

## 水系混合离子全电池 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$

唐晟阳 米常焕\* 王洁

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,江苏省能量转换材料与技术重点实验室,南京 210016)

**摘要:** 分别以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  为正负极,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Li}_2\text{SO}_4$  和  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的混合水溶液为电解液组装成一种水系混合离子全电池。分别将正负极材料在 3 种不同水相电解液( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  以及  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Li}_2\text{SO}_4+0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合电解液)中进行循环伏安和恒流充放电测试,结果发现, $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在上述电解液中仅有  $\text{Li}^+$ 的脱出/嵌入而  $\text{Na}^+$ 由于半径较大而不参与该过程, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  在 3 种电解液中  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 均参与嵌入/脱嵌过程,且  $\text{Li}^+$ 和  $\text{Na}^+$ 的嵌入/脱出峰电位相差不大,分别为  $-0.82$  和  $-0.64 \text{ V}$ ,  $-0.95$  和  $-0.75 \text{ V}$ ; 全电池在  $265 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下平均放电电压为  $1.55 \text{ V}$ , 充放电比容量分别为  $100.1$  和  $74.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

**关键词:** 水系全电池; 混合离子电解液; 高电压; 电化学性能; 循环伏安

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)07-1279-06

DOI:10.11862/CJIC.2018.155

## A Hybrid Aqueous Full Battery Based on $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Cathode and $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Anode

TANG Sheng-Yang MI Chang-Huan\* WANG Jie

(Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** A new aqueous full battery based on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode and  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  anode with the hybrid ion electrolytes ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Li}_2\text{SO}_4+0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) was presented. The electrochemical performances of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  in the different aqueous electrolytes ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Li}_2\text{SO}_4+0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) were characterized by the cyclic voltammetry ( $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) and the galvanostatic charge/discharge ( $265 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ). The results show that  $\text{Li}^+$  ion could de-intercalation/intercalation from/into  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  but  $\text{Na}^+$  could not because of its larger radius, and both ions ( $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$ ) could intercalation/de-intercalation into/from  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . The charge and discharge specific capacity was  $100.1$  and  $74.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively, with a higher discharge voltage ( $1.55 \text{ V}$ ) for this aqueous full battery.

**Keywords:** aqueous full battery; hybrid ion electrolytes; high voltage; electrochemical performance; cyclic voltammetry

近 30 年来,有机电解液的锂离子电池在各种移动器件及电动车等领域的广泛使用,使得锂离子电池成为国内外储能方向的研究热点。由于有机相锂离子电池的电解液采用有机溶剂存在安全隐患<sup>[1-4]</sup>,1994 年 Dahn 等<sup>[5-7]</sup>提出了水系锂离子电池的概念,相比有机系锂离子电池,其安全性较高,并且电解液

以水为溶剂,环境友好。锂资源消耗日益增大,从而导致价格上涨,研究人员将关注点转移到钠离子电池上来,钠储量(2.64%)远大于锂在地球的储量<sup>[8-11]</sup>。基于以上考虑,研究人员开发出一系列的全钠水系全电池。Zhang 等<sup>[12]</sup>以  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  和  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  为正负极材料研究了一种全 Nasicon(钠快离子导体)结构

收稿日期:2018-01-17。收修改稿日期:2018-04-29。

中央高校基本科研业务费专项资金(No.NJ2016058)、江苏省科技计划-产学研前瞻性联合研究项目(No.BY2016003-13)和江苏高校优势学科建设工程资助。

\*通信联系人。E-mail:mchmse@nuaa.edu.cn

的电池,其工作电压为1.2 V,循环50圈后容量几乎衰减至零。Li等<sup>[13]</sup>以Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub>和NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>为正负极材料组装了钠离子全电池,该体系在3C电流下具有3个放电平台,其中较平缓的平台仅为1.15 V。Wu等<sup>[14]</sup>研究了Na<sub>2</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub>和NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>为正负极材料的钠离子全电池,该体系虽然具有较好的循环保持率,但是其工作电压仍然较低,仅为1.27 V。提高单电池的电压的途径之一就是提高正极的工作电位,尖晶石锰酸锂在水系锂离子电池中的氧化还原电位较高,且不超过水的分解电位,其与钠离子电池的负极组装成电池(也就是混合离子电池)可能具有良好的电化学性能<sup>[15-16]</sup>。

