

一类阴离子自由基液态电极材料研究

余觉知 胡勇胜 李泓 黄学杰 陈立泉

Radical anion based liquid electrode materials

Yu Jue-Zhi Hu Yong-Sheng Li Hong Huang Xue-Jie Chen Li-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 088201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.088201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.088201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电子结构与输运特性

Electronic structure and transport properties of cathode material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ for lithium-ion battery

物理学报.2015, 64(24): 248201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248201>

基于单粒子模型与偏微分方程的锂离子电池建模与故障监测

Modeling and failure monitor of Li-ion battery based on single particle model and partial difference equations

物理学报.2015, 64(10): 108202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108202>

$\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{Graphene}$ 复合材料的制备与电化学性能研究

Preparation and electrochemical properties of $\text{Co}_2\text{SnO}_4/\text{graphene}$ composites

物理学报.2014, 63(19): 198201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.198201>

锂离子电池 SnSb/C 复合负极材料的热碳还原法制备及电化学性能研究

Lithium intercalation properties of SnSb/C composite in carbonthermal reduction as the anode material for lithium ion battery

物理学报.2014, 63(16): 168201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.168201>

LiCoO_2 电池正极微结构模拟退火重构及传输物性预测

Simulated annealing reconstruction of LiCoO_2 cathode microstructure and prediction of its effective transport properties

物理学报.2014, 63(4): 048202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048202>

一类阴离子自由基液态电极材料研究*

余觉知 胡勇胜† 李泓 黄学杰 陈立泉

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(中国科学院大学物理学院, 北京 100049)

(2017年3月7日收到; 2017年3月8日收到修改稿)

将碱金属溶于含有芳香化合物的醚类溶剂, 碱金属的一个电子转移给芳香化合物形成一个碱金属离子和一个阴离子自由基, 同时溶于醚类溶剂得到一类具有高电子电导率和离子电导率的蓝黑色液体. 当碱金属为钠、芳香化合物为联苯、醚类溶剂为乙二醇二甲醚时, 其电子电导率和离子电导率分别为 $8.4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $3.6 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 电极电位为 $0.09 \text{ V vs. Na/Na}^+$, 适合作为负极材料, 具有原材料低廉、易于制备等优点. 我们将该液体作为负极, 分别以苯醌和蒽醌(AQ)溶液作为正极构建了一种新型二次电池, 结果表明以AQ溶液作为正极的电池具有长循环寿命、低成本的优势. 该阴离子自由基液态负极材料的提出为开发新型的储能电池提供了新思路.

关键词: 碱金属, 芳香化合物, 阴离子自由基, 液态电极材料, 混合导体

PACS: 82.47.Cb, 82.45.Fk, 82.45.-h, 82.30.Fi

DOI: 10.7498/aps.66.088201

1 引言

利用二次电池存储风能、太阳能等新能源发电的技术具有不受地理位置限制、环境友好、模块化高、可移动、安装调试较容易等优势. 随着新能源发电的迅猛发展, 储能电池的需求日益剧增, 对储能电池的应用研究和新型电池的技术开发也得到了快速的发展. 目前, 锂离子电池、液流电池、钠硫电池等相对成熟的电池储能系统正在进行积极的示范运营. 但是对储能电池来说, 电池系统以及原材料的成本则是越低越占优势, 对电池系统的寿命要求也比一般的电池要高. 近年来, 国内外的研究人员相继开发出了多种新型的具备更低价格、更长寿命的二次电池. 美国西北太平洋国家实验室(PNNL)利用相对廉价的四甲氧基哌啉(TEMPO)的有机溶液为正极、金属锂为负极开发了具有 $200 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ 的锂金属液流电池, 相对于传统的全钒液流电池, 其能量密度得到了大幅度提

高. 但是金属锂的安全性以及与电解液的副反应问题仍需解决. 之后他们还开发了 Zn/I 等新型低成本液流电池^[1,2], 但是仍处于实验室演示阶段, 实际的循环寿命有限. 除了新型液流电池以外, 大量文献还报道了具有低成本优势的低温以及室温钠硫电池. Yu和Manthiram^[3-5]利用多硫化钠溶液作正极、金属钠作为负极组装研究了一种有机电解液室温钠硫电池. 但是金属钠的活性比金属锂高, 这种有机电解液室温钠硫电池同样面临安全性以及长循环性能的严重考验. 新型的电极材料以及电化学系统的研发还在不断进行^[6-12].

