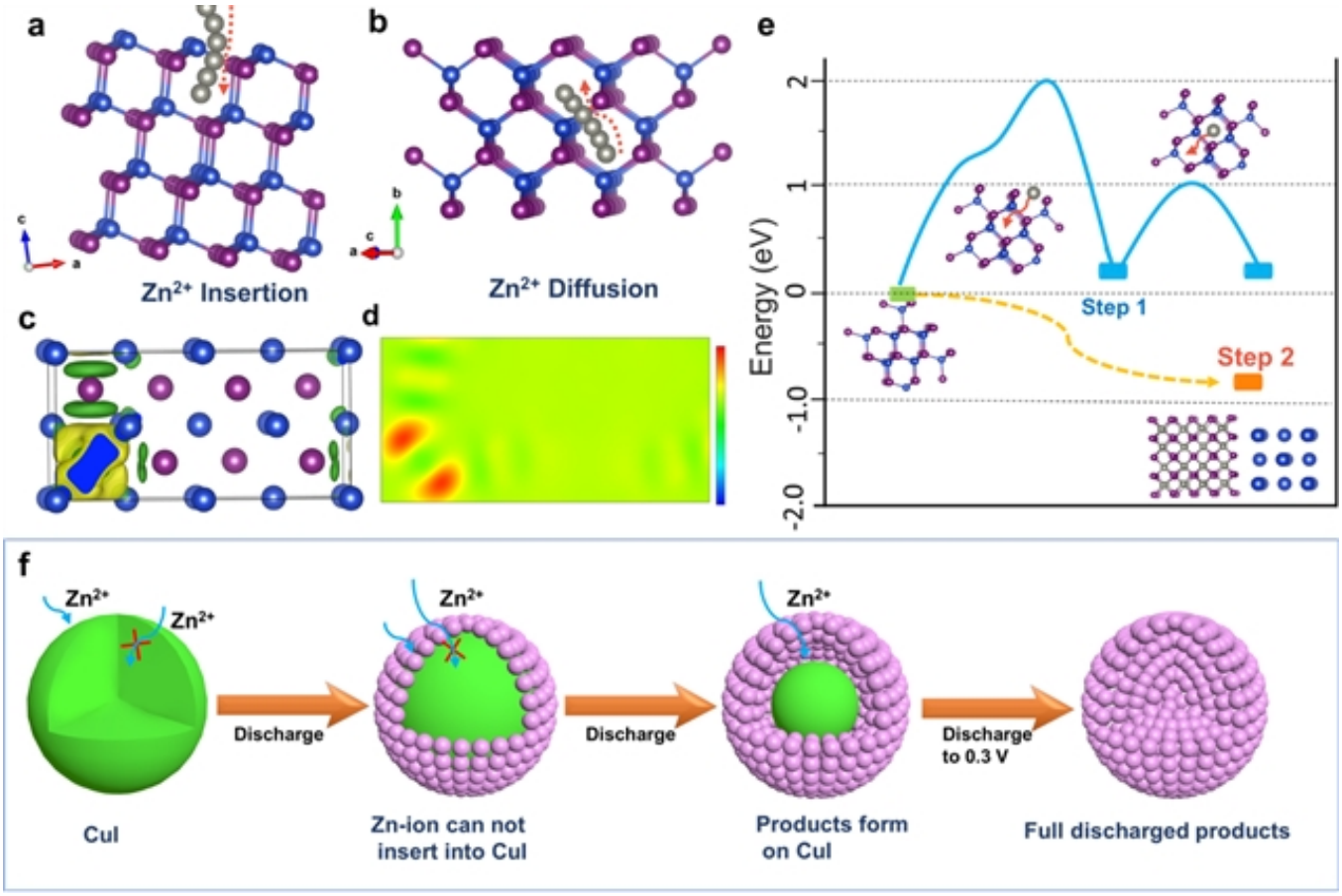


图3

虽然CuI适用于工作机制研究，但不适用于水系锌离子电池。首先，其理论比容量仅为139.1 mA h g-1，远低于常用的MnO2和V2O5。其次，放电产物部分溶于水系电解质，这大大限制了CuI的寿命。基于CuI的反应机理，其他高容量Cu基材料可以发展为高级阴极，包括含有VI和V族元素的Cu+基其他材料，如Cu2S、Cu2O、Cu3N、Cu3P，以及Cu2+基材料（CuS、CuO、CuF2）。在本工作中，作者主要探究了Cu+基材料（Cu2S和Cu2O），其中Cu3N和Cu3P在水基电解质中不稳定，虽然它们的理论比容量高（392.7和362.7 mA h
g-1），但它们并不能作为水系电池的电极材料。