多种离子的混合电池体系已有不少报道。刘兆平课题组<sup>[17-19]</sup>在2013年提出了“混合离子”的新概念,并且该课题组以Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub>和TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>为正负极材料构建了工作电压为1 V水系锂钠混合离子电池。随后,他们利用普鲁士蓝化合物Ni<sub>1</sub>Zn<sub>1</sub>HCF为正极,TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>为负极,混合碱金属离子水溶液为电解质,构建了工作电压超1.2 V的水系混合离子电池。最近该课题组Chen等合成出一种高电压水系混合离子电池正极材料普鲁士蓝化合物InHCF,并与NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>为负极匹配出工作电压达1.6 V、能量密度为56 Wh·kg<sup>-1</sup>、功率密度超2 700 W·kg<sup>-1</sup>的水系电池。此外,Yesibolati等<sup>[20]</sup>匹配了LiFePO<sub>4</sub>//Zn混合离子电池,采用ZnCl<sub>2</sub>,LiCl的混合溶液为电解液,该电池在0.6C放电电流下具有140 mAh·g<sup>-1</sup>的放电比容量,并且在6C的大电流密度下循环400圈后容量保持率仍然有80%。Wu等<sup>[21]</sup>研究了Na<sub>0.44</sub>MnO<sub>2</sub>//Zn混合体系的电化学性能,该体系虽然首圈充电容量仅为23.1 mAh·g<sup>-1</sup>,但是在之后的首圈放电以及后续的充放电循环时容量却得到大量的提升,首圈库伦效率超过400%。稳定后在0.2C的电流密度下有152 mAh·g<sup>-1</sup>的放电容量,并且该体系在前10圈容量衰减较快,之后趋于稳定。

基于以上分析,本文提出以锂离子电池的正极材料LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>为正极,钠离子电池的负极材料NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>为负极,以同时含有钠离子和锂离子的混合水溶液为电解液组装成混合离子全电池体系,并分析了其电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料合成

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>采用的溶胶-凝胶法制备,将乙酸锂、

乙酸锰、柠檬酸和葡萄糖按化学计量比溶于去离子水中,控制Li过量5%(w/w),室温搅拌1 h后超声混均,将其转移到真空干燥箱中80 °C干燥12 h,然后在管式炉中400 °C预烧4 h,取出研磨后再在800 °C煅烧8 h即得到正极材料LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C采用水热-固相结合制备。将3.4 mL C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti逐滴加入到40 mL C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>和10 mL NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(28%(w/w))组成的混合溶液中,连续搅拌1 h后,缓慢加入10 mL含有1.725 5 g NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液和10 mL含有265 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液。然后将得到的白色胶体转移到80 mL不锈钢反应釜中,并在140 °C保温24 h。待冷却至室温,将产物分别用蒸馏水和乙醇反复清洗几次,随后在真空干燥箱中以80 °C干燥24 h,取出研磨后再在管式炉中以5 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率升至800 °C,不进行保温处理,直接随炉冷却至室温即得白色粉末NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。取1 g NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>与0.2 g酒石酸混合后在N<sub>2</sub>气氛中以650 °C保温2 h,冷却至室温即得NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C复合材料。

### 1.2 物性表征

X射线衍射(XRD)采用德国D8 ADVANCE Da Vinci多功能X射线衍射仪测试管电压40 kV,管电流40 mA,辐射源为Cu K $\alpha$ ( $\lambda=0.154\text{ }056\text{ nm}$ ),探测器为固体探测器,测试角度范围为 $2\theta=10^\circ\text{--}80^\circ$ ,扫描电镜分析采用日本电子JEOL-7800场发射扫描电镜测试,将材料粉末固定于导电胶上,操作电压为20 kV。热重分析(TG)采用瑞士梅特勒TGA/DSC 1/1600热重差热分析仪测试。

