

# 大规模储能钠离子电池新进展:富钛贫氧自生长保护层大幅提高层状锰基正极储钠性能

郭少华<sup>1,2,†</sup> 周豪慎<sup>1,2,††</sup>

(1 南京大学现代工程与应用科学学院 储能材料与技术中心 南京 210093)

(2 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

2017-08-14收到

† email: shguo@nju.edu.cn

†† email: hszhou@nju.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20171005

当今世界能源和环境问题日益突出。化石资源储量有限且带来一系列环境污染、温室效应、雾霾等问题迫使我们寻找新的能源体系。可再生能源如太阳能、风能、潮汐能等具有天然的可再生能力,但是这些新能源体系具有很强的地域性和间歇性,其有效利用面临着许多技术难题,而大规模储能是解决这些问题的关键<sup>[1]</sup>。为了满足大规模储能的需求,理想的二次电池除具备优异的电化学性能外,还必须兼顾资源丰富、价格低廉、清洁环保等社会效益指标。锂离子电池具有高能量密度、高功率密度和高工作电压,是现今最主要的储能设备之一。然而,锂在地壳中丰度低(仅20 mg/kg),分布不均匀(70%集中在南美),且锂资源价格快速上升(碳酸锂价格由2009年的4000\$/公吨到2016年的13000\$/公吨)。计算结果表明,锂资源的稀缺使得锂离子电池难以同时支撑电动汽车和大规模储能两大产业的发展<sup>[2]</sup>。因此,需要发展资源丰富和价格低廉的新型储能体系。

相比之下,钠与锂属于同一主族,物理化学性质类似,而且钠储量非常丰富(地壳中含量为 $23.6 \times 10^3$  mg/kg),分布均匀,价格低廉。钠离子电池体系具有资源丰富、价格低廉、环境友好,以及与锂离子电池相近的电化学行为等优势,因此被认为是下一代大规模储能技术的理想选择,近年来迎来一个研

究热潮<sup>[3, 4]</sup>。钠离子电池通过钠离子在正负极材料之间的来回穿梭实现可逆充放电,同锂离子电池类似,是一种“摇椅式”电池<sup>[5, 6]</sup>。有机系钠离子电池由位于电池两端的钠离子插入型材料作为正极以及位于中间的质子惰性的有机溶剂作为电解液组成。钠离子全电池通常不使用钠金属作为负极,而使用硬碳、软碳或者其他化合物作为负极。另外金属Na与Al集流体不发生合金化反应,因而负极集流体也可采用比Cu集流体更加便宜和轻便的Al集流体,进一步降低了钠离子电池的整体成本和重量。

从大规模储能角度看,二次电池的成本、安全性以及循环寿命显得尤为重要。尽管许多钠离子电池正极材料体系可供选择<sup>[7, 8]</sup>,但同样存在合成方法复杂不易放大、潜在的环境危害以及较低的理论容量等各种问题。层状氧化物正极

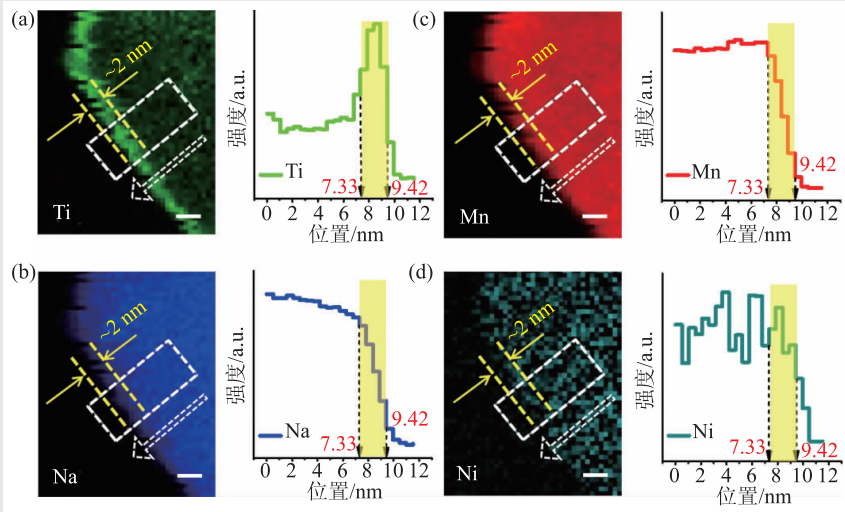


图1 Ti元素表面富集。基于电子能量损失谱(白色矩形区域)的化学元素和对应的元素组分分析:(a)Ti; (b)Na; (c)Mn; (d)Ni<sup>[15]</sup>