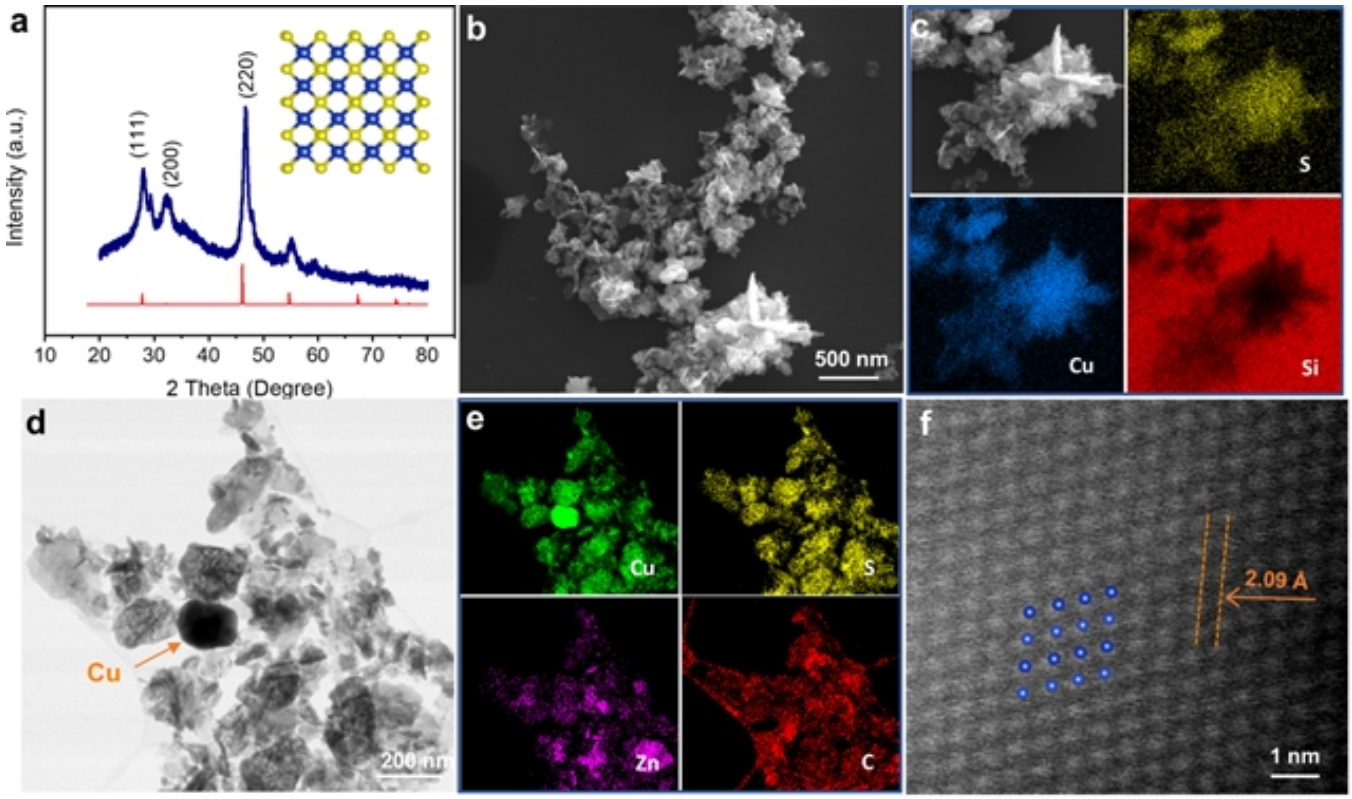


图4

因此作者主要探究了Cu2S和Cu2O。基于Cu+与Cu0的转化反应，Cu2O正极在水系ZIBs中展现出显著的放电平台（~0.9 V，高于常规的钒基正极材料）和高的放电比容量292.6 mA h g－1（高于常规的锰基正极材料）。多种非原位表征证实在放电过程中Cu2O逐渐转化成Cu0和ZnO，在随后的充电过程中，又逐渐转化为Cu2O，表明该转化反应的可逆性。同时，理论计算表明锌离子在Cu2O正极材料中的插入和迁移需要较高的能垒，这严重阻碍了锌离子的嵌入。