### 1.3 电化学性能测试

正负极电极膜中的活性物质、导电剂(乙炔黑)、粘结剂(PTFE)的质量比均为8:1:1。将调匀的正负极浆料分别涂到不锈钢片上,120 °C真空干燥12 h即分别得到正负极电极片。三电极测试参比电极是饱和甘汞电极(除全电池外,文中的电位均是相对SCE),对电极采用1 cm×1 cm×0.1 mm的金属铂片,电解液是1 mol·L<sup>-1</sup> Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的混合水溶液。全电池的组装使用的CR2032扣式电池,正负极配比按实际比容量。循环伏安测试(CV)在电化学工作站CHI660E(上海辰华)上进行(1 mV·s<sup>-1</sup>),恒流充放电及循环稳定性的测试在蓝电充放电仪CT2001A上进行(LAND,武汉金诺),将新装全电池在265 mA·g<sup>-1</sup>电流密度下分别充放电循环5、10及15次后进行交流阻抗测试,交流阻抗测试(EIS)在

电化学工作站 CHI660E(上海辰华)上进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 与 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 表征

图 1 为所制备的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  复合材料的 XRD 图。从图 1(a)中可以看出  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 2 $\theta$  峰的位置分别对应于(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440)、(531)、(533)、(622), 这与尖晶石锰酸锂的标准卡片(PDF No.35-0782)一致, 说明合成的是尖晶石结构的锰酸锂, 并且衍射峰强度较高, 说明结晶度较好; 图 1(b)所示反应其主要晶体结构的  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的 2 $\theta$  峰位置分别对应于(012)、(104)、(110)、(113)、(202)、(024)、(116)、(300)、(119)、(131)、(128)、(226)、(2110)、(410)衍射峰, 与  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  标准

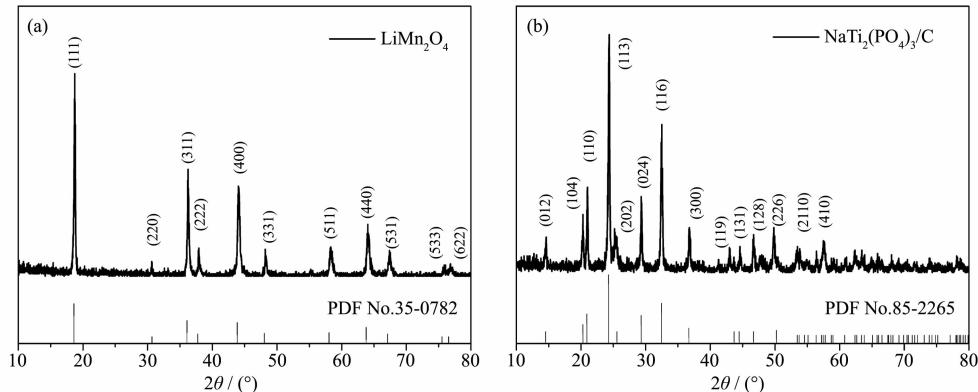


图 1  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a) 和  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (b) 的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a) and  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (b)

