物理学报 Acta Physica Sinica



室温钠离子电池材料及器件研究进展

陆雅翔 赵成龙 容晓晖 陈立泉 胡勇胜

Research progress of materials and devices for room-temperature Na-ion batteries

Lu Ya-Xiang Zhao Cheng-Long Rong Xiao-Hui Chen Li-Quan Hu Yong-Sheng

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 67, 120601 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180847 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180847 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I12

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

紫外域多纵模高光谱分辨率激光雷达探测气溶胶的技术实现和系统仿真

Technical realization and system simulation of ultraviolet multi-mode high-spectral-resolution lidar for measuring atmospheric aerosols 物理学报 2018 67(3): 030701 http://dx.doi.org/10.7408/aps.67.030701

物理学报.2018, 67(3): 030701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.030701

还原温度对氧化石墨烯结构及室温下H2敏感性能的影响

Effect of reduction temperature on structure and hydrogen sensitivity of graphene oxides at room temperature

物理学报.2017, 66(8): 080701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.080701

基于⁸⁷Rb原子的大失谐光晶格的设计与操控

Design and control of large-detuned optical lattice based on ⁸⁷Rb atoms 物理学报.2017, 66(1): 010701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.010701

基于本征荧光的生物气溶胶测量激光雷达性能

Research and analysis on lidar performance with intrinsic fluorescence biological aerosol measurements 物理学报.2016, 65(20): 200701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.200701

一种以压力一维均匀分布为特征的长条形对顶压砧

A strip anvil apparatus with linear uniform pressure distribution 物理学报.2016, 65(10): 100701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.100701

室温钠离子电池材料及器件研究进展*

陆雅翔 赵成龙 容晓晖 陈立泉 胡勇胜†

(中国科学院物理研究所,北京 100190)

(2018年4月28日收到;2018年5月9日收到修改稿)

在众多电化学储能技术中,室温钠离子电池除具有能量密度高、循环寿命长的特点外,还具有其他电池体系所不具有的资源丰富和成本低廉的优势,是一种较理想的规模储能电池体系.中国科学院物理研究所自2011年以来致力于低成本、安全环保的钠离子电池技术的研发,在正、负极材料和电解质材料开发中取得了多项原创性的研究成果,并研制出Ah级钠离子软包电池.例如,首次发现Cu²⁺/Cu³⁺氧化还原电对高度可逆并设计了Na-Cu-Fe-Mn-O基低成本层状氧化物正极材料;首次通过简单的一步碳化法制备出性价比高的无烟煤基负极材料;首次将一种新型的钠盐NaFSI应用于碳酸酯非水电解质以大幅度提升电极材料的性能等.本文综述了物理所在钠离子电池材料及器件研究中所取得的重要进展和突破,期待经过进一步不懈地努力为实现钠离子电池的产业化做出重要贡献.

关键词: 钠离子电池, 正极材料, 负极材料, 电解质材料 **PACS:** 06.60.Ei, 07.05.Fb, 45.20.dh, 88.30.P-

1引言

近年来,可再生能源的高效利用迫切需要新型 廉价的储能技术. 在众多储能技术中, 二次电池以 其便携灵活的特点备受关注. 目前进入储能示范应 用的二次电池主要有四类:铅酸电池、高温钠硫电 池、钒液流电池和锂离子电池.其中锂离子电池占 比高达60%,然而没有一种电池技术能在所有指标 中全面领先. 自商业化以来, 锂离子电池历经近三 十年的发展,以其能量密度高、循环寿命长、维护费 用低等优点已经在"4C"(即计算机、通信、网络和 消费电子)产品中占领了主体市场;同时,锂离子电 池作为电动汽车动力电池的最佳选择,发展势头日 益强劲. 随着锂离子电池在电动汽车的广泛应用, 相关原材料的成本和储量正面临着严峻的问题. 根 据美国地质调查局公布的数据显示, 2015年全球已 探明锂资源量为3950万吨(中国为540万吨),可开 采的锂资源储量为1350万吨,按1kWh消耗0.6kg

DOI: 10.7498/aps.67.20180847

碳酸锂,只能储118300 GWh的能量.如果以特斯 拉电动汽车使用80 kWh的锂离子电池组为基准计 算,需48 kg碳酸锂,全球可开采的锂储量仅仅能满 足14.8亿辆汽车的需求.此外,一些关键元素如钻 元素的成本也在大幅度上涨.对于大规模储能而 言,资源丰富和成本低廉是最为关键的要素,锂离 子电池难以同时支撑起电动汽车和电网储能两大 产业的发展.因此,寻求一种成本低廉、适于大规模 储能电网发展的技术仍是亟待解决的问题.

早在20世纪70年代末期,对钠离子电池技术 的研究几乎与锂离子电池同时期开展,其电池构成 与锂离子电池相同,包括正极、负极、隔膜和电解 液.此外,两者还具有相似的离子脱出/嵌入机制. 充放电过程中钠离子像摇椅一样在正负极间穿梭, 电子则在外电路中流动,实现化学能与电能的相互 转化(如图1).虽然钠离子电池的能量密度尚不及 锂离子电池,但其储量丰富和成本低廉的优势对发 展规模化储能大有裨益,有望成为锂离子电池在相 关领域的有益补充,同时可逐步取代铅酸电池.因

* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFB0901500)和国家自然科学基金(批准号: 51725206, 51421002)资助的课题.

