

国外钠离子蓄电池开发及应用分析

本刊 陈梅

目前,锂离子蓄电池的应用已经从小的消费电子应用发展到大容量、大功率的电动车、自行车、摩托车等方面的使用。其正极使用的 LiCoO_2 及电解液所用 LiPF_6 中 Li 在地球上的存储量有限,而 Co 又为稀有金属,用资源丰富的 Fe、Mn 及 Ti 等过渡金属替代 Co,开发高比能量的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料,既可以降低成本又可以缓解资源短缺的压力。作为锂的替代材料,利用资源丰富的钠是最为理想的。

1 二硫化物作正极材料

钠的理论比容量为 1.17 Ah/g ,不足锂的二分之一,两者的标准电极电位差为 0.33 V 左右,单体电压也变低,钠离子体积是锂的 2 倍,在其结构中再嵌入晶格是比较困难的,金属钠表面保护膜较难形成,比锂的活性高,要求在低湿度、脱氧环境下操作的局限,发表的研究论文较少。日本的研究机构发现钠离子电池用的正极候选材料。对于大的钠离子而言,发现了能可逆充放电的晶格结构,即二元层状结构。如表 1 所示。

表 1 代表性的钠离子电池用正极活性物质

特点	结构	正极	对 Na 电压/V	初次放电比容量/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)
层状	CdI_2 型	TiS_2	1.7	190
	层状岩盐	NaFeO_2	3.3	80
顶点共有	Nasicon 结构	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0	80
		$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	2.7	70
		$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	2.6	60
		$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	2.4	45
		$\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	1.5	130
	石英	FePO_4	2.2	140
	钙钛矿	NaFeF_3	2.5	130
硫化铁矿类	FeS_2	1.2	63	

表 1 中 TiS_2 是锂离子蓄电池最初商品化时探讨过的正极活性物质,作为钠离子电池的正极时也显示出极好的可逆放电曲线,如图 1 所示。对锂金属负极的充放电曲线很平坦,平

均放电电压约为 2.2 V ,对钠金属负极的充放电曲线分两段的阶梯状,其放电平均电压为 1.8 V ,与锂金属负极相比降低了约 0.4 V ,这个电位差反映了锂和钠的标准电极电位差。锂电池单体的情况下, Li_xTiS_2 中($0 < x < 1$)锂的嵌入处是范德华瓦尔斯能级中被称作 Trigonal Antiprism 的六配位八面体(Ib 相),当换为 Na 单体时,图 1 中的高电位第一放电平台为范德华瓦尔斯能级嵌入一层 Na 的相结构,低电位第二放电平台对应层间 Na 嵌入的另一能级。与锂比较钠的充放电曲线并不逊色,比容量接近 240 mAh/g 的理论值。

另外具有同样层状结构的氧化物正极活性材料的是 NaFeO_2 ,是 AMO_2 型的岩盐结构材料。如图 2 所示, A^+ 和 M^{3+} 两种阳离子的半径相近时,相互掺杂形成不规则的岩盐结构的稳定相,显示不了正极所需的性能。因此不易得到廉价的 LiFeO_2 及 LiTiO_2 层状岩盐稳定相。然而将锂换为钠时,包括 NaFeO_2 在内所有的 3d 过渡金属都具有层状岩盐型 NaMO_2 的稳定相,容易得到层状岩盐结构的电化学性能。图 3 是使用固相烧结法得到的 NaFeO_2 及层状岩盐型氧化物正极活性物质对 Na 的充放电曲线,与 LiCoO_2 的充放电曲线类似。伴随充电 Fe^{3+} 氧化为 Fe^{4+} ,层状岩盐型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 通常由固相烧结法较难合成,可用离子交换法进行合成,相对 Li 在 4 V 放电平台处的比容量为 65 mAh/g ,而层状岩盐型 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 对 Na 的平均电压为 3.3 V ,可逆比容量达到 90 mAh/g ,超过了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$,如图 3 所示。由此证明 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 的层状岩盐结构有较好的稳定性,钠系正极比锂系正极显示出更大的可逆比容量。