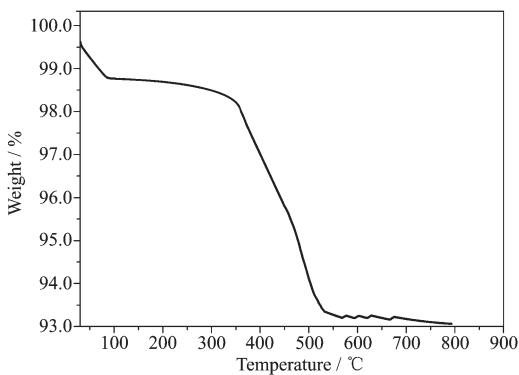


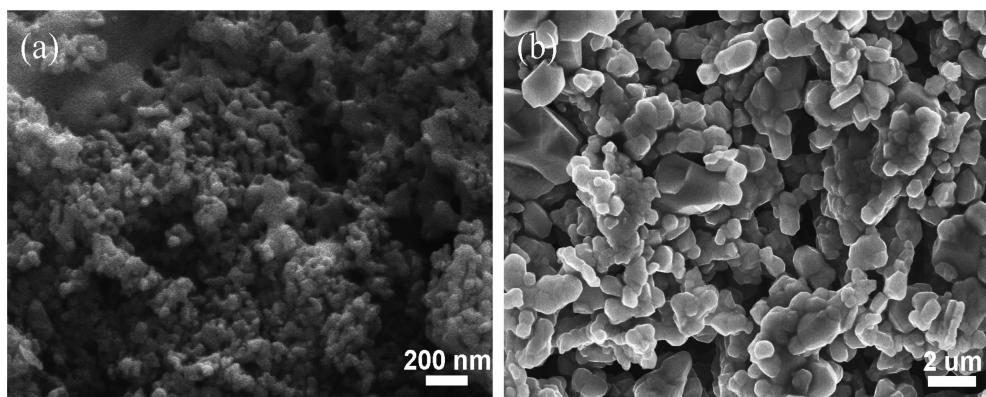
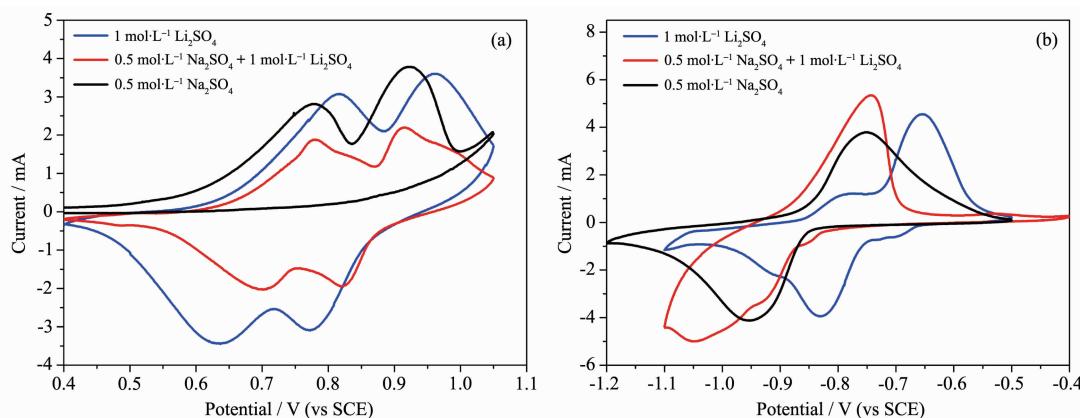
图 2  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  在空气气氛下的热重曲线图

Fig.2 TG curve of  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  in air

### 2.2 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 在 3 种电解液中的循环伏安测试

为了初步获得电解液对正负极材料的影响, 分别对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  在 3 种电解液( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  以及  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ) 中的循环伏安行为进行研究, 结果分别如图 4(a,b)所示。由图 4(a)可知,

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  混合电解液中的循环伏安行为进行研究, 结果分别如图 4(a,b)所示。由图 4(a)可知,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  电解液中有 2 个氧化峰, 分别位于 0.78 和 0.93 V, 而在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$  及  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  和  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$  的混合电解液中均有 2 对氧化/还原峰, 在  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  电解液中氧化峰分别位于 0.82 和 0.96 V, 还原峰分别位于 0.63 和 0.77 V<sup>[6,28]</sup>。在混合电解液中氧化峰分别位于 0.78 和 0.92 V, 还原峰位于 0.82 和 0.70 V 处。由此可知,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  中只有脱锂氧化峰, 无与之对应的嵌钠(或嵌锂)还原峰, 这说明  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  中发生锂离子脱出氧化过程后, 电解液中的钠离子并无法像其在含有锂离子的电解液中(如硫酸锂, 混合电解液以及有机相电解液)一样发生回嵌还原过程, 这可能与钠离子的半径比锂离子大有关<sup>[22-23]</sup>。为了验证这一点, 给出了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  中连续扫描的 CV 图,

图3  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (a) 和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b) 的扫描电镜图Fig.3 SEM images of  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (a) and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b)图4  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a) 和  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (b) 在 3 种电解液中的循环伏安曲线Fig.4 CV curves of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a) and  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (b) in 3 kinds of electrolytes

可知只有氧化峰而无还原峰，即只有脱锂氧化过程而无回嵌还原过程。同时也说明， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  及混合电解液中的 2 对氧化/还原峰与其在有机相电解液中一样，均对应于锂离子的脱出/嵌入过程，所涉及电化学反应方程式如下<sup>[4]</sup>：