© 2018 中国物理学会 Chinese Physical Society

[†]通信作者. E-mail: yshu@iphy.ac.cn

此, 钠离子电池技术是大规模电力储能系统的重要 选择之一, 对新能源领域具有非常重要的意义.



图 1 钠离子电池工作原理 Fig. 1. The working principle of rechargeable Na-ion batteries.

钠离子电池技术的发展离不开对高性能电极和电解质材料的研发.作为与锂同属一族的碱金属,钠与锂物理化学性质虽接近但仍存差异.例如,Na⁺比Li⁺半径要大(1.02 Å vs. 0.76 Å),在相似的晶体结构中会有不同的表现;钠的标准电极电位(-2.71 V vs. standard hydrogen electrode, SHE)高于锂的标准电极电位(-3.02 V vs. SHE) 0.33 V等.因此,对钠离子电池材料的研究可以借鉴锂离子电池,但却无法完全移植,直接把锂离子电池的典型材料以及其他相关衍生物用于钠离子电池是不合适的.所以,寻找适合钠离子电池的材料是其走向实用化的关键.

自1980年法国Delmas教授等发现钠离子能 够在NaCoO₂层状氧化物中实现可逆脱嵌之后,研 究人员相继报道了其他钠离子电池的正负极材料, 并对其实际应用展开探索.已有报道表明,正极材 料中钠离子层状氧化物、隧道型氧化物、聚阴离子 化合物和普鲁士蓝类材料均具有一定的容量和循 环性能.负极材料中碳基材料、钛基氧化物、合金 和有机材料均具备一定的储钠能力.这些材料均 表现出了一定的储钠性质,但仍存在着不同程度 的问题.例如,对正极材料的选择虽多样,但各自 仍有不足:含Ni层状氧化物空气中不稳定、价格 昂贵;普鲁士蓝类前驱体为剧毒KCN,结晶水不易 控制;聚阴离子材料电子电导率低,含有毒元素V 等.对负极材料而言,碳基材料以其丰富的资源储 量、优异的导电性、较低的储钠电位和较高的储钠

容量等优点被认为是综合性能最好、近期最有可 能产业化的负极材料,但仍存在容量偏低所间接导 致的成本偏高等问题. 近年来, 我国钠离子电池的 研发速度快,学界和产业界的参与热度高.科技部 在"十三五"智能电网重点专项储能方向规划上已 将钠离子电池列为"新型储能器件的基础科学与前 瞻技术研究"的首要内容. 中国科学院物理研究所 自2011年以来致力于低成本、高性能的钠离子电 池技术的开发,已经在正极、负极、电解质等关键 材料方面取得了一系列的进展,现已申请发明专利 30余项(已授权18项[1-18],包括美国和日本专利 各1项^[17,18]),无论是在基础研究还是在产业化发 展上都取得了重要突破,力争钠离子电池技术研究 与应用的前沿制高点. 下文将重点介绍近年来我们 在室温钠离子电池正、负极材料, 电解质材料和Ah 级电池方面所开展的一些原创性工作及取得的重 要突破,以庆祝物理所90岁生日,并向在这一研究 领域奋斗的同行们分享,以期携手努力共同推动钠 离子电池的实用化.

2 室温钠离子电池正极材料研究进展

2.1 Cu基层状氧化物

在层状氧化物正极材料中,含有Ni或Co活 性元素的化合物通常表现出较高的容量和循环 稳定性,但含有这些元素的原料成本近年来都 在大幅度增涨,而且绝大多数含钠层状氧化物 在空气中极不稳定,容易吸水,会额外增加材料 的储存、运输和使用成本. 虽然已报道了 Na-Fe-Mn-O成本低廉、环境友好的系列层状氧化物材 料,但其电化学性能较差.历经近3年时间的探 索,我们在国际上首次发现含钠层状氧化物中 Cu²⁺/Cu³⁺氧化还原电对高度可逆的现象,并基 于这一基础研究的突破,设计和制备出低成本、 环境友好的Na_xCu_iFe_iMn_k M_y O_{2+ β}系列层状氧 化物正极材料(M为对过渡金属位进行掺杂取代 的元素). 通过适量Cu的引入有效提升了材料的 导电性能和电化学性能,具有类似Ni或Co的功 能,而CuO的价格只有NiO的一半.研究开发的 代表性材料有O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂^[19], $P2-Na_{7/9}Cu_{2/9}Fe_{1/9}Mn_{2/3}O_2$ ^[20], O3-Na[Cu_{1/9}Ni_{2/9} Fe_{1/3}Mn_{1/3}]O₂^[21]等. 其中, O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30} Mn0.48]O2正极材料可以实现0.4个钠离子的可

逆脱嵌,可逆容量为100 mAh/g,平均工作电压 3.2 V,首周效率90.4%,倍率性能良好,循环性能优 异(100周后,容量保持率在97%),如图2所示;并 且该正极材料在空气中相比其他O3相层状氧化物 材料表现出了良好的循环稳定性,已具备了实用化 条件.



图 2 (a) Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂ 电极材料的充 放电曲线; (b) 长循环性能^[19]

Fig. 2. (a) The charge and discharge curves of the $Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O_2$ electrode cycled between 2.5 and 4.05 V; (b) long-term cycling performance ^[19].

