物理所合成高容量钠离子电池层状氧化物模型材料

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/9860.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！

由于钠资源储量丰富且成本低廉，室温钠离子电池在未来大规模储能应用上表现出巨大的潜力，近两年已经在低速电动车和储能电站上成功实现了应用示范。O3层状过渡金属氧化物具备制备工艺简单、比容量高、首周库仑效率高和环境友好等优点，得到了研究人员的广泛关注。为了进一步发展具有
高容量和长循环性能的钠离
子电池正极材料，开发高镍O3-$NaTMO_2$
正极材料有望成为解决这一问题的有效策略。目前锂离子电池NCM（镍钴锰）材料体系中的Ni含量已经可以提高到80%以上，无钴高镍正极也是目前锂离子电池的重要攻坚方向，但是进一步降低Co元素的含量遇到了很大的技术瓶颈，这也限制了其材料成本的进一步下降。在钠离子电池体系中情况却有所不同，由于Ni和Na的半径差异较大，在层状氧化物中几乎不存在Ni和Na互占位现象，这表明开发高性能的无钴高镍的钠离子电池层状氧化物正极具有较大可能。

近日，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心清洁能源重点实验室博士生丁飞翔和赵成龙在研究员胡勇胜、副研究员陆雅翔、博士容晓晖的指导下，采用共沉淀法合成了一系列O3-$Na[Ni_xFe_yMn_{1-x-y}]O_2$ (x=0.6、0.7和0.8)正极材料（图1），通过结合电化学测试和原位/非原位结构表征，系统研究了高镍O3型正极材料的储钠机制、镍含量（铁锰替代量）与储钠性能之间的关系。结果表明，组成为$Na[Ni_{0.60}Fe_{0.25}Mn_{0.15}]O_2$
（O3-NNFM）的材料具有较好的综合性能，在2.0-4.2 V的电压范围内显示出190 mA · h/g的比容量（图2），并伴随着O3-O3-P3-O3的相转变过程（图3）。虽然该相转变过程高度可逆，但是高电压下的O3 ’ ’相因其较低的钠含量和较大的体积形变表现出较差的化学稳定性和钠离子扩散动力学特性。另外，在4.2 V的高工作电压下循环后，电极材料表面形成明显的固体电解质中间相和裂纹。通过对充电截止电压进行优化，发现当截止电压降低到4.0 V时可以有效避免O3 ’ ’相的形成和抑制电解液的分解，获得优异的半电池和全电池电化学性能，其综合性能甚至优于一些已报道的含钴高镍NNCM正极材料。进一步，将该正极材料作为模型材料与课题组开发的高容量酚醛树脂基硬碳负极（*ACS Energy Lett.*, 2019, 4, 2608-2612, DOI: 10.1021/acsenergylett.9b01900）组装成钠离子全电池，获得345 Wh/kg 的比能量（基于正负极活性物质质量计算得到）。该工作不仅为钠离子电池提供了一种具有发展潜力的高容量正极材料，而且对该材料失效的原因进行了深入的剖析，为高比能钠离子电池正极材料的设计提供了新的思路。在今后的工作中，有望通过表面包覆、痕量掺杂、电解液优化等方法实现该类材料在高电压下的循环稳定性，通过补钠技术进一步提高全电池的能量密度。

该研究结果近日以*A Novel Ni-Rich O3-$Na[Ni_{0.60}Fe_{0.25}Mn_{0.15}]O_2$ Cathode for Na-Ion Batteries* 为题发表在*Energy Materials Storage*上。

相关工作得到国家自然科学基金（51725206、51421002）、中科院A类战略性先导科技专项（XDA21070500）、北京市科委（Z181100004718008）和北京市自然科学基金-
海淀原始创新联合基金（L182056）的支持。

文章链接

图1.（a）系列O3-Na[$Ni_xFe_yMn_{1-x-y}$]O_2 (x=0.6、0.7和0.8分别对应O3-NNFM、O3-NNFM1和O3-NNFM2)样品的XRD图谱，（b-e）O3-Na[$Ni_{0.60}Fe_{0.25}Mn_{0.15}$]$O_2$的XRD图谱精修、SEM和STEM表征

图2. O3-NNFM电极在2.0-4.2 V电压范围内的（a）前三周充放电曲线，（b）CV曲线，（c）循环性能，（d）和（e）倍率性能

图3. O3-NNFM材料（a，b）首圈充放电过程中的原位XRD图谱和2D contour图，（c）充电过程中的结构演化示意图

图4. O3-NNFM正极和硬碳负极全电池在0.5-4.2 V电压范围内的前三周充放电曲线

研究团队单位：物理研究所

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