$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  的循环伏安曲线如图 4(b) 所示，可以看出， $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中有一对明显的还原/氧化峰( $-0.95 \text{ V}/-0.75 \text{ V}$ )。在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$  混合电解液中除了一对明显的还原氧化峰( $-1.05 \text{ V}/-0.8 \text{ V}$ )外，还出现了 2 个小还原峰，分别位于 ( $-0.85 \text{ V}$  和  $-0.93 \text{ V}$ )，原因可能是，锂离子半径比钠离子小，二者在  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  中发生共嵌入。这由图 4(b) 中  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$  电解液中循环伏安曲线验证，在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Li}_2\text{SO}_4$  中除了位于  $-0.82 \text{ V}/-0.64 \text{ V}$  的主要还原/氧化峰外，在  $-0.71 \text{ V}$  和  $-0.78 \text{ V}$  处也出现

了一对小的还原/氧化峰，这与文献报道<sup>[24]</sup>一致，可能与在循环伏安扫描过程中随着锂离子和钠离子的共嵌入， $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  部分转变为  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  有关，可能涉及的电化学反应方程式如下<sup>[24,27]</sup>：

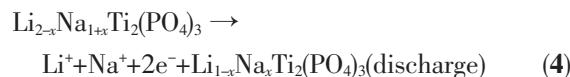
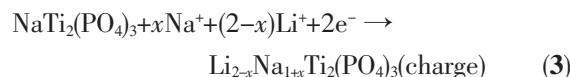
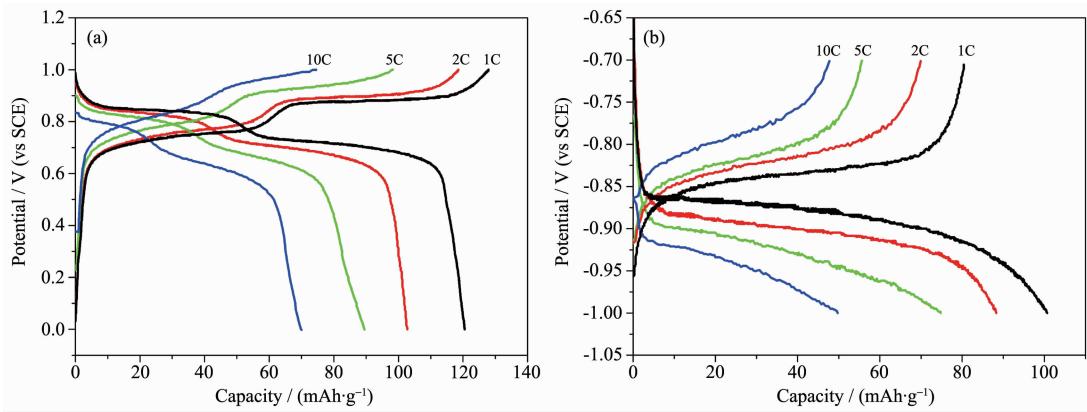


图 5 为  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  在混合电解液中的充放电曲线，从图 5(a) 中可以看出  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在混合电解液中同样具有充放电平台，充电平台为  $0.82$  和  $0.90 \text{ V}$ ，放电平台为  $0.71$  和  $0.78 \text{ V}$ ，这与循环伏安的氧化还原峰对应。在  $1\text{C}$  ( $1\text{C}=148 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的电流密度下充电曲线容量为  $129 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，放电容量为  $121 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，另外在  $2\text{C}$  电流密度下，充电容量为  $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，放电容量为  $102 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，库伦效率为  $84.29\%$ 。并且在  $10\text{C}$  的高电流密度下，放电容量依旧达  $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。并且充放电平台电压相差较小，说

图 5  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a) 和  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (b) 在混合电解液中的充放电曲线Fig.5 Charge and discharge curves of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a) and  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (b) in mixed electrolytes