2.2 $Na_{0.44}$ [Mn_{1-x}Ti_x]O₂ 隧道氧化物

正交相的隧道型氧化物Na0.44MnO2具有较 高的结构稳定性和较好的循环寿命,然而在全电 池中其只能实现0.22个Na的可逆循环,容量较低 (约45 mAh/g). 我们经研究发现, 通过Ti⁴⁺部 分取代 Mn⁴⁺ 得到的 Na_{0.44} [Mn_{0.61} Ti_{0.39}]O₂ 可以 再嵌入0.17个Na+,将钠的含量提高到0.61,得 到Na_{0.61}[Mn_{0.61}Ti_{0.39}]O₂^[22], 有效地提高了可逆 容量. 同时钛的取代改变了材料在充放电过程 中的电荷补偿机制,打破了材料中Mn³⁺/Mn⁴⁺ 的电荷有序性,得到了较为平滑的充放电曲线. 在此基础上利用具有高电位的Fe³⁺/Fe⁴⁺氧化 还原电对替换部分低电位的Mn²⁺/Mn³⁺,设计 出了空气中稳定的Fe基隧道型氧化物正极材料 Na_{0.61}[Mn_{0.27}Fe_{0.34}Ti_{0.39}]O₂^[23]. 通过高分辨球差 校正电镜确定了该材料中的各原子占位及其充放 电过程中结构的变化. 该正极材料在2.5—4.2 V 电压范围内首周可逆容量可达90 mAh/g, 同时表 现出了较高的放电电压(3.56 V)(图3(a));采用 穆斯堡尔谱证实了充放电过程中Fe³⁺/Fe⁴⁺氧化 还原电对参与电化学反应,这是首次在隧道型氧 化物中实现Fe³⁺/Fe⁴⁺氧化还原电对的可逆转变 (图3(b)). 使用该正极和硬碳负极组装的非水钠离 子全电池的能量密度可达224 Wh/kg (根据正负极 质量之和计算得到),显示了较好的倍率及循环性 能. 更为重要的是, 该材料中所使用的元素 Na, Fe, Mn, Ti 均在地壳中含量丰富、环境友好, 适合发展



图 3 (a) Na_{0.61}[Mn_{0.27}Fe_{0.34}Ti_{0.39}]O₂ 电极材料的充放电曲线; (b) 不同充放电状态下的穆斯堡尔谱信息^[23] Fig. 3. (a) The charge and discharge curves of the Na_{0.61}[Mn_{0.27}Fe_{0.34}Ti_{0.39}]O₂ electrode; (b) Fe Mössbauer spectra of samples at different charged states^[23].

大规模储能用钠离子电池.此外,设计出的电压相对较低的高钠含量的隧道型氧化物 Na_{0.66}[Mn_{0.66}Ti_{0.34}]O₂^[24]被证明可以用作水溶液 钠离子电池的正极材料,与碳包覆 NaTi₂(PO₄)₃/C 负极材料组装的水溶液钠离子全电池的平均输出 电压约为1.2 V,显示了优异的倍率和循环性能.

2.3 可逆氧变价层状正极材料

嵌入型过渡金属层状氧化物 (AMO_2 , $A = Li^+$ 或Na⁺, M = 过渡金属)是重要的锂离子/钠离子 电池正极材料.在传统观念中其电荷补偿主要 靠过渡金属阳离子变价实现,因此容量受限于过 渡金属得失电子的数目.然而这一传统观念随 着锂离子电池富锂层状氧化物正极材料 (O3结构 Li[Li_x M_{1-x}]O₂)的发现而受到挑战.大量研究工 作表明,富锂层状材料中的晶格氧参与了电子得失 过程,从而提供额外容量.实际上,不仅仅是富锂 材料,许多含钠层状氧化物材料都可以实现氧参与 电荷补偿提供额外容量的电化学过程.但是晶格氧

如何参与电荷补偿、如何实现可逆的氧变价一直是 界内争论的热点. 我们通过与美国一些研究组(美 国橡树岭国家实验室刘珏博士、布鲁克海文国家实 验室胡恩源博士和杨晓青研究员、劳伦斯伯克利杨 万里研究员、斯坦福直线加速器中心刘宜晋研究员 等)合作,首次利用中子散射、同步辐射技术等先 进表征手段细致研究了P3-Na0.6[Li0.2Mn0.8]O2正 极氧化物材料中氧参与电化学反应前后的晶体结 构以及与氧有关的短程结构变化(图4)^[25].研究 表明, 充电后的材料几乎没有晶格氧的损失, 结构 仍为P相层状结构,但是伴随有大量堆叠层错的出 现. 通过分析发现, 该材料的晶体结构特点对其可 逆氧变价行为有着关键的调控作用: P结构具有较 大的层间距,能够容忍O-O键长变化带来的晶格 畸变:同时较大的层间距能有效抑制充电过程中阳 离子向碱金属层的迁移,保持稳定的层状结构,从 而使得氧离子的氧化还原反应可逆. 对氧变价机理 的深入理解为设计具有稳定可逆氧变价行为的高 电压、高容量锂/钠离子正极材料提供了新的思路.



图 4 P3-Na_{0.6}[Li_{0.2}Mn_{0.8}]O₂ 电极材料脱钠状态下的局域结构信息^[25] Fig. 4. Detection of local structural changes upon desodiation of P3-Na_{0.6}[Li_{0.2}Mn_{0.8}]O₂^[25].

