

# 钠离子电池 正极材料



2014.6

# 本幻灯片 结构

1 概述

2 钠电池

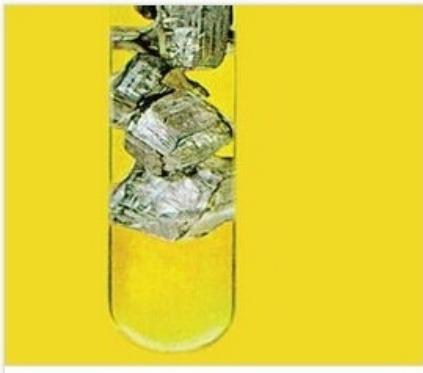
3 主要钠离子电池正极材料分类介绍

4 总结

# 概述

为什么会选择钠离子电池？

锂      Vs      钠



1. 储量有限且分布不均  
无法适应高性能储电设备的需求。

2. 锂离子电池的容量  
会随着充电次数缓慢衰退，  
与使用次数无关，而与温度有关。

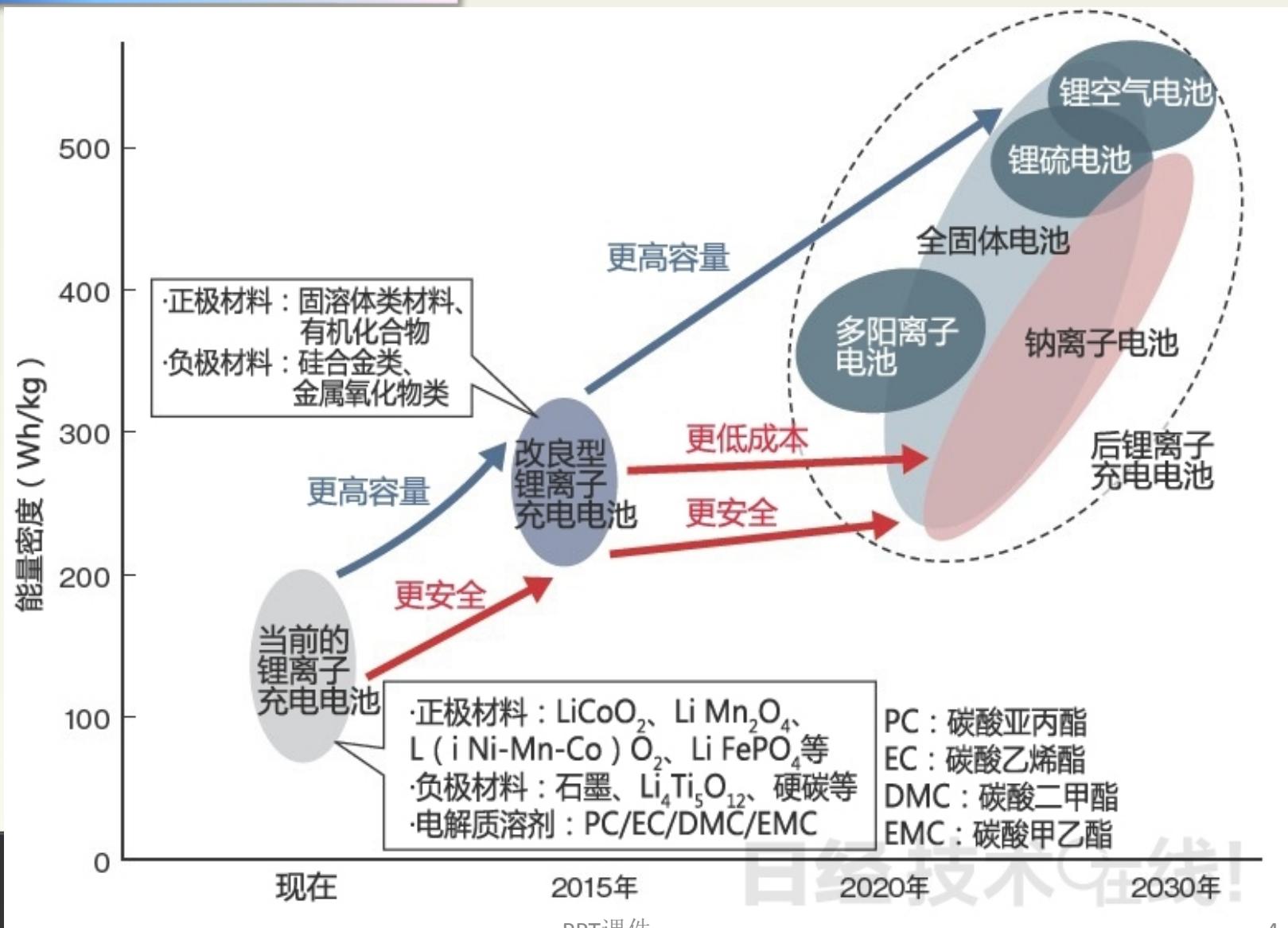