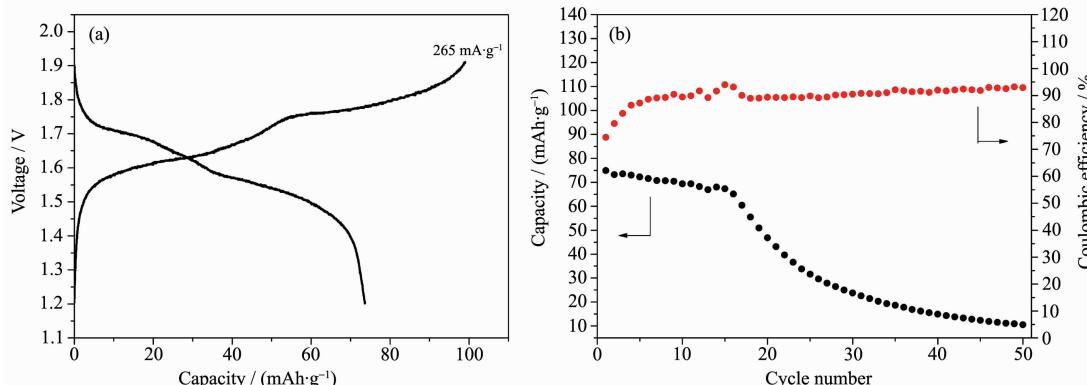
明该材料具有很小的极化,展现出较好的倍率性能。

图 5(b)为  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Li}_2\text{SO}_4$  混合溶液中的倍率性能曲线。充放电平台电压分别对应于  $-0.85$  和  $-0.90$  V。此外,该材料在  $1\text{C}$ ( $1\text{C}=132.8 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ )电流密度下,放电容量高达  $101.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,并且在  $10\text{C}$  的大电流密度下放电容量依旧可达  $50.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图 5 可知 2 种材料均具有较好的倍率性能,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  具有尖晶石结构,其内部的 3D 通道非常适合  $\text{Li}^+$  的快速嵌入脱出,从而提高倍率性能,而  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  具有钠超离子结构(NASICON),其内部有较大的空隙孔道,非常适合  $\text{Li}^+, \text{Na}^+$  的快速传输,是一类快离子导体材料,从材料本身来说,2 种材料均具有良好的倍率因素。此外,由于  $\text{Li}^+, \text{Na}^+$  水溶液中传输速率相比于有机系电解液中增加了 2 个数量级,因此在水系电解液下更加能展现出良好的倍率性能<sup>[25-28]</sup>。

### 2.3 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 全电池

图 6 分别为  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  全电池在  $265 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的充放电曲线和循环效率曲线。由图

6(a)可知,充放电的中值电压分别为  $1.75$  和  $1.55$  V,充放电容量分别达  $100.1$  和  $74.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,库伦效率为  $74.9\%$ ,相对于正极而言该库伦效率较低,原因可能是:(1)负极材料在小电流密度下具有较低的库伦效率;(2)较高的工作电压下发生水电解反应;(3)循环过程中电解液 pH 可能变化等<sup>[10]</sup>。从图 5(b)可以看出, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  体系全电池放电容量在前 17 圈较稳定,到该临界点后容量急剧下降,可能与循环到一定次数后电解液的干涸有关。此外,还对该体系进行了交流阻抗测试并采用等效电路拟合,其中  $R_s$  代表溶液电阻,  $R_{ct}$  代表电荷转移电阻,  $C$  表示电容,  $W$  表示离子在材料中扩散能力的 Warburg 阻抗。其测试结果如图 7 所示。可以看出,新装电池  $R_s$  较大,这与电池体系未活化有关,随着充放电循环的进行,  $R_s$  变小,说明体系得到了活化。循环 5 圈后的  $R_{ct}$  小于循环 10 圈以及 15 圈,并且 10 圈与 15 圈后电池阻抗图谱区别不大,这是因为循环充放电后电池体系得到了活化,溶液电阻、传质及传荷过程趋于稳定。针对上述的问题,后续我们将开展以下工作改

图 6  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  全电池的电化学性能曲线: (a) 充放电曲线; (b) 循环效率曲线Fig.6 Charge/discharge curve (a) and cycle efficient curve of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  full battery