3 室温钠离子电池负极材料研究进展

3.1 碳基负极材料

无定型碳材料以其丰富的资源储量、优异的导 电性、较低的储钠电位和较高的储钠容量等优点被 认为是综合性能最好、近期最有可能产业化的负极 材料.基于此,我们开展了大量的研究工作.首先 以蔗糖为原料,结合水热合成和高温碳化制得了球 形外观的硬碳微球,并系统研究了碳化温度对其电 化学性能的影响^[26].随后,利用天然棉花的管状结 构,经一步高温碳化法制备了硬碳微管,澄清了限 制硬碳倍率性能的因素,深化了对硬碳负极材料储 钠机理的理解,认为在高电位斜坡区对应钠离子在 硬碳表面缺陷部位上的吸附,在低电位平台区对应 钠离子在硬碳材料无序纳米孔内的填充^[27].目前 通过实验设计正在开展无定型碳材料储钠机制的 研究工作.尽管经生物质硬碳前驱体制备的碳负 极材料储钠容量较高,然而前驱体成本太高(例如 树脂类聚合物)或者产碳率太低(例如碳水化合物), 不利于材料的大规模应用. 基于此现状, 我们提出 了把低成本的软碳和高性能的硬碳有机结合起来 的思路,开发一类新型的无定型碳材料.例如,通 过在沥青前驱体中加入一定比例的木质素,发现木 质素和沥青之间存在一定的乳化作用,高温裂解后 得到一种无序度很高的无定型碳材料,该材料的储 钠容量达到250 mAh/g,循环极其稳定^[28].随后, 又提出采用成本更加低廉的无烟煤作为前驱体,通 过简单的粉碎和一步碳化得到了一种具有优异储 钠性能的软碳负极材料^[29].通过控制裂解条件进 而调控其微观结构,所得软碳材料的储钠容量达到 220 mAh/g, 其首周效率超过83%, 展现了优异的 循环稳定性. 最重要的是此种碳负极材料在所有的 碳基负极材料中性价比最高,同时该软碳合成所需 原材料资源丰富、廉价易得、产碳率高达90%(对环 境影响小), 且制备工艺非常简单, 成本极其低廉, 已具备了实用化条件.

3.2 尖晶石负极材料

尖晶石结构Li4Ti5O12因其良好的结构稳定 性和优异的电化学性能,很早就作为锂离子电池 负极材料被广泛研究和报道.我们首次发现该 材料可用作钠离子电池负极材料, 平均嵌钠电压 为0.9 V, 比容量为150 mAh/g左右, 对应3 mol Na的嵌入和脱出. 通过优化电解液、黏结剂和 电极结构,可以显著提高Li₃[LiTi₅]O₁₂的循环性 能和库仑效率^[30]. 随后, 通过原位同步辐射衍 射技术,揭示了该材料具有"纳米尺寸效应"[31]. 此外,借助于第一性原理计算和球差电镜测试结 果,发现Na可以嵌入到Li₃[LiTi₅]O₁₂的晶格产生 一个不同于嵌锂的新型三相反应机理(图5)^[32]. 随着Na的嵌入,同时有两个新相Li₆[LiTi₅]O₁₂与 Na₆[LiTi₅]O₁₂生成,放电产物为三相共存结构,并 得到了电镜观察的直接证明:我们观察到了形成的 Li₃[LiTi₅]O₁₂/Li₆[LiTi₅]O₁₂界面以及Li₆[LiTi₅]-O₁₂/Na₆[LiTi₅]O₁₂界面, 且初始相Li₃[LiTi₅]O₁₂ 与Na₆[LiTi₅]O₁₂相之间间隔着Li₆[LiTi₅]O₁₂相. 其中Li₃[LiTi₅]O₁₂/Li₆[LiTi₅]O₁₂之间晶格失配大 约为0.1%, Li₆[LiTi₅]O₁₂/Na₆[LiTi₅]O₁₂之间晶格 失配率为12.5%,而且在原子尺度上观察到各个相 之间的尖锐界面结构. 这些研究结果为后续全面理 解嵌脱外来原子引起的母体材料新相边界形成及 结构演化奠定了基础.



图 5 $Li_4Ti_5O_{12}$ 嵌钠状态下的三相共存球差电镜图^[32] Fig. 5. Scanning transmission electron microscope imaging of a three-phase coexistence region of sodiated $Li_4Ti_5O_{12}$ ^[32].

3.3 零应变层状氧化物

在对尖晶石结构的Li4Ti5O12嵌钠机理认识 的基础上,我们设计出了P2-Na0.66[Li0.22Ti0.78]O2 零应变负极材料^[33].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(2b, 2d),与上下氧形成三棱柱 结构. 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仅有 0.21%, 而且锂的引入有助于钠离子的传输(实测 Na⁺表观扩散系数约为1×10⁻¹⁰ cm²/s), 进一步 降低了钠离子扩散活化能. 经电化学测试发现该 材料在C/10倍率下显示116 mAh/g左右的可逆容 量,200周循环后容量保持率为88%,在2C的倍率 下循环1200周后容量保持率为75%,显示出极其稳 定的循环性能;充放电曲线为斜坡状,平均储钠电 压为0.75 V, 远高于金属钠的沉积电位(图6(a)和 图 6(b)); 对材料放电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 能够显示极其稳定的循环性能的原因.之后,又设 计了一种零应变的层状 P2-Na_{0.6}[Cr_{0.6}Ti_{0.4}]O₂, 既 可以作为钠离子电池的正极材料又可以作为负极 材料(图6(c)和图6(d))^[34].作负极时利用具有低 电位 (平均0.8 V)的Ti⁴⁺/Ti³⁺氧化还原电对,可 逆容量达100 mAh/g,显示出较好的倍率和循环性能.同时利用中子散射研究了该材料过渡金属层中Cr,Ti的分布以及碱金属层中Na⁺-空位的分布,发现在不同钠含量(0.33—1)和很宽的温度范围内(3—1073 K),均显示出混占位的情况,即无序分布,并总结出过渡金属层以及碱金属层有序/无序分布的规律.最后,利用该层状材料分别作为正极和负