2 三元顶点共有型正极材料

近年来 CoO_2 纳米颗粒具有(1)式的可逆转换反应,受到研究者的重视。

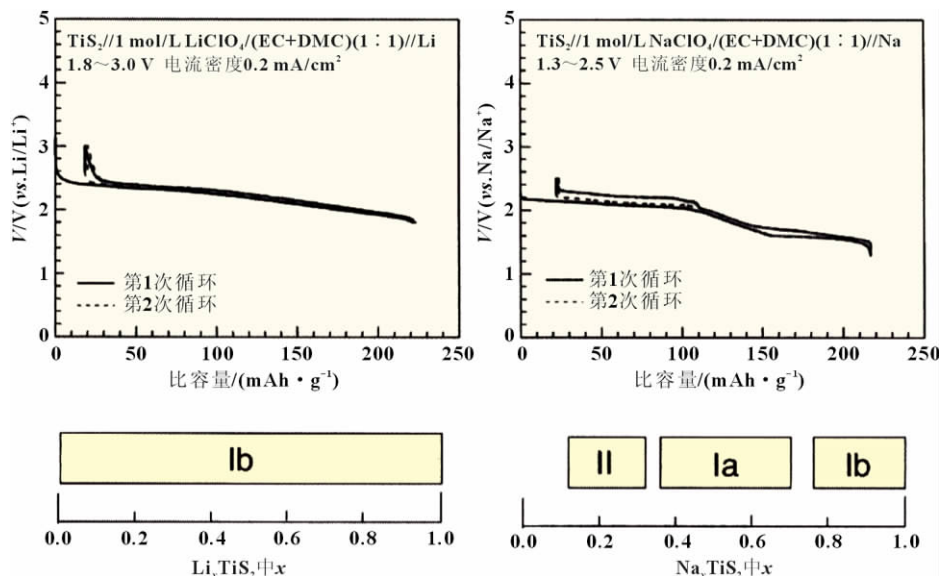


图 1 TiS_2 对锂和钠的充放电特性

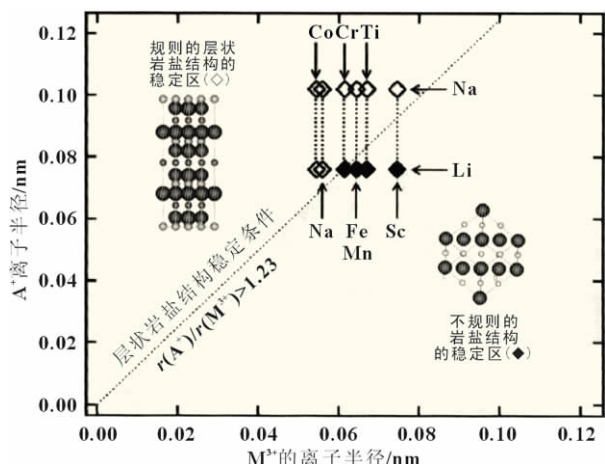


图2 AMO₂岩盐结晶结构图

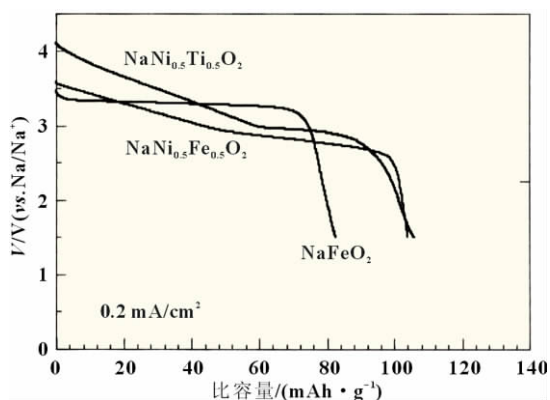
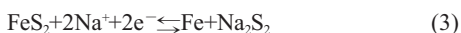
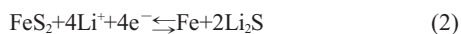


图3 层状岩盐型 NaFeO₂, NaNi_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 及 NaNi_{0.5}Fe_{0.5}O₂ 的放电曲线