善全电池寿命:(1)选择发挥正负极材料性能的适当充放电倍率;(2)进一步完善充放电条件,先恒流后恒压;(3)改进充放电电池模具等。

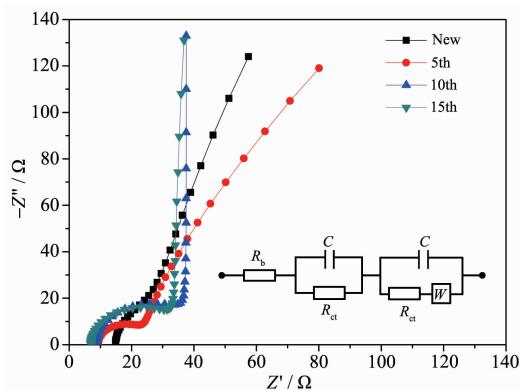


图7  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  全电池体系在混合电解液中的交流阻抗图

Fig.7 EIS spectra of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  full battery in mixed electrolytes

### 3 结 论

本文分别以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  为正负极,以  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的混合水溶液为电解液构建了一种水系混合离子全电池体系。该电池的平均工作电压为 1.55 V, 放电能量密度为  $58 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以活性物质质量计算)。在  $265 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下充放电比容量分别为 100.1 和  $74.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环 50 圈后放电比容量为  $10 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。虽然在电流密度选择、充放电条件的选择及电池模具的选取上还有待进一步工作,但该体系以其高工作电压及高能量密度在二次水系电池储能方面具有很大的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Hu M, Pang X L, Zhou Z. *J. Power Sources*, **2013**,**237**(3):229-242
- [2] Patoux S, Daniel L, Bourbon C, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**189**(1):344-352
- [3] Sun J, Li J G, Zhou T, et al. *Nano Energy*, **2016**,**27**:313-319
- [4] HUANG Yu-Dai(黄玉代), LI Juan(李娟), JIA Dian-Zeng(贾殿增). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2004**,**20**(7):837-840
- [5] Wang Y G, Xia Y Y. *Electrochim. Commun.*, **2005**,**7**:1138-1142
- [6] Luo J Y, Xia Y Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**:3877-3884
- [7] YI Jin(易金), WANG Yong-Gang(王永刚), XIA Yong-Yao (夏永姚). *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2013**,**58**:3274-3286
- [8] Sathiyaraj K, Akanksha P, Manickam M. *Electrochim. Acta*, **2012**,**60**:170-176
- [9] ZHANG Chuan-Xiang(张传香), HE Jian-Ping(何建平), ZHAO Gui-Wang(赵桂网), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(4):649-654
- [10] Zhao M S, Huang G L, Wang F, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**151**:50-55
- [11] ZHANG Ning(张宁), LIU Yong-Chang(刘永畅), CHEN Cheng-Cheng(陈程成) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(9):1739-1750
- [12] Zhang Q, Liao C Y, Zhai T Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2016**,**196**:470-478
- [13] Li Z, David Y, Xiang K, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2013**,**3**:290-294
- [14] Wu X Y, Cao L Y, Ai X P, et al. *Electrochim. Commun.*, **2013**,**31**:145-148
- [15] MI Chang-Huan(米常焕), TANG Sheng-Yang(唐晟阳), ZHANG Xiao-Gang(张校刚). *China Patent*, CN 107180966 A. 2017-09-19.
- [16] Qu Q T, Shi Y, Tian S, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**194**(2):1222-1225
- [17] Chen L, Gu Q W, Zhou X F, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**(6):1946(7 Pages)
- [18] Chen L, Zhang L Y, Zhou X F, et al. *ChemSuschem*, **2014**,**7**(8):2295-2302
- [19] Chen L, Shao H Z, Zhou X F, et al. *Nat. Commun.*, **2016**,**7**:11928(10 Pages)
- [20] Nulati Y, Nurzhan U, Aibolat K, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**152**:505-511
- [21] Wu X W, Li Y H, Xiang Y H, et al. *J. Power Sources*, **2016**,**336**:35-39
- [22] Shyue P O, Vincent L, Geoffroy H, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:3680-3688
- [23] Eiji H, Tetsuichi K, Itaru H, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9**:1045-1051
- [24] Chen L, Liu J Y, Guo Z W, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2016**,**163**:A904-A910
- [25] Li N C, Patrissi C, Che G, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(6):2044-2049
- [26] Tang W, Zhu Y S, Hou Y Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**:2093-2104
- [27] Delmas C, Nadiri A, Soubeyroux J L. *Solid State Ionics*, **1988**,**28-30**(Part 1):419-423
- [28] Sun D, Jin G, Tang Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2016**,**163**(7):A1388-A1393