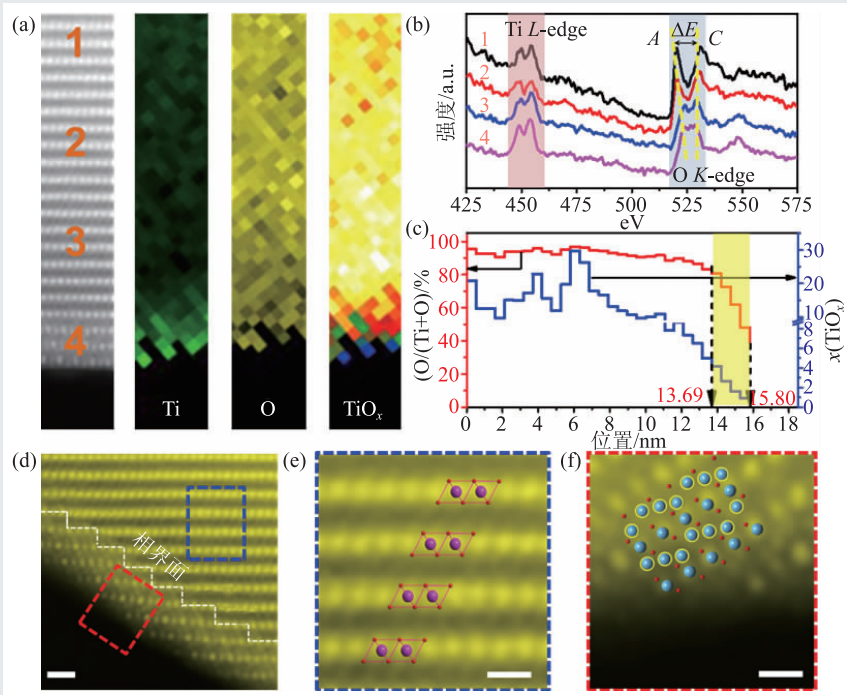


图2 层状锰基材料局域精细结构的氧化态、化学组成以及晶体结构分析 (a)高角度暗场像(HAADF-STEM)和对应位置的电子能量损失谱; (b)Ti-L<sub>2,3</sub>和O-K的电子能量损失近边精细结构; (c)从本体到表面的钛氧元素分布; (d)高角度暗场像(HAADF-STEM)显示表面相与本体相的锯齿形相界面; (e)本体层状相的放大图; (f)表面类尖晶石相的放大图<sup>[15]</sup>

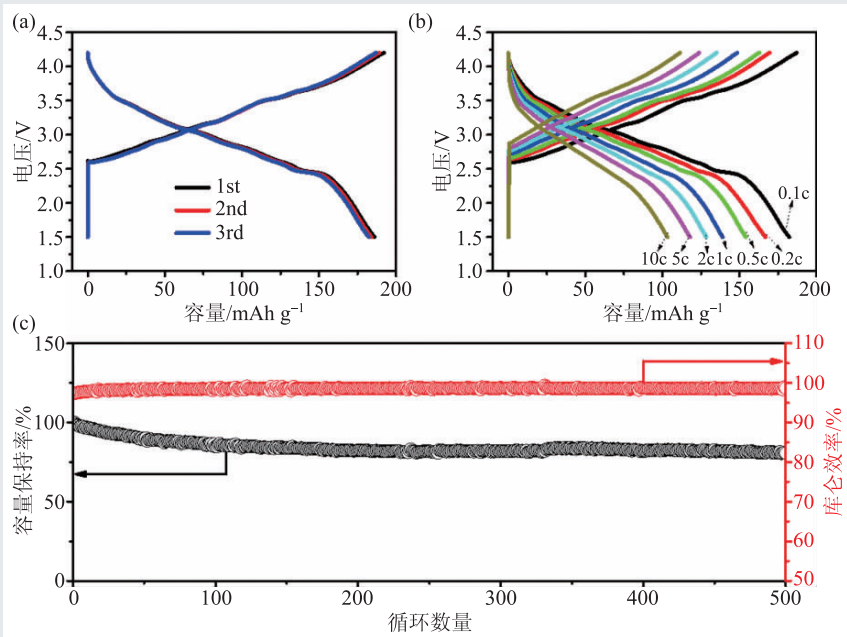


图3 层状锰基材料的电化学储钠性能 (a)该材料的可逆容量; (b)该材料的倍率性能; (c)该材料的长循环性能<sup>[15]</sup>

简易的合成方法(固相合成)以及环境友好等优点,因此受到材料和电池领域科学家的青睐,是研究最多的储钠电极材料之一<sup>[9-12]</sup>。其中层状锰基材料由于低成本和高活性元素的使用是一种极具潜力的储钠正极材料<sup>[13, 14]</sup>。然而,这些层状储钠正极材料存在着一些亟待解决的关键问题:(1)在湿态空气中的结构稳定性问题。当制备材料暴露于潮湿空气中,水分子极易通过表面插入层状结构,造成电化学循环中的性能劣化;(2)容量衰减问题。对于层状锰基材料,具有姜泰勒效应的活性三价锰元素趋于从表面溶解到有机电解液中,从而导致循环中容量的不断衰减。