本文报道了一类新型液态负极, 这类液态负极是将金属钠溶解于含有联苯的醚类溶液中而得到的溶液. 研究表明, 这类液态负极能够进行可逆的充放电, 并且具有很高的电导率 $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 以及低的电极电位 $0.09 \text{ V vs. Na/Na}^+$, 另外还具有原材料成本低廉、易于制备等优点. 我们将金属钠和联苯溶于乙二醇二甲醚得到的液体作为负极, 分别以苯醌(BQ)、蒽醌(AQ)溶液作为正极演示了

* 国家自然科学基金(批准号: 51222210, 11234013, 51421002)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yshu@iphy.ac.cn

一种新型的二次电池, 结果表明这种新型二次电池具有长循环寿命、低成本的优势. 该阴离子自由基液态负极材料的提出为开发新型的储能电池提供了新思路.

2 实验方法

液态负极的制备方法: 在充满氩气的手套箱中称取 1.54 g 联苯 (BP) 溶解于 10 mL 乙二醇二甲醚 (DME), 之后将 0.23 g 金属钠加入其中. 静置 2 h 即可得到蓝黑色的 1 mol·L⁻¹ DME 基液态负极材料, 其他液态负极采用同样的方法制备得到. 液态正极的制备方法: 分别将 1.08 g 的 BQ 和 1.04 g 的 AQ 溶解于 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaClO₄-PC 溶剂中.

电子顺磁共振谱测试方法: 使用 Bruker ER 200D-SRC 型 X-band 电子自旋共振 (ESR) 谱仪进行电子顺磁共振测试. 所有的样品均装于直径为 4 mm 的石英样品管. 测试时直接将样品管插入一个试管, 然后将整个试管插入共振腔中. 测试温度为室温, 微波频率为 9.485 GHz, 中心磁场为 337 mmT, 扫描宽度 60 mmT, 扫描时间 100 s.

全电池的制备方法: 将 1 mL 液态负极加入到 Na-β"-Al₂O₃ (BASE) 陶瓷管中, 以泡沫镍作为集流体. 之后将 AQ 或 BQ 液态正极加入到不锈钢壳里, 以碳毡作为集流体. 最后将陶瓷管插入到充满液态正极的不锈钢壳, 密封电池口即可. 充放电测试在 Land 电化学测试系统上进行, 采用恒流充放电模式, 充放电电压范围为 1.5—3.0 V 之间.

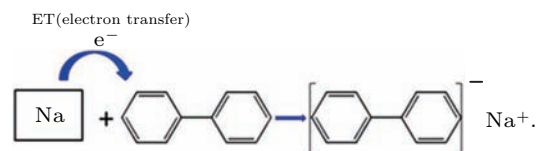
电导率的测试方法: 取一定量的液态负极放入玻璃试管中, 之后插入电导电极 (ROSULL DJS-1), 电池常数为 $k = 1.05$. 利用 Zhaner IM 6e 电化学工作站测试其电化学阻抗谱, 测试频率为 100 mHz 到 6 MHz. 之后通过测得的电阻值 R 和电池常数 k 计算其总电导率 $\sigma = k/R \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 电子电导率的测试方法为直流极化的方法, 在这里我们采用 Pt/液态负极/Pt 的电池结构, 其中 Pt 金属起到阻塞离子传导电子的作用.