反应中产生的放电电压是由 Li₂O 的生成能决定的, 所以即使 Co 被 Ni 及 Fe 置换后, 对 Li 负极的放电电压仅 1 V 左右, 而且因为放电生成物 Li₂O 的绝缘性, 充放电电压较大, 必须改良其导电性才能使产品实用化。但理论比容量可高达 710 mAh/g 左右, 是极具吸引力的。不仅过渡金属氧化物, 钛化物, 磷化物, 氟化物, 硫化物, 氢化物等各种金属化合物群中类似的 reversible 反应也被发现, 其中进行了三元顶点共有的硫化铁矿系的 FeS₂ 对 Li 及对 Na 相关的可逆相转变反应的研究, 如图 4 所示。分析 Na 的可逆容量减半的原因, 可能是因为 Li 单体电池及 Na 单体电池各自的放电反应为式(2)及式(3)中的放电生成物硫化锂(Li₂S)和硫化钠(Na₂S₂)的结构不同引起的。



3 碳负极

有关钠离子电池用负极活性物质报道较少, 结晶型 NiCo₂O₄, Tirado 等报告中平均放电电压(脱 Na 方向)约 1.5 V, 初期的放电比容量超过了 200 mAh/g。只是不可逆容量较大, 有待改善。将结晶型的 Co₃O₄ 及 Li₄Ti₅O₁₂ 分别对钠进行转换及嵌入反应, 前者是 NiCo₂O₄ 初次比容量的 2 倍, 为 400 mAh/g, 但循环的稳定性较差。另一方面, Li₄Ti₅O₁₂ 作为商品化的锂离子电池的负极, 对钠的平均放电电压约 1.2 V, 可逆比容量为

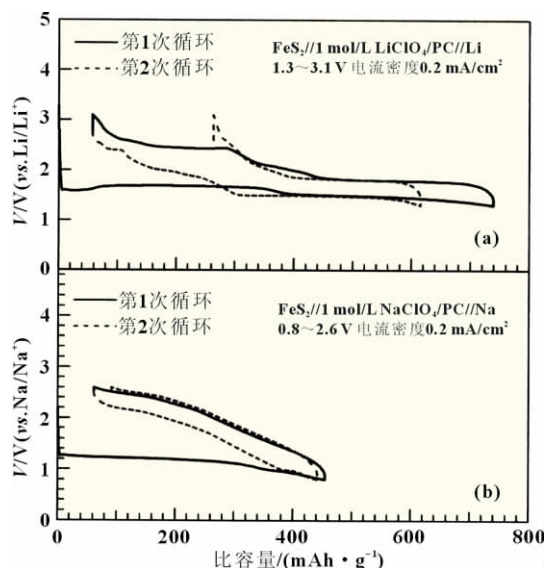


图4 硫化铁矿系 FeS₂ 对 Li(a)及对 Na(b)的充放电曲线

100 mAh/g, 循环稳定性好。

钠与锂不同, 其不能使用石墨负极, 人们探索了可用于钠离子嵌入且层间距较大的无定型碳材料。2010 年住友化学推出 1 600 °C 热处理的硬碳, 得到 400 mAh/g 稳定的可逆比容量, 推进钠离子电池的实用化进程。NaFeO₂ 正极与住友化学 1 600 °C 热处理的硬碳负极组合成钠离子电池的充放电曲线及循环特性如图 5 图 6 所示。这种钠离子电池的正极与负极的质量比为 16 : 1, 体积比为 3.1 : 1。

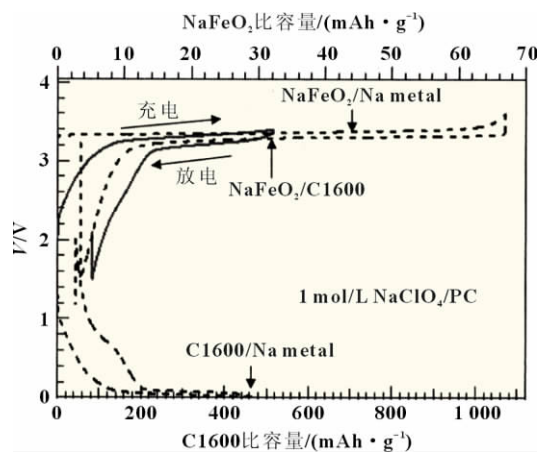


图5 钠离子电池(NaFeO₂/住友化学制作的硬碳)的充放电曲线

4 水体系钠离子电池

降低成本、解决高倍率放电及安全性是现在锂离子电池面临的三大课题。其中降低成本方面, 除采取正极脱钴及负极脱锂措施以外, 降低锂离子电池成本过程的关键是电解液需要采用水体系。采用水体系电解质, 不仅有望实现低成本, 又能提高转换率及安全性。水体系锂离子电池的最初报道是 1994 年的 J.R.Dahn 的 LiMn₂O₄//5 mol/L LiNO₃aq//VO₂ 水体系锂离子电池, 锂能在水体系中稳定地存在, 水溶液的电位窗由 Nernst 式 $1.23 - 0.059 \text{ pH} > E > -0.059 \text{ pH}$ 求得。pH=7 的水溶液时, 标准氢电极标准为 0.817 ~ -0.413 V, 锂电极为 3.862 ~ 2.632 V (钠电极为 3.531 ~ 2.301 V), 水体系钠离子电