3. 不耐受过充、过放，需要多重保护机制，  
如排气孔、隔膜等。

1. 标准电极电位 $E^0$ 为-2. 71 V，  
仅比锂的-3. 04 V 高0. 33 V

2. 钠资源储量丰富，  
容易实现低成本生产。

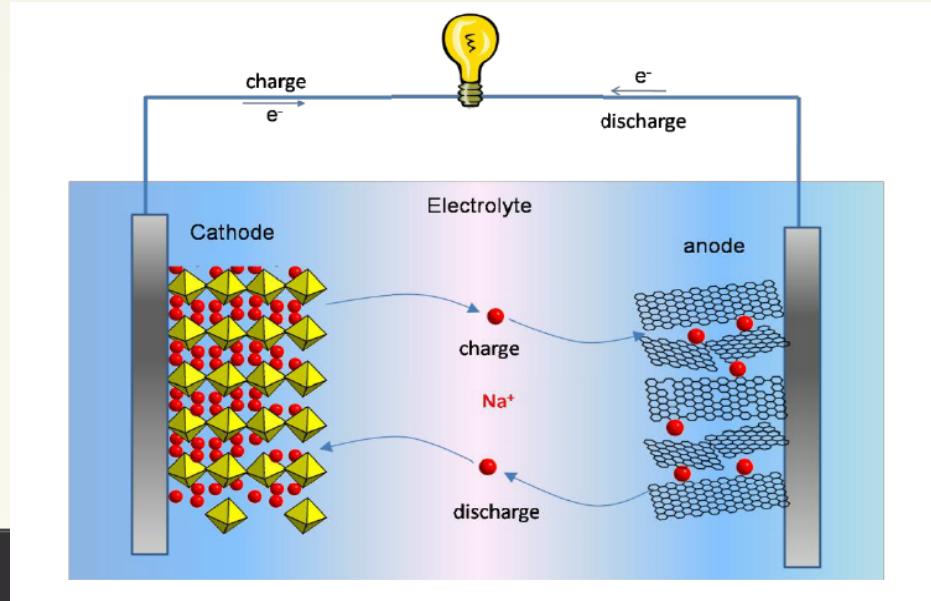
3. 具有单位体积存储能量多，  
安全性好和使用寿命长等优点。

# 电池开发路线图



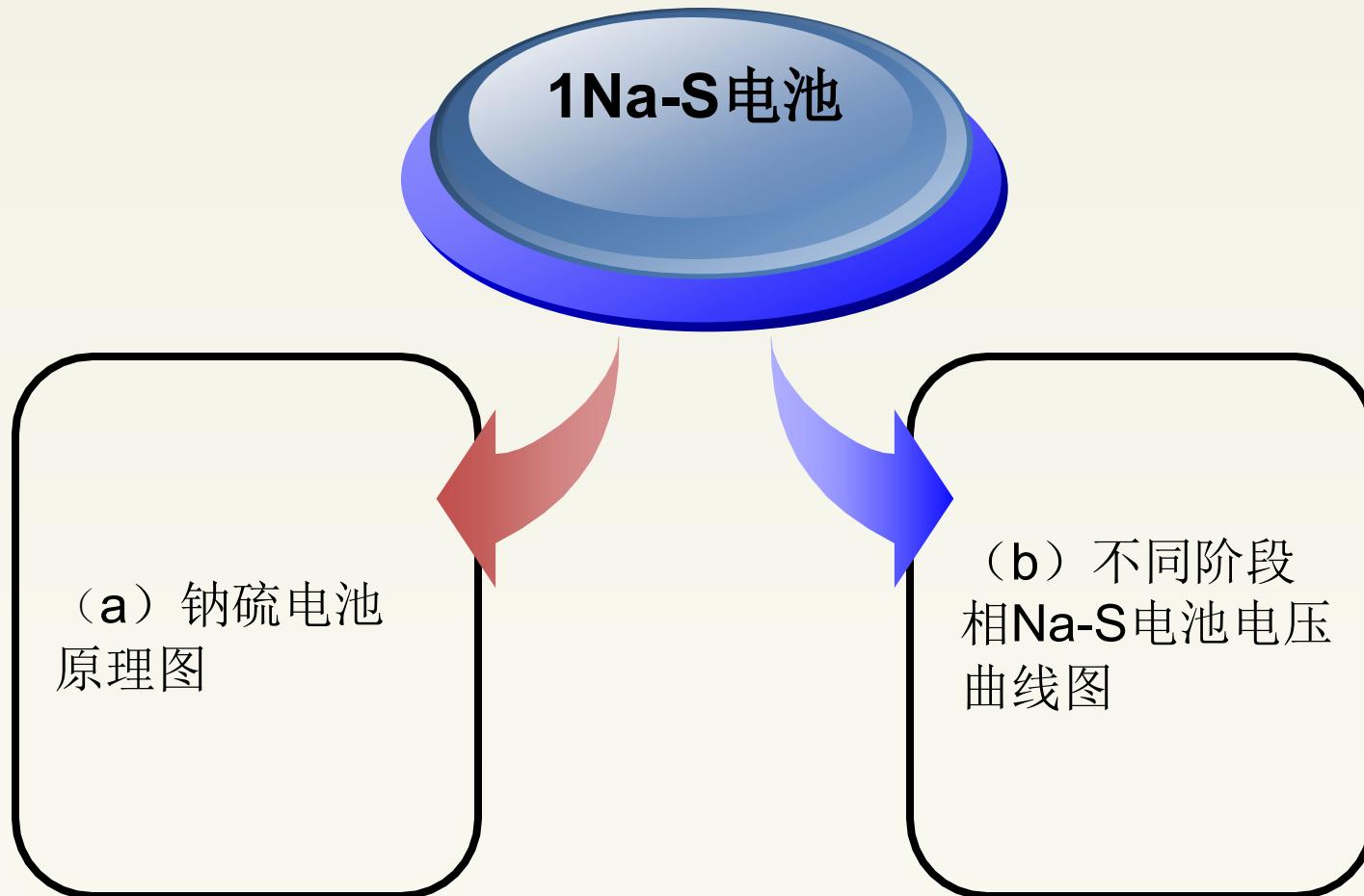