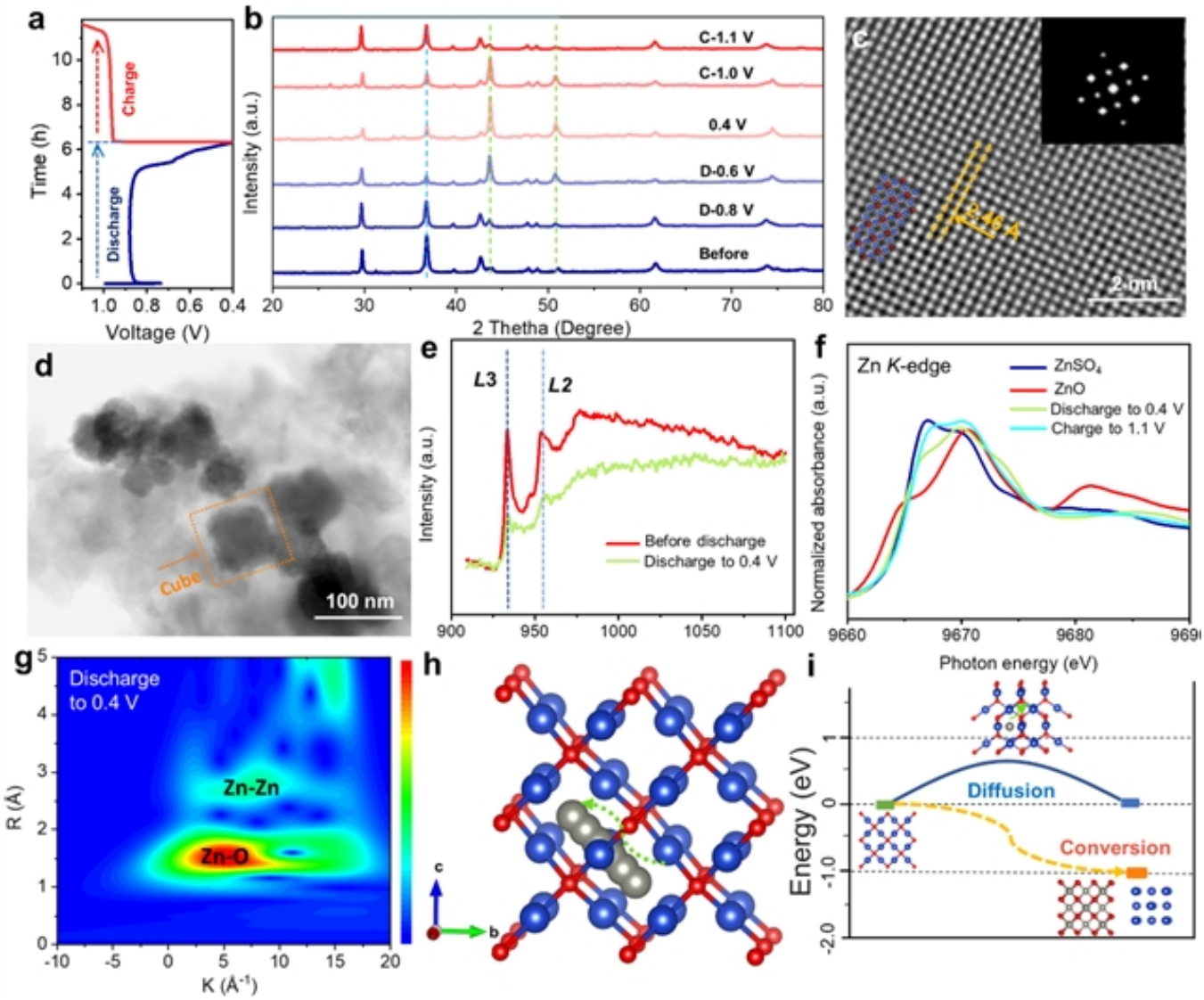


图5

目前水系ZIBs正极的研究仍受限于插入型的钒基和锰基材料，该项工作打破了目前正极研究的瓶颈，有效地拓宽了水系ZIBs中正极材料的选择范围，为下一代高容量，高放电平台的正极研发提供可能。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1002/anie.202111398

作者：乔世璋等 来源：《德国应用化学》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发