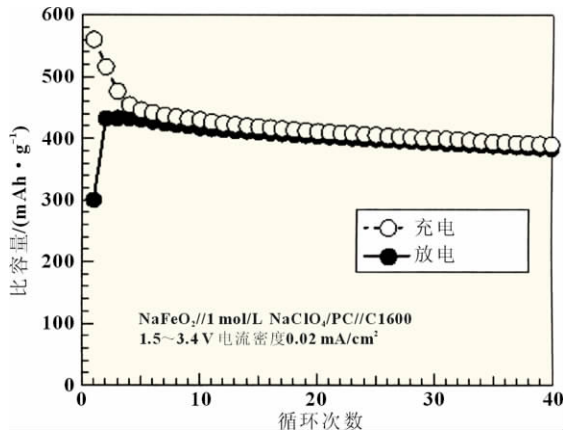
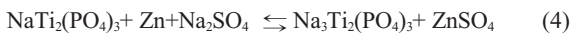


图6 钠离子电池(NaFeO₂/住友化学制作的硬碳)的充放电循环曲线

池的文献较少, J.F. Whitacre 等在 2009 年 ECS 秋季大会上发表了 Na_{0.44}MnO₂/1 mol/L Na₂SO₄/aq./活性碳的报道。图 7 是和水体系锂离子电池中的 LiTi₂(PO₄)₃ 具有相同 Nasicon 结构的 NaTi₂(PO₄)₃ 的充放电曲线, NaTi₂(PO₄)₃ 非水电解液中对 Na 电位为 2.1 V (银-银盐电极为基准相当于 -0.813 V), Ti⁴⁺/Ti³⁺ 的氧化还原反应对应的理论比容量为 132.8 mAh/g, 其具有平坦的可逆放电电压, 如图 7(b) 所示, 这是在 2 mol/L Na₂SO₄ 水体系电解液中 Zn 的充放电以银-银盐为参照电极绘制的, 电池反应如(4)所示。NaTi₂(PO₄)₃ 接近理论比容量 133 mAh/g。



水体系电解液中的阻抗较小, 在 2.0 mA/cm² 的大电流密度下, 比非水系的充放电过电压有所下降。

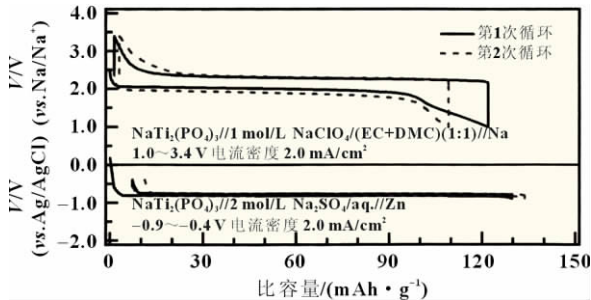


图7 非水系(a)及水系(b)电解液中 Nasicon 结构的 NaTi₂(PO₄)₃ 的充放电曲线

5 全固体钠离子对称电池

钠离子电池不仅利于环境保护, 更具经济性。钠离子半径较大, 与锂离子相比库仑引力小, 配位溶剂易脱离, 扩散速度快, 钠电池高速充放电性能可以更好。目前, Nasicon 型电解质中 Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)₃ (σ = 1.06 × 10⁻³ S · cm⁻¹) 的离子电导率比 Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ (σ = 2.4 × 10⁻⁴ S · cm⁻¹) 高的报道已被发表。这种 Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)₃ 使用固体电解质, 正负极间选用 R-3c 菱面体结晶对称的 Nasicon 型 Na₃V₂(PO₄)₃, 形成顶点共有 Nasicon 型钠离子电池。如图 8 所示, Na₃V₂(PO₄)₃ 中的 V⁴⁺/V³⁺, V³⁺/V²⁺ 的氧化还原反应, 对应钠负极的两段放电平台为 3.3 V 及 1.3 V。组合成单体电池对称结构的 Na₃V₂(PO₄)₃/Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)₃/Na₃V₂(PO₄)₃ 时充电使钠分离生成 Na_{3-x}V₂(PO₄)₃, 电位为 3.3 V 的正极, 钠嵌入生成 Na_{3+x}V₂(PO₄)₃, 电位为 1.3 V 的