# 钠离子电池简介

**钠离子电池**实际上是一种浓差电池，正负极由两种不同的钠离子嵌入化合物组成。充电时， $\text{Na}^+$ 从正极脱嵌经过电解质嵌入负极，负极处于富钠态，正极处于贫钠态，同时电子的补偿电荷经外电路供给到极，保证正负极电荷平衡。放电时则相反， $\text{Na}^+$ 从负极脱嵌，经过电解质嵌入正极，正极处于富钠态。



钠离子电池原理示意图

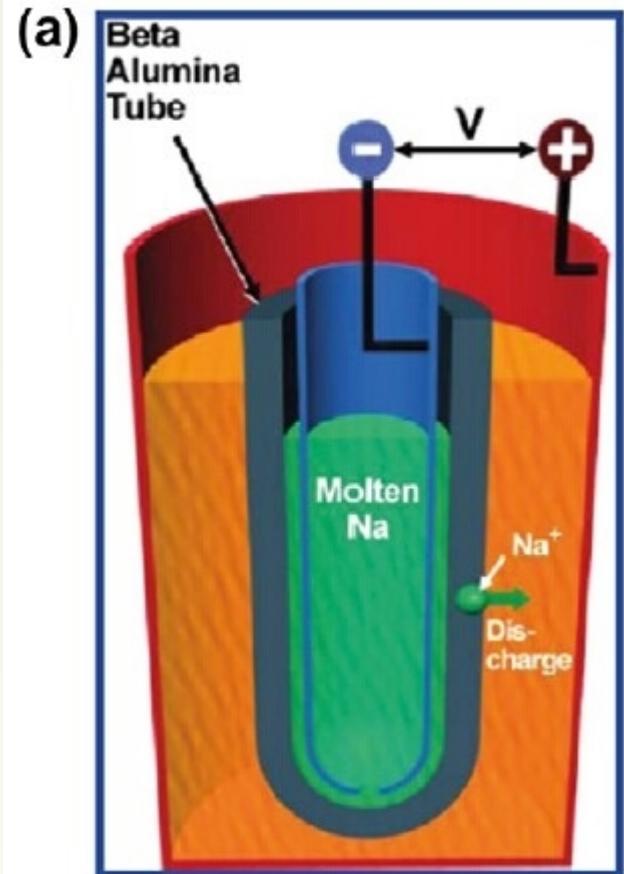
## 2熔融钠电池 ( Molten sodium cells)