极组装钠离子对称电池,平均工作电压2.5 V,显示 出优异的倍率性能(12C,容量保持率75%).最近, 我们又报道了一种新型的Na-Mg-Ti-O层状负极材 料.不同于传统高Na含量(>0.8)的O3相电极材 料在充放电过程中容易发生相转变的现象,该O3 相材料(Na含量为0.66)在整个充放电过程中一直 保持着单相的反应机理^[35].



图 6 Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O₂ 电极材料的 (a) 充放电曲线和 (b) 长循环性能 ^[33]; Na_{0.6}[Cr_{0.6}Ti_{0.4}]O₂ 电极材料作为 (c) 正极 和 (d) 负极的充放电曲线 ^[34]

Fig. 6. (a) The charge and discharge curves and (b) long-term cycling performance of the $Na_{0.66}[Li_{0.22}Ti_{0.78}]O_2$ electrode ^[33]; the charge and discharge curves of $Na_{0.6}[Cr_{0.6}Ti_{0.4}]O_2$ as both the (c) cathode and (d) anode ^[34].

3.4 有机负极材料

有机电极材料具有丰富的化学组成, 原料可以 从自然界生物质中得到, 来源丰富, 可循环降解, 对 环境无害. 作为电极材料具有可调的宽电位范围, 可以实现多电子转移, 引起了研究者的极大兴趣. 我们先后研究报道了多种有机钠离子电池电极材 料, 并在材料性能的优化和机理研究方面做了大 量的工作, 包括 Na₂C₈H₄O₄^[36], Na₂C₁₄H₆O₄^[37], Na₂C₆H₂O₄^[38]等. 最近, 通过解析有机化合物的 晶体结构并结合理论计算, 提出了一种全新的有 机负极材料的储钠机制.以Na₂C₆H₂O₄为例,发 现其晶体结构是由互相平行的有机苯环层和无机 Na—O八面体层交错堆叠而成的有机-无机层状 结构,所有的C—O键长均一样,介于单双键之间. 分别嵌入1个和2个Na后,其层状结构保持不变 (图7),Na—O的配位环境发生了变化.理论计算 结果表明,电子在有机苯环层内传递和存储,苯环 为氧化还原中心,而钠离子在无机Na—O层中扩 散和存储.这个新的机制类似于过渡金属层状氧 化物材料,对于设计新型的有机材料提供了理论 指导.



图 7 Na₂C₆H₂O₄ 电极材料晶体结构和储钠机理 [³⁸] Fig. 7. The crystal structure of Na₂C₆H₂O₄ and its Na storage mechanism [³⁸].

4 室温钠离子电池电解质材料研究 进展

4.1 液体电解质材料

电解液是电池的重要组成部分,一种好的电 解液应该具有高离子电导、宽电化学窗口、良好 的热稳定性以及化学稳定性等特点.在实际应用 中,好的电解液还能够在电池工作中保持稳定,不 会持续与正负极以及集流体反应或者直接分解产 生气体.钠离子电池的电解液研究尚处于起步阶 段,还未得到很好的优化.我们于2012年首次将一 种新型的钠盐NaFSI (sodium bis (fluorosulfonyl) imide, Na[(FSO₂)₂N])应用于碳酸酯非水电解质, 例如NaFSI/EC+DEC和NaFSI/PC,能大幅度提



图 8 同一钠离子电池在不同电解液中的库仑效率对比^[39] Fig. 8. Comparison of Coulombic efficiency of Na-ion batteries with the same electrode but various electrolytes^[39].

升电极材料的性能^[39].不同电解液成分对电池性能影响的对比如图8所示.