为此,我们利用掺杂元素表面富集效应设计了一种富钛贫氧自生长保护层(图1),为“大规模储能钠离子电池正极材料”的共性问题提供了一种全新的解决思路,有效地保护了在湿态空气以及有机电解液环境中的层状锰基正极材料。如图2所示,先进的原子分辨的球差校正扫描透射电镜技术(Cs-corrected STEM)表明该层状锰基材料具有特殊表面的晶体结构和电子结构。该材料最外层的元素组成约为TiO<sub>0.66-1.63</sub>的富钛贫氧层,并且由电子能量损失近边谱可知,表面Ti元素呈现特殊的Ti<sup>3+</sup>,为良好的电子导体。高角度暗场像

Na<sub>x</sub>TMO<sub>2</sub>(TM=过渡金属元素, 0 ≤ x ≤ 1)具有高的理论比容量(~240 mAh/g)、可逆的钠离子脱嵌、

且由电子能量损失近边谱可知,表面Ti元素呈现特殊的Ti<sup>3+</sup>,为良好的电子导体。高角度暗场像

(HAADF-STEM)进一步显示其表面原子堆叠方式不同于本体层状相,为类尖晶石结构,该结构更加稳定,可有效隔绝锰基层状本体与空气和电解液的直接接触。

随后我们测试了其在湿态空气、有机电解液陈化后的结构稳定性、材料充电状态下的热稳定性以及阻抗测试条件下的电化学稳定性,发现与非表面保护材料相比,其结构稳定性、热稳定性与电化学稳定性均有明显的提高。这些性能改善极大地依赖于富钛贫氧自生长保护层的存在。基于以上优点,电化学测试结果(图3)显示该材料不

仅表现出较大的可逆容量 186 mAh/g 和优异的倍率性能(在电流密度为 1000 mA/g 时,容量可达 118 mAh/g),而且具有非常稳定的循环表现,经过 500 次可逆充放电,容量保持率为 81%,为同期锰基层状材料的最佳循环性能。

相关研究成果最近在 *Nature Communications* 上发表<sup>[15]</sup>。这一工作为层状储钠正极材料的共性问题提供了一种全新的解决思路,大幅提高层状锰基正极储钠性能,极大地推动了钠离子电池在智能电网等领域的实用化进程。

### 参考文献

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. *Science*, 2011, 334:928
- [2] Zu C X, Li H. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4:2614
- [3] Guo S, Yi J, Sun Y *et al.* *Energy & Environmental Science*, 2016, 9:2978
- [4] Pan H, Hu Y S, Chen L. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6:2338
- [5] Guo S *et al.* *Energy & Environmental Science*, 2015, 8:1237
- [6] Guo S *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54:11701
- [7] Li Q *et al.* A Postspinel Anode Enabling Sodium-Ion Ultralong Cycling and Superfast Transport via 1D Channels. *Advanced Energy Materials*, 2017
- [8] Guo S *et al.* *Chemical Communications*, 2014, 50:7998
- [9] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M *et al.* *Chem. Rev.*, 2014, 114:11636
- [10] Han M H, Gonzalo E, Singh G *et al.* *Energy & Environmental Science*, 2015, 8:81
- [11] Guo S *et al.* *Angewandte Chemie*, 2015, 127:5992
- [12] Guo S *et al.* *NPG Asia Materials*, 2016, 8:e266
- [13] Ortiz-Vitoriano N, Drewett N E, Gonzalo E *et al.* *Energy & Environmental Science*, 2017, 10:1051
- [14] Yabuuchi N, Komaba S. *Science and technology of advanced materials*, 2014, 15:043501
- [15] Guo S, Li Q, Liu P *et al.* *Nature Communications*, 2017, 8:135

### 读者和编者

## 《物理》有奖征集封面素材

为充分体现物理科学的独特之美,本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投寄与物理学相关的封面素材。要求图片清晰,色泽饱满,富有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。

一经选用,均有稿酬并赠阅该年度《物理》杂志。

请将封面素材以附件形式发至: physics@iphy.ac.cn; 联系电话: 010-82649470; 82649029

《物理》编辑部