## 2.1Na-S电池

(a)钠硫电池原理图

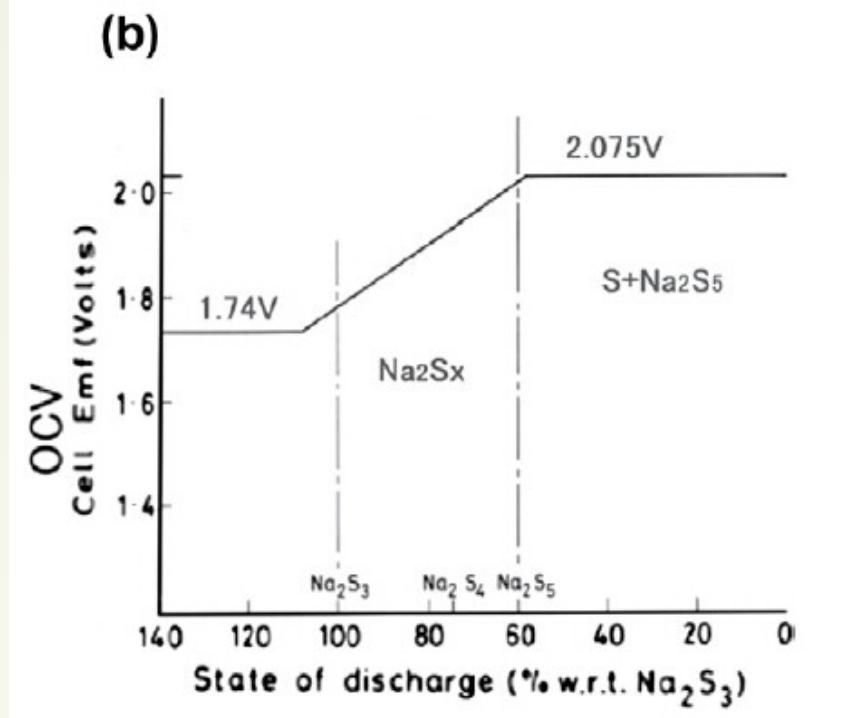
熔融钠做负极，其外层被熔融硫的氧化铝管包围。放电时：开路电压会在2.075V~1.74V之间，钠放电产生 $\text{Na}^+$ 和管壁中的熔融S反应在不同的电压下生成不同的 $\text{Na}_2\text{S}_x$ 。



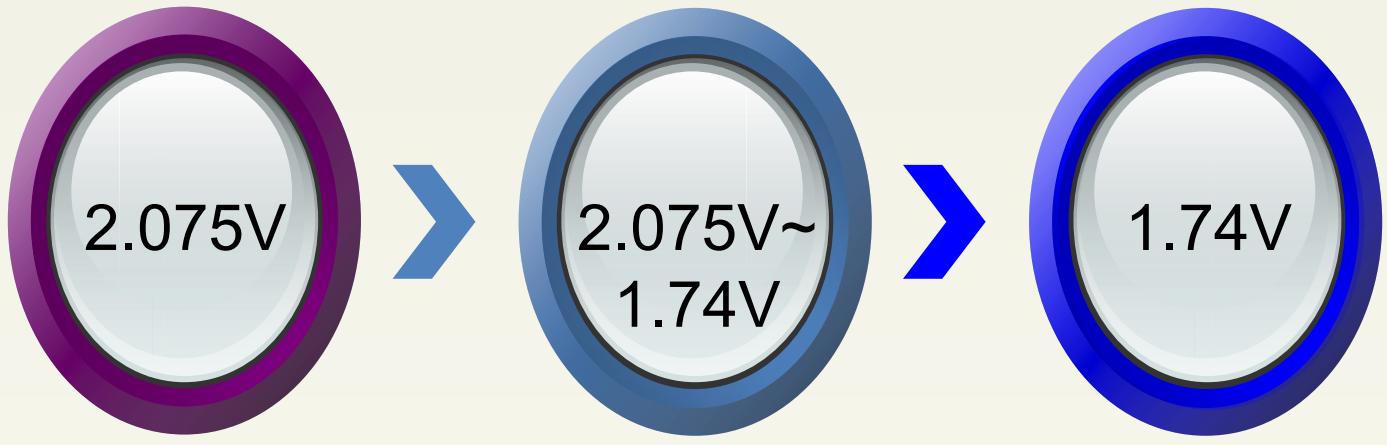
Na-S电池示意图

# 1Na-S电池

( b ) 不同阶段相Na-S电池电压曲线图



# 放电过程



此时有 $\text{NaC}_2\text{S}_5$ 存在。

有 $\text{Na}_2\text{S}_4$ 出现。

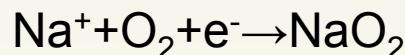
出现了 $\text{Na}_2\text{S}_3$ 。  
当更深层放电时，  
出现高熔点的固  
相 $\text{Na}_2\text{S}_2$ 。此时电  
阻会增大会限制  
继续放电，使得  
电池的比容量被  
限制在836 mAh/g  
并无法再增加。