4.2 固体电解质材料

用固体电解质取代液态电解液有望进一步提 高电池的安全性能与循环寿命. 固体电解质材料高 的离子电导、优良的稳定性以及与电极材料良好的 界面兼容性是发展固态钠电池技术的关键. 目前 已报道的固体电解质材料主要分为无机电解质、聚 合物电解质和复合电解质.其中, NASICON结构 的化合物 $A_n M_2(XO_4)_3(A = 碱金属; M = Y, Ti,$ Sn, V, Nb, Ta等; X = Si, P, S 等) 以其开放的三维 Na⁺ 传输通道被广为关注. Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ $(0 \leq x \leq 3)$ 作为钠离子电池固体电解质被广 泛报道,未经掺杂的Na₃Zr₂Si₂PO₁₂的室温离子 电导率约为 6.7×10^{-4} S/cm. 由于NASICON材 料开放的结构框架,可以被很多元素替代,例如, Zr⁴⁺ 位可被二价、三价、四价或五价的元素取代, Si/P位可用Ge或As替代等.我们以Zr位取代的 $Na_{3+x}Zr_{2-x}M_xSi_2PO_{12}$ 为体系,通过引入阳离子 La³⁺,提出了一种全新的原位复合电解质材料, 表现出较高的离子电导率^[40].由于La³⁺离子与 主相材料中骨架结构阳离子Zr⁴⁺的半径相差较 大(1.06 Å vs. 0.79 Å),因此不能占据在主体相 的晶格位, 而是形成了一个第二相Na₃La(PO₄)₂ (图9). 形成的新相改变了主相中Na的含量,提 高了晶粒的离子电导率,也调节了晶界组成,提高 了陶瓷致密度,降低了晶界电阻. La掺杂制备的 Na_{3.3}Zr_{1.7}La_{0.3}Si₂PO₁₂固体电解质的室温离子 电导率可达 3.4×10^{-3} S/cm, 是Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ 的5倍,其晶界电导率比 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 提高了 一个数量级. 在80°C时,离子电导率可达1.4× 10⁻² S/cm. 基于该复合电解质的钠离子电池表 现出优异的循环稳定性.此外,我们在聚合物电 解质方面也做了大量的工作,如poly (ethylene oxide) (PEO) 与钠盐共混的聚合物电解质: PEO/ NaFSI^[41], PEO/NaTFSI (sodium bis (trifluoro methanesulfonyl) imide, $Na[(CF_3SO_2)_2N])^{[42]}$, PEO/ NaFNFSI (sodium (fluorosulfonyl) (n-nonafluorobutanesulfonyl) imide, $Na[(FSO_2)(n-C_4F_9SO_2)N])^{[43]}$.



图 9 Na_{3.3}Zr_{1.7}La_{0.3}Si₂PO₁₂ 固体电解质形貌和元素分布^[40] Fig. 9. Microstructure and mappings of Na_{3.3}Zr_{1.7}La_{0.3}Si₂PO₁₂ composite electrolyte^[40].

5 室温钠离子软包电池研究进展

具有完全自主知识产权的Na-Cu-Fe-Mn-O正 极材料和无烟煤基软碳负极材料已在我们实验室 实现了公斤级制备,并研制出1—2 Ah钠离子软包 电池. 如图10所示,其能量密度达到100 Wh/kg, 是铅酸电池(约40 Wh/kg)的两倍多,平均工作电 压为3.1 V,目前循环500周后容量保持率为86% 以上,1C充放电倍率下的容量是0.1C的80%,能 量转换效率高达90%. 低温性能很好,-20°C下 放电容量是室温放电容量的86%,-30°C下放电 容量是室温放电容量的80%; 自放电率很低, 满电态电池室温搁置1个月, 荷电保持率96.6%, 荷电恢复率99.6%; 满电态电池55°C搁置6天, 荷电保持率90%, 荷电恢复率99.8%. 并通过了一系列针刺、挤压、短路、过充、过放等适于锂离子电池的安全实验. 最近, 我们研制出了一个72 V, 80 Ah (5.76 kWh)的钠离子电池组 (图10 (e)), 并在低速电动车上进行示范运行, 其典型的充放电曲线如图10 (f) 所示. 我们在室温钠离子电池方面所做的开创性工作均已申请中国发明专利, 核心发明专利已获得授权, 为推动钠离子电池的实用化奠定了坚实的基础^[1-18].



图 10 (a)—(d) 钠离子软包电池及其电化学性能^[29]; (e) 钠离子电池组用于低速电动车; (f) 72 V, 80 Ah 钠离子电池组的充放电曲线 Fig. 10. (a)–(d) The prototype rechargeable Na-ion pouch cells and their Na storage performance^[29]; (e) the prototype rechargeable Na-ion battery pack for low-speed electric vehicles; (f) the charge-discharge profile of 72 V, 80 Ah Na-ion battery pack.

6 结 论

钠离子电池以其丰富的资源和较低的成本优 势将会在大规模储能中发挥重要作用,将会对建立 清洁能源体系产生重大意义. 对钠离子电池电极 材料和电解质材料的研究是推动其成熟发展的核 心,对其工艺技术的开发是推广其实际规模应用的 关键. 在机遇与挑战并存的社会环境下, 我们致力 于钠离子电池关键材料与器件的研究,力争占据钠 离子电池技术研究与应用的前沿制高点. 不仅致力 于低成本、高安全、高能量密度材料体系的制备与 器件研制,更注重探寻其暗藏的科学问题,提出合 理的解决思路,揭示材料结构的演变机制,研究界 面相互作用机制, 剖析离子电子输运/存储机制等, 以科学理论指导实验设计,以实验结论完善科学理 论,在正负极材料、电解质材料和电池器件研究中 取得了重要突破,并将在推动钠离子电池产业化进 程中做出贡献. 钠离子电池在基础科学和关键技 术中还存在诸多挑战,对其研究与推广仍任重而道 远,期待经过我们进一步不懈的探索,钠离子电池 在未来的大规模储能领域将会占据重要席位, 担当 重要角色.