负极, 得到其间差最大为 2 V 的电压。固体电池的问题是电解质与电极界面的物理接触点, 通过使双方的 Nasicon 型共享磷酸根而有所改善, 又因采用相同材料的正负极而构成对称电池, 令制造成本降低, 保存特性得以改善, 期望能抵消充放电过程正负极体积的变化。正负极质量比为 Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)₃:Na₃V₂(PO₄)₃:AB=49:49:2, 在 Nasicon 型固体电解质烧结基体两面进行丝网印刷后, 在氩气氛下 700 °C 烧 5 h, 65 MPa 下热压制成。Na_{3-x}V₂(PO₄)₃ 在 1.3 V 领域的可逆容量较正极的 3.3 V 小, 负极填充 3 倍于正极的质量, 使正负极的容量水平成对称单体, 如图 9 所示。

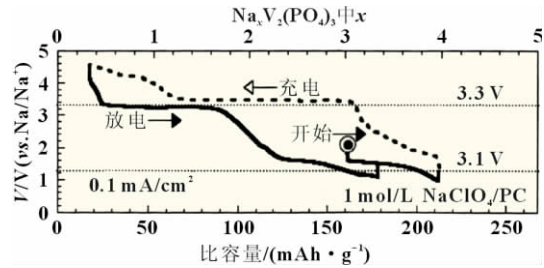


图8 Na_{3-x}V₂(PO₄)₃ 在非水溶质中对 Na 的充放电循环曲线

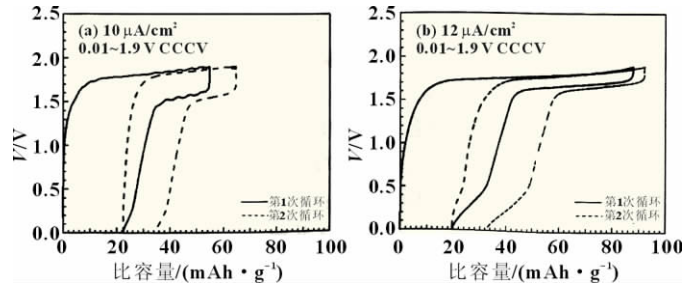


图9 Na₃V₂(PO₄)₃/Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)₃/Na₃V₂(PO₄)₃ 全固体钠离子对称电池单体的室温下充放电循环曲线

6 结束语

目前, 锂离子电池的大规模开发受到锂资源的限制, 锂电池安全性问题从技术上还没有根本解决。今后蓄电池大型化进程中, 材料成本所占比例增加, 更加受到资源的制约。日本东京电力公司(TEPCO)和 NGK 公司合作开发钠硫电池作为储能电池, 并于 2002 年开始进入商品化实施阶段, 截止 2005 年 10 月统计, 年产钠硫电池量已超过 100 MW, 同时开始向海外输出。

由于钠硫电池需要加热到 300 °C 以上, 钠和硫熔融后才能进行充放电, 内阻而产生的能量损失刚好用于电池保温。这样也大大提高了电池的效率。钠硫电池的理论比能量高, 可大电流、高功率放电, 无放电污染、无振动、低噪声, 利于环境保护, 没有自放电现象, 放电效率几乎可达 100%, 将多个单体电池组合后形成模块。模块的功率通常为几十千瓦, 通过模块串联可以很容易达到 MW 级, 直接用于大型储能。从功率提供能力、能量效率、安装成本、额定功率放电能力、安装场地要求、维护要求等多因素综合考虑, 钠硫电池的总特性最适合大规模储能系统应用。因钠硫电池只能在高温下反应, 在扩大其用途方面受到了限制。希望今后开发出克服锂离子电池和钠硫电池的缺点, 廉价并能在室温下驱动的钠离子电池。CJPS