3 实验结果与讨论

3.1 液态负极及其物理性能

文献中曾经报道碱金属可以溶解在含有芳香化合物的醚类溶剂中^[13–17], 但是一直以来并未有

关于这种溶液的电导率以及利用这种溶液作为二次电池电极材料的报道. 图 1 中的插图为将金属钠和联苯溶于醚类溶剂中得到的一类蓝黑色液态负极的照片. 将金属钠和联苯加入到醚类溶剂中, 其中的联苯分子会与金属钠发生如下的电荷转移反应:



可以看到反应之后的产物为联苯阴离子自由基. 我们知道联苯为共轭分子, 在金属钠低的化学势驱动下其反键轨道 π^* 可以得到一个电子成为带一个电子的自由基. 电子的自旋量子数为 1/2, 在外磁场中有两种取向: 对应的能量为 $-1/2g\beta H$ 和 $+1/2g\beta H$, 两能级之间的能量差为 $g\beta H$. 当外加上频率为 ν 的电磁波使恰能满足 $h\nu = g\beta H$ 这一条件时, 低能级的电子即吸收电磁波能量而跃迁到高能级, 这就是电子顺磁共振的原理. 我们对得到的 DME 基液态负极以及四乙二醇二甲醚 (TEGDME) 基液态负极进行了 ESR 表征, 图 1 为其顺磁共振谱. 可以看到明显的单电子顺磁共振信号, 这说明了 BP 自由基的确存在于这个溶液中.

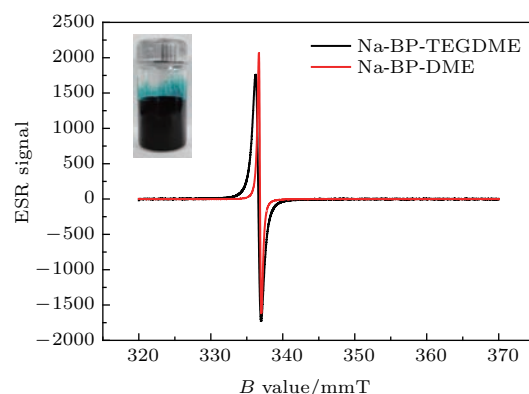


图 1 (网刊彩色) DME 基液态负极以及 TEGDME 基液态负极的 ESR 谱图

Fig. 1. (color online) Digital photograph of Na-BP-DME and ESR spectrum of Na-BP-DME and Na-BP-TEGDME liquid anode.

导电性对于电极材料来说至关重要, 因此我们利用电化学阻抗谱对不同溶剂液态负极的总电导率进行了研究 (表 1). 可以看到液态负极的总电导率按照 DME > 二乙二醇二甲醚 (DEGDME)

> 三乙二醇二甲醚 (TRGDME) > TEGDME 的顺序递减, 其中 DME 基液态负极的电导率为 $\sigma = 1.2 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, TEGDME 基液态负极的电导率为 $\sigma = 2.5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 高的电导率有利于减小电极的欧姆极化, 从而提高电池的倍率性能. 考虑到电子可以在联苯分子间传输, 那么这种碱金属溶液可能是一种电子导体. 基于此我们用直流极化的方法研究了其电子电导率. 图 2 为不同溶剂液态负极的直流极化曲线, 计算得到的电子电导率列于表 1, 其离子电导率由总电导率减去电子电导率得到. 可以看到用 Pt 电极阻塞了离子传导之后电子仍然能导通, 证明了这种液态负极具有电子导电的特性. 在电场下传导电子的机理为电子在联苯自由基 (BP $^{\cdot-}$) 之间的传递.