参考文献

- Zhao L, Hu Y S, Li H, Chen L Q 2011 Chinese Patent ZL2011103263772 (in Chinese) [赵亮, 胡勇胜, 李泓, 陈立 泉 2011 中国专利 ZL2011103263772]
- [2] HuYS, WangYS, XuSY, LiH, ChenLQ 2012 Chinese Patent ZL2012101071363 (in Chinese) [胡勇胜, 王跃生, 徐淑银, 李泓, 陈立泉 2012 中国专利 ZL2012101071363]
- [3] Hu Y S, Wang Y S, Liu P, Chen L Q 2012 Chinese Patent ZL2012101765232 (in Chinese) [胡勇胜, 王跃生, 刘品, 陈立泉 2012 中国专利 ZL2012101765232]
- [4] HuYS, WangYS, XuSY, LiH, ChenLQ 2012 Chinese Patent ZL2012102721231 (in Chinese) [胡勇胜, 王跃生, 徐淑银, 李泓, 陈立泉 2012 中国专利 ZL2012102721231]
- [5] Hu Y S, Mu L Q, Chen L Q, Huang X J 2014 Chinese Patent ZL201410490257X (in Chinese) [胡勇胜, 穆林沁, 陈立泉, 黄学杰 2014 中国专利 ZL201410490257X]
- [6] Hu Y S, Xu S Y, Wang Y S, Li Y M, Chen L Q, Huang X J 2014 Chinese Patent ZL2014101955310 (in Chinese)
 [胡勇胜, 徐淑银, 王跃生, 李云明, 陈立泉, 黄学杰 2014 中 国专利 ZL2014101955310]
- [7] Hu Y S, Wu X Y, Mu L Q, Ding Y J, Chen L Q, Huang X J 2014 *Chinese Patent* ZL2014102450296 (in Chinese)
 [胡勇胜, 吴晓燕, 穆林沁, 丁月君, 陈立泉, 黄学杰 2014 中 国专利 ZL2014102450296]

- [8] Hu Y S, Li Y M, Xu S Y, Wang Y S, Chen L Q, Huang X J 2014 Chinese Patent ZL2014103425412 (in Chinese)
 [胡勇胜, 李云明, 徐淑银, 王跃生, 陈立泉, 黄学杰 2014 中 国专利 ZL2014103425412]
- [9] Hu Y S, Xu S Y, Li Y M, Chen L Q, Huang X J 2014 Chinese Patent ZL2014103479357 (in Chinese) [胡勇 胜, 徐淑银, 李云明, 陈立泉, 黄学杰 2014 中国专利 ZL2014103479357]
- [10] Hu Y S, Wang Y S, Chen L Q, Huang X J 2014 Chinese Patent ZL2014103642414 (in Chinese) [胡勇胜, 王跃生, 陈立泉, 黄学杰 2014 中国专利 ZL2014103642414]
- [11] Hu Y S, Mu L Q, Chen L Q 2014 Chinese Patent ZL2014105498969 (in Chinese) [胡勇胜, 穆林沁, 陈立泉 2014 中国专利 ZL2014105498969]
- [12] Hu Y S, Zhang Z Z, Xu K Q, Chen L Q, Huang X J 2014 Chinese Patent ZL2014107729525 (in Chinese) [胡勇胜, 章志珍, 徐凯琪, 陈立泉, 黄学杰 2014 中国专利 ZL2014107729525]
- [13] Hu Y S, Li Y M, Chen L Q 2015 Chinese Patent ZL2015100300759 (in Chinese) [胡勇胜, 李云明, 陈立泉 2015 中国专利 ZL2015100300759]
- [14] Hu Y S, Wang Y S, Chen L Q 2015 Chinese Patent ZL2015101700142 (in Chinese) [胡勇胜, 王跃生, 陈立泉 2015 中国专利 ZL2015101700142]
- [15] Hu Y S, Li Y M, Chen L Q 2015 Chinese Patent ZL2015107086328 (in Chinese) [胡勇胜, 李云明, 陈立泉 2015 中国专利 ZL2015107086328]
- [16] Hu Y S, Wang Y S, Liu P, Chen L Q, Huang X J
 2015 Chinese Patent ZL2015109471194 (in Chinese)
 [胡勇胜, 王跃生, 刘品, 陈立泉, 黄学杰 2015 中国专利
 ZL2015109471194]
- [17] Hu Y S, Li Y M, Xu S Y, Wang Y S, Chen L Q, Huang X J 2016 Japanese Patent JP2016-537294 A
- [18] Hu Y S, Mu L Q, Chen L Q 2017 US Patent US9 728 780 B2
- [19] Mu L, Xu S, Li Y, Hu Y S, Li H, Chen L, Huang X 2015 Adv. Mater. 27 6928
- [20] Li Y, Yang Z, Xu S, Mu L, Gu L, Hu Y S, Li H, Chen L 2015 Adv. Sci. 2 1500031
- [21] Mu L Q, Qi X G, Hu Y S, Li H, Chen L Q, Huang X J 2016 Energy Storage Sci. Tech. 5 324 (in Chinese) [穆林 沁, 戚兴国, 胡勇胜, 李泓, 陈立泉, 黄学杰 2016 储能科学 与技术 5 324]
- [22] Wang Y, Liu J, Lee B, Qiao R, Yang Z, Xu S, Yu X, Gu L, Hu Y S, Yang W, Kang K, Li H, Yang X Q, Chen L, Huang X 2015 Nat. Commun. 6 6401
- [23] Xu S, Wang Y, Ben L, Lü Y, Song N, Yang Z, Li Y, Mu L, Yang H T, Gu L, Hu Y S, Li H, Cheng Z H, Chen L, Huang X 2015 Adv. Energy Mater. 5 1501156
- [24] Wang Y, Mu L, Liu J, Yang Z, Yu X, Gu L, Hu Y S, Li H, Yang X Q, Chen L, Huang X 2015 Adv. Energy Mater. 5 1501005
- [25] Rong X, Liu J, Hu E, Liu Y, Wang Y, Wu J, Yu X, Page K, Hu Y S, Yang W, Li H, Yang X Q, Chen L, Huang X 2017 Joule 2 125
- [26] Li Y, Xu S, Wu X, Yu J, Wang Y, Hu Y S, Li H, Chen L, Huang X 2015 J. Mater. Chem. A 3 71