# 存在的问题

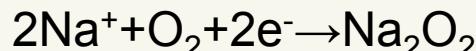
- 这种电池需要在高温（ $270^{\circ}\text{C}$ 到 $350^{\circ}\text{C}$ ）下才能正常运行，人们希望能够在较低温度下使其正常运行以节约成本、提高容量、确保安全。这些低容量装置可能是可溶性硫化物的形成所造成的结果。理论比容量是 $1672\text{mAh/g}$ ，但一般只能达到三分之一。

## 2.2 钠-空气 (Na-O<sub>2</sub>) 电池

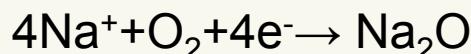
- 空气电极的运行机制是通过氧与碱金属离子的反应而产生碱性氧化物。
- 正极采用多孔碳和/或多孔金属作为氧气的消耗和产物的运载的即时传送系统。
- 放电反应使氧化产物和废料填充了这些原本不是空隙的空隙。
- 氧的氧化和减少是使用的催化剂带来的好结果。



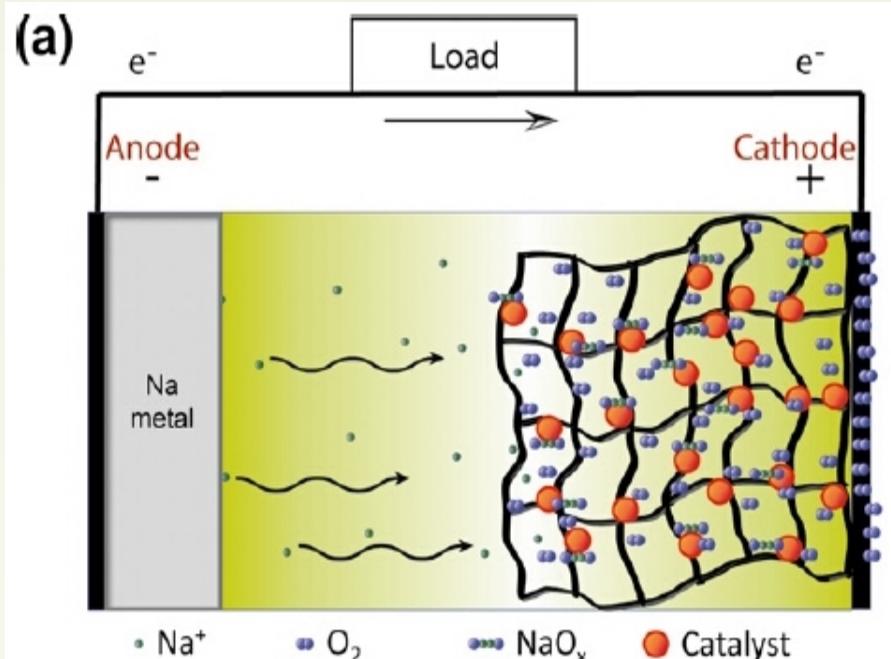
$$E = 2.263 \text{ V} \quad (1)$$



$$E = 2.330 \text{ V} \quad (2)$$

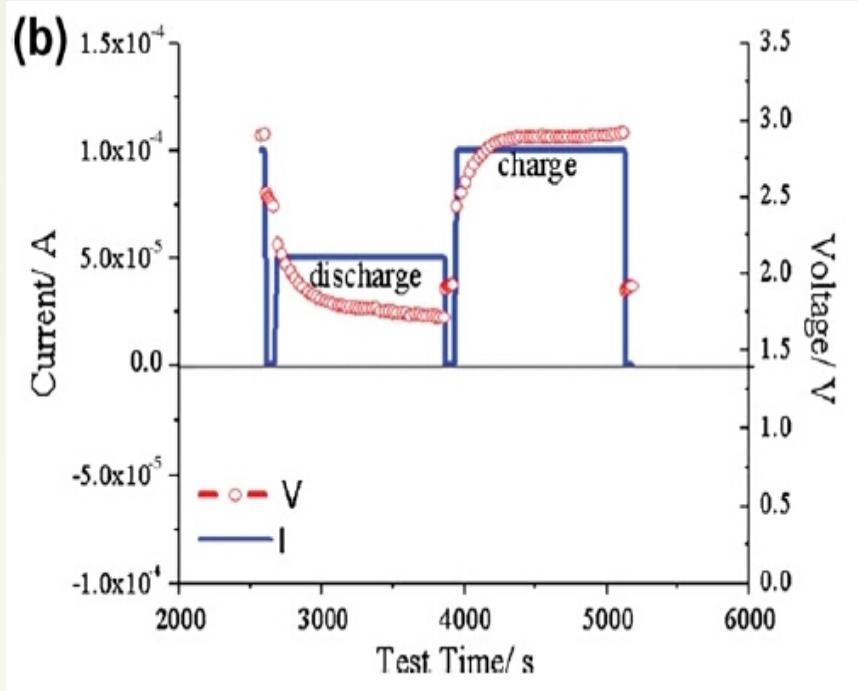


$$E = 1.946 \text{ V} \quad (3)$$



放电原理图