通过以上的研究得知, 将金属钠和联苯溶于醚类溶剂得到的溶液是一种自由基阴离子化合物, 具有高电导率, 可能会是一个良好的液态负极材料. 为了验证其作为电极材料的电极电位, 我们组装了 Na-BP-Ether|BASE|Na 半电池 (BASE: Na- β'' -Al₂O₃), 通过图 3 的开路电位 (OCV) 测试, 可以看到几种液态负极相对于 Na/Na⁺ 的电位为 0.09 V 左右, 低电位有利于提高全电池的输出电压, 从而提高能量密度.

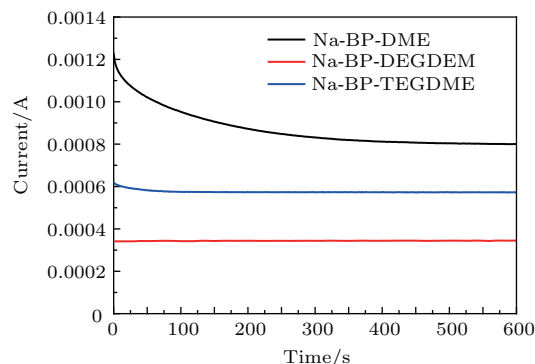


图 2 (网刊彩色) 不同溶剂液态负极的直流极化曲线
Fig. 2. (color online) DC polarization profiles of liquid anodes with different ethers.

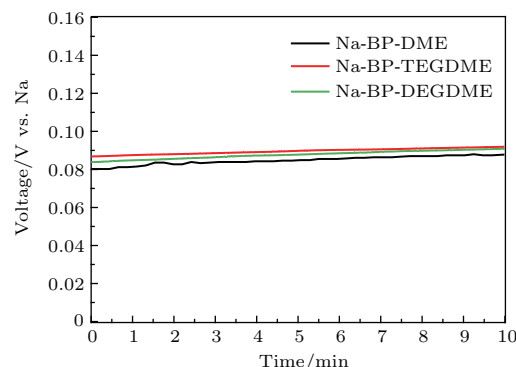


图 3 (网刊彩色) 不同液态负极的开路电压图
Fig. 3. (color online) Open circuit voltage profiles of different liquid anodes.

表 1 不同溶剂的液态负极电导率 (Na 和联苯均为 1 mol/L)
Table 1. Conductivity of liquid anodes with different ethers (Na : BP = 1 : 1).

液态负极	Na-BP-DME	Na-BP-DEGDME	Na-BP-TEGDME
总电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1.2×10^{-2}	7×10^{-3}	2.5×10^{-3}
电子电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	8.4×10^{-3}	4.1×10^{-3}	9.0×10^{-4}
离子电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	3.6×10^{-3}	2.9×10^{-3}	1.6×10^{-3}

3.2 全电池电化学性能

我们利用 BQ 和 AQ 溶液作为正极演示了一种新型的二次电池, 同时也验证了 DME 基液态负极的可行性. 醌类物质具有结构简单、易于获得、价格低廉的优点, 适合于作为长寿命储能电池电极材料. 我们分别将 BQ, AQ 溶解于 0.5 mol/L NaClO₄-PC 溶液中作为正极制作了两种电池. 图 4 为 BQ 溶液作为正极的 Na-BP-DME|BASE|BQ 电池的充放电曲线, 可以看到这个电池显示了 2.4 V 的放电平台, 其可逆比容量可达 300 mA $\cdot$ h $\cdot$ g⁻¹ (以

BQ 质量计算), 从充放电曲线上可以看出 BQ 是一种较好的高容量正极材料. 但是从循环的过程中我们可以看到其比容量迅速衰减, 说明 BQ 并不能稳定的循环. 图 5(a) 为 AQ 溶液作为正极的 Na-BP-DME|BASE|AQ 电池的充放电曲线, 可以看到该电池显示了 1.9 V 的放电平台, 其可逆的比容量可以达到 245 mA $\cdot$ h $\cdot$ g⁻¹ (以 AQ 质量计算). 图 5(b) 展示了 Na-BP-DME|BASE|AQ 电池的循环性能, 可以看到在循环了 150 周之后比容量保持率仍然为 100%, 说明这个体系能够进行长期的稳定循环.