- [27] Li Y, Hu Y S, Titirici M M, Chen L, Huang X 2016 Adv. Energy Mater. 6 1600659
- [28] Li H B, Shen F, Luo W, Dai J Q, Han X G, Chen Y N, Yao Y G, Zhu H L, Fu K, Hitz E, Hu L B 2016 ACS Appl. Mater. Inter. 8 2204
- [29] Li Y, Hu Y S, Qi X, Rong X, Li H, Huang X, Chen L 2016 Energy Storage Mater. 5 191
- [30] Zhao L, Pan H L, Hu Y S, Li H, Chen L Q 2012 Chin. Phys. B 21 028201
- [31] Yu X, Pan H, Wan W, Ma C, Bai J, Meng Q, Ehrlich S N, Hu Y S, Yang X Q 2013 Nano Lett. 13 4721
- [32] Sun Y, Zhao L, Pan H, Lu X, Gu L, Hu Y S, Li H, Armand M, Ikuhara Y, Chen L, Huang X 2013 Nat. Commun. 4 1870
- [33] Wang Y, Yu X, Xu S, Bai J, Xiao R, Hu Y S, Li H, Yang X Q, Chen L, Huang X 2013 Nat. Commun. 4 2365
- [34] Wang Y, Xiao R, Hu Y S, Avdeev M, Chen L 2015 Nat. Commun. 6 6954
- [35] Zhao C, Avdeev M, Chen L, Hu Y S 2018 Angew. Chem. Int. Ed. https://doi.org/10.1002/anie.201801923
- [36] Zhao L, Zhao J, Hu Y S, Li H, Zhou Z, Armand M, Chen L 2012 Adv. Energy Mater. 2 962

- [37] Mu L, Lu Y, Wu X, Ding Y, Hu Y S, Li H, Chen L, Huang X 2017 Green Energy & Environ. 3 63
- [38] Wu X, Jin S, Zhang Z, Jiang L, Mu L, Hu Y S, Li H, Chen X, Armand M, Chen L, Huang X 2015 Sci. Adv. 1 e1500330
- [39] Jian Z, Han W, Lu X, Yang H, Hu Y S, Zhou J, Zhou Z, Li J, Chen W, Chen D, Chen L 2013 Adv. Energy Mater. 3 156
- [40] Zhang Z, Zhang Q, Shi J, Chu Y S, Yu X, Xu K, Ge M, Yan H, Li W, Gu L, Hu Y S, Li H, Yang X Q, Chen L, Huang X 2017 Adv. Energy Mater. 7 1601196
- [41] Qi X, Ma Q, Liu L, Hu Y S, Li H, Zhou Z, Huang X, Chen L 2016 ChemElectroChem 3 1741
- [42] Ma Q, Hu Y S, Li H, Chen L, Huang X, Zhou Z 2018 *Acta Phys.- Chim. Sin.* 34 213 (in Chinese) [马强, 胡勇 胜, 李泓, 陈立泉, 黄学杰, 周志彬 2018 物理化学学报 34 213]
- [43] Ma Q, Liu J, Qi X, Rong X, Shao Y, Feng W, Nie J, Hu Y S, Li H, Huang X, Chen L, Zhou Z 2017 J. Mater. Chem. A 5 7738

Research progress of materials and devices for room-temperature Na-ion batteries^{*}

Lu Ya-Xiang Zhao Cheng-Long Rong Xiao-Hui Chen Li-Quan Hu Yong-Sheng[†]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)(Received 28 April 2018; revised manuscript received 9 May 2018)

Abstract

Among various electrochemical energy storage technologies, room-temperature Na-ion batteries (NIBs) are regarded as ideal candidates in large-scale energy storage field due to advantages of abundant resources and low material cost in addition to their characteristics of high energy density and long cycle life. Since 2011, the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (IOP-Chinese Academy of Sciences) has devoted to developing the cost-effective and environmentalsafe NIBs, and attained many original achievements in the research of cathode, anode and electrolyte materials, and also developed Na-ion pouch cells with capacities of > 1 Ah. For instance, the highly reversible Cu^{2+}/Cu^{3+} redox was discovered for the first time and the low cost Na-Cu-Fe-Mn-O layered oxide cathodes have been designed accordingly; the anthracite-derived carbon anodes have been exploited via a simple one-step carbonization process with a high performance-to-price ratio; a new type of NaFSI sodium salt was first used in the non-aqueous carbonate electrolyte to significantly improve the performance of electrode materials, etc. This review summarizes the important progress and breakthroughs achieved in IOP-Chinese Academy of Sciences for materials and devices of NIBs. We hope that these contributions conduce to realizing the industrialization of NIBs.

Keywords: Na-ion battery, cathode material, anode material, electrolyte material

PACS: 06.60.Ei, 07.05.Fb, 45.20.dh, 88.30.P-

DOI: 10.7498/aps.67.20180847

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFB0901500) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51725206, 51421002).

[†] Corresponding author. E-mail: yshu@iphy.ac.cn