# Na-O<sub>2</sub>电池首次充放电曲线

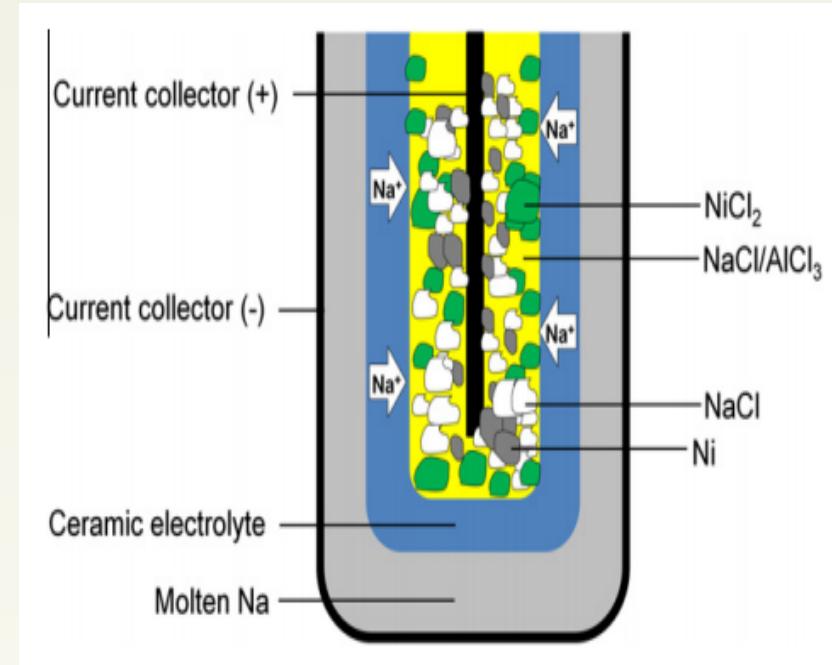


Na-O<sub>2</sub>电池首次充放电曲线

- 含钠金属阳极在钠的熔点（98 °C）下运行电池
- Na-O<sub>2</sub>电池在放电电位在2.9 V和1.8 V之间时展现出充电的潜能。
- 当放电电位处在2.3-2.4 V之间时，对于此Na-O<sub>2</sub>电池低放电电压传达出一个动能超电势的问题，这可能是由于高分子电解质造成的。

## 2.3 ZEBRA电池

- ZEBRA电池是在上世纪80年代被开发的，它含有液态钠负电极和金属氯化物正极（通常氯化镍）。
- 钠在负电极的氧化而产生的钠离子通过固体钠 $\beta''$ -氧化铝电解质并被二次电解质（NaCl和三氯化铝的低共熔混合物）运送到氯化镍处。
- 工作电压低于2.35伏时，电池具有其最小的电阻。
- 当工作电压恢复上述2.35 V时，产生的铁然后再氧化成氯化亚铁，剩余的氯化镍和氯化亚铁足以接受下一步将要出现的高电流放电。



ZEBRA电池的一个优点是它们可以在放电的状态下用氯化钠、铝，镁和铁粉末组装。

# 钠离子电池正极材料

第一类

过渡金属氧化物

第二类

聚阴离子化合物

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/928014116011006115>