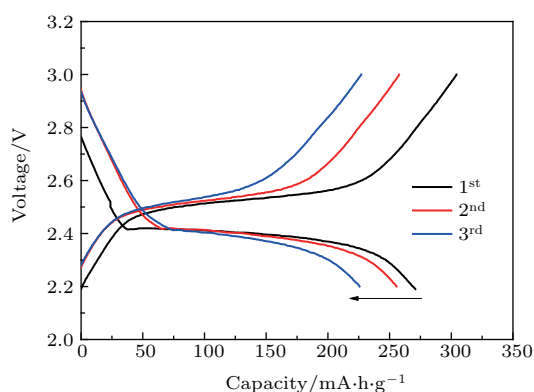


图4 (网刊彩色) Na-BP-DME|BASE|BQ 电池充放电曲线

Fig. 4. (color online) Charge-discharge profiles of Na-BP-DME|BASE|BQ single cell.

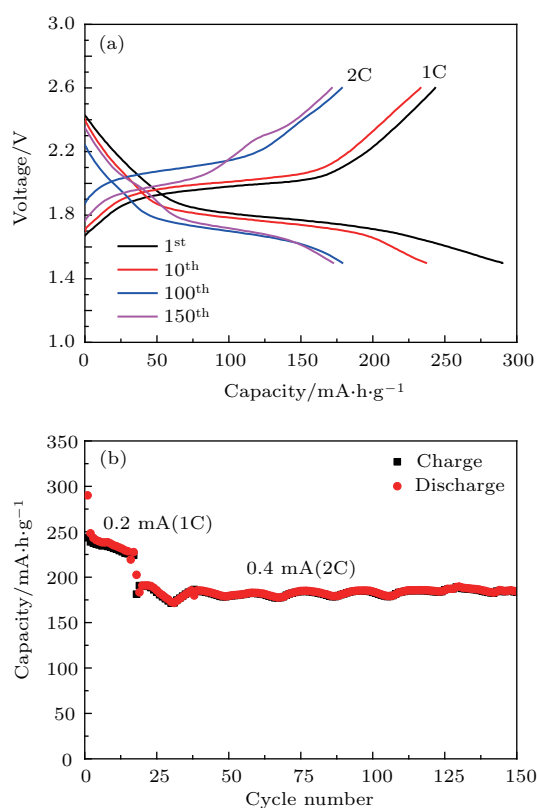


图5 (网刊彩色) (a) Na-BP-DME|BASE|AQ 电池的充放电曲线; (b) Na-BP-DME|BASE|AQ 电池循环性能

Fig. 5. (color online) (a) Charge-discharge profiles of Na-BP-DME|BASE|AQ single cell; (b) cycling performance of Na-BP-DME|BASE|AQ single cell.

4 结 论

本文通过将碱金属溶于联苯和醚类的混合溶剂得到了一类新型液态负极材料. 通过电子顺磁共振研究发现, 该溶液中存在未配对的自由电子, 说明在碱金属与联苯之间发生了电子转移, 生成的阴离子自由基在醚类溶剂中能够稳定存

在. 进一步研究发现, 这种液态负极具有较高的电导率 ($10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和低的电极电位 (0.09 V vs. Na/Na⁺). 高的电导率以及低的电位有利于提高全电池的能量密度和倍率性能. 我们以这种液态电极材料为负极构建并研究了以 BQ 和 AQ 溶液为正极的新型二次电池的电化学性能. 结果表明 BQ 液态正极电池显示了 2.4 V 的高放电电压平台以及 300 mA·h·g⁻¹ 的比容量, 但是 BQ 在循环过程中不稳定, 其容量随循环迅速衰减. 而 AQ 液态正极具有高的循环稳定性, 在循环了 150 周之后容量没有衰减, 其放电电压平台为 1.9 V, 可逆的比容量为 245 mA·h·g⁻¹. 本文工作为开发新型的储能电池提供了新思路, 并且该液体具有较好的离子与电子混合导电能力, 可能也会呈现一些其他特殊物理性能, 应用于其他器件中, 例如温差电池等.

参考文献

- [1] Wei X, Xu W, Vijayakumar M, Cosimbescu L, Liu T, Sprenkle V, Wang W 2014 *Adv. Mater.* **26** 7649
- [2] Li B, Nie Z, Vijayakumar M, Li G, Liu J, Sprenkle V, Wang W 2015 *Nat. Comm.* **6** 6303
- [3] Yu X, Manthiram A 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 22952
- [4] Yu X, Manthiram A 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500350
- [5] Yu X, Manthiram A 2016 *Chem. Mater.* **28** 896
- [6] Yang Y, Zheng G, Cui Y 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1552
- [7] Wang K, Jiang K, Chung B, Ouchi T, Burke P J, Boyesen D A, Bradwell D J, Kim H, Muecke U, Sadoway D R 2014 *Nature* **514** 348
- [8] Huskinson B, Marshak M P, Suh C, Er S, Gerhardt M R, Galvin C J, Chen X, Aspuru-Guzik A, Gordon R G, Aziz M J 2014 *Nature* **505** 195
- [9] Duduta M, Ho B, Wood V C, Limthongkul P, Brunini V E, Carter W C, Chiang Y M 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 511
- [10] Janoschka T, Martin N, Martin U, Friebe C, Morgenstern S, Hiller H, Hager M D, Schubert U S 2015 *Nature* **527** 78
- [11] Pan H L, Hu Y S, Chen L Q 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 2338
- [12] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, Komaba S 2014 *Chem. Rev.* **114** 11636
- [13] Scott N, Walker J, Hansley V 1936 *J. Am. Chem. Soc.* **58** 2442
- [14] Freeman P K, Hutchinson L L 1980 *J. Org. Chem.* **45** 1924
- [15] Connolly N G, Geiger W E 1996 *Chem. Rev.* **96** 877
- [16] Holy N 1974 *Chem. Rev.* **74** 243
- [17] Garst J F 1971 *Acc. Chem. Res.* **4** 400

Radical anion based liquid electrode materials*

Yu Jue-Zhi Hu Yong-Sheng[†] Li Hong Huang Xue-Jie Chen Li-Quan

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(College of Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 7 March 2017; revised manuscript received 8 March 2017)

Abstract

Electrochemical batteries for wind and solar renewable energy storage have attracted world-wide attention, due to their merits of flexibility, modularity and being environmental friendly. Nowadays, new rechargeable battery systems are highly desired for large-scale electrical energy storage. Here in this paper, we report that alkali metal can be dissolved into aromatic compound-ether solvent to obtain a dark blue solution with high conductivity. This solution consists of alkali metal cation and radical anion generated by electron transfer reaction between alkali metal and aromatic compounds. For instance, sodium and biphenyl can be dissolved into 1,2-dimethoxyethane to obtain a dark blue solution which exhibits high electronic conductivity ($8.4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), high ionic conductivity ($3.6 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), low potential 0.09 V vs. Na/Na⁺ and low cost. Using this solution as the anode, we demonstrate a new rechargeable battery with quinone liquid cathode. It is found that the battery with anthraquinone (AQ) liquid cathode displays long cycle ability, low cost properties. This work proposes a new strategy for designing the electrode materials and rechargeable battery systems. Furthermore, this kind of liquid may possess other unique physical properties and might be used in other devices, like thermoelectric battery.

Keywords: alkali metal, aromatic compounds, radical anion, liquid electrode material, mixed conductor

PACS: 82.47.Cb, 82.45.Fk, 82.45.-h, 82.30.Fi

DOI: 10.7498/aps.66.088201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51222210, 11234013, 51421002).

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