

标题:

中国地质大学(北京)刘昊、廖立兵 **Small Methods**: 磁场增强超顺磁性 LiMn_2O_4 基复合半固态电极的性能研究

1、研究背景:

随着全球能源短缺和气候变化问题的日益突出,推动了可再生能源技术的快速发展。其中,低成本、高能量密度的储能技术是实现可再生能源技术可持续发展的关键。半固态液流电池作为一种新型的电化学储能技术,兼具了可充电电池的高能量密度和液流电池灵活设计的优点,有望应用于大规模储能领域。这种可流动电化学储能系统的核心是浆料电极,由不溶性固体活性材料和导电添加剂分散在电解液中。理想的可流动浆料应兼具高比容量、高电子导电性和低粘度,有利于充放电过程中的能量存储、电荷转移和减少泵送过程中的能量损失。然而,比容量、电子电导率和浆料电极的粘度之间存在相互制约的关系,使获得上述理想的可流动浆料电极仍然极具挑战。且与传统涂层电极相比,浆料电极中的导电添加剂与活性材料的接触比较松散,影响了电子的传输。因此,需要探索一种新的方法,在半固态液流电池运行过程中独立调控浆料电极的粘度和导电性,以获得兼具高比容量、高电子导电性和低粘度的浆料电极。

2、文章概述:

近日,中国地质大学(北京)刘昊、廖立兵教授课题组提出了一种基于磁修饰浆料电极的新型半固态液流电池概念及原型。通过对浆料电极的微结构进行设计,制备活性材料/超顺磁性颗粒/导电层复合电极材料,从而实现外磁场对半固态浆料粘度和导电性的独立调控。当半固态液流电池工作时(间歇流动模式),半固态电极泵入到工作室,施加外磁场可使复合颗粒重新排列且紧密接触,进而增加导电路径,缩短电子传输距离,有效提高半固态电极的电子导电性。当充或放电过程结束后,移除外磁场,由于超顺磁性材料的剩磁为零,复合颗粒重新分散在浆料中并恢复流动性。该工作以尖晶石 LiMn_2O_4 (LMO) 正极材料为例, Fe_3O_4 (FEO) 为超顺磁性材料,碳纳米管(CNT)为导电材料,制备出 LMO-FEO-CNT 正极复合材料。在 0.4T 外磁场强度下, LMO-FEO-CNT 浆料电极的比容量

为 113.7mAh/g，比无磁场时提高近 21%。同时，COMSOL 模拟也证实电化学性能的提高主要源于外磁场下活性颗粒重排后电子导电路径的增加。本研究为半固态电化学储能系统的粘度和电子电导率的独立调控提供了一种新策略。

3、图文导读：

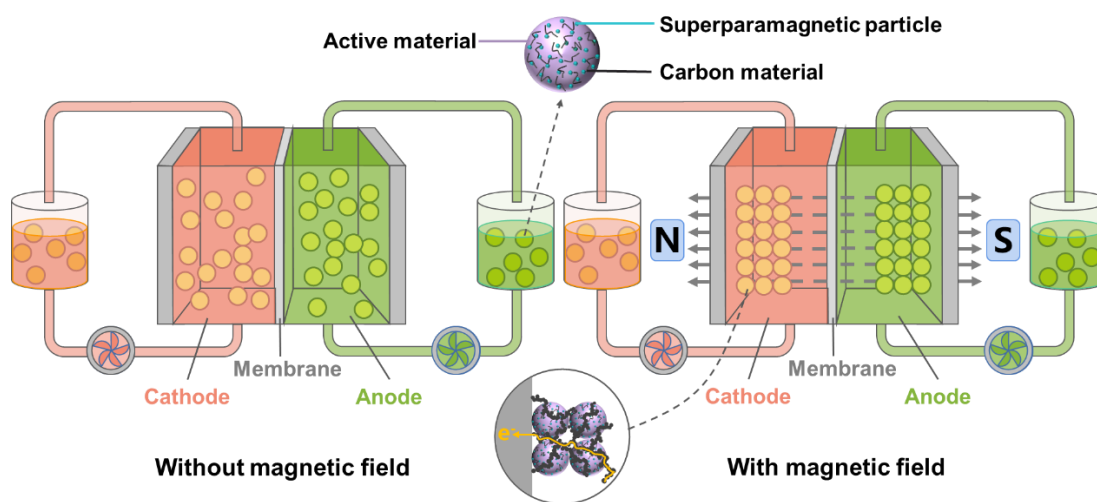


图 1 有、无外磁场时磁修饰浆料电极的半固态液流电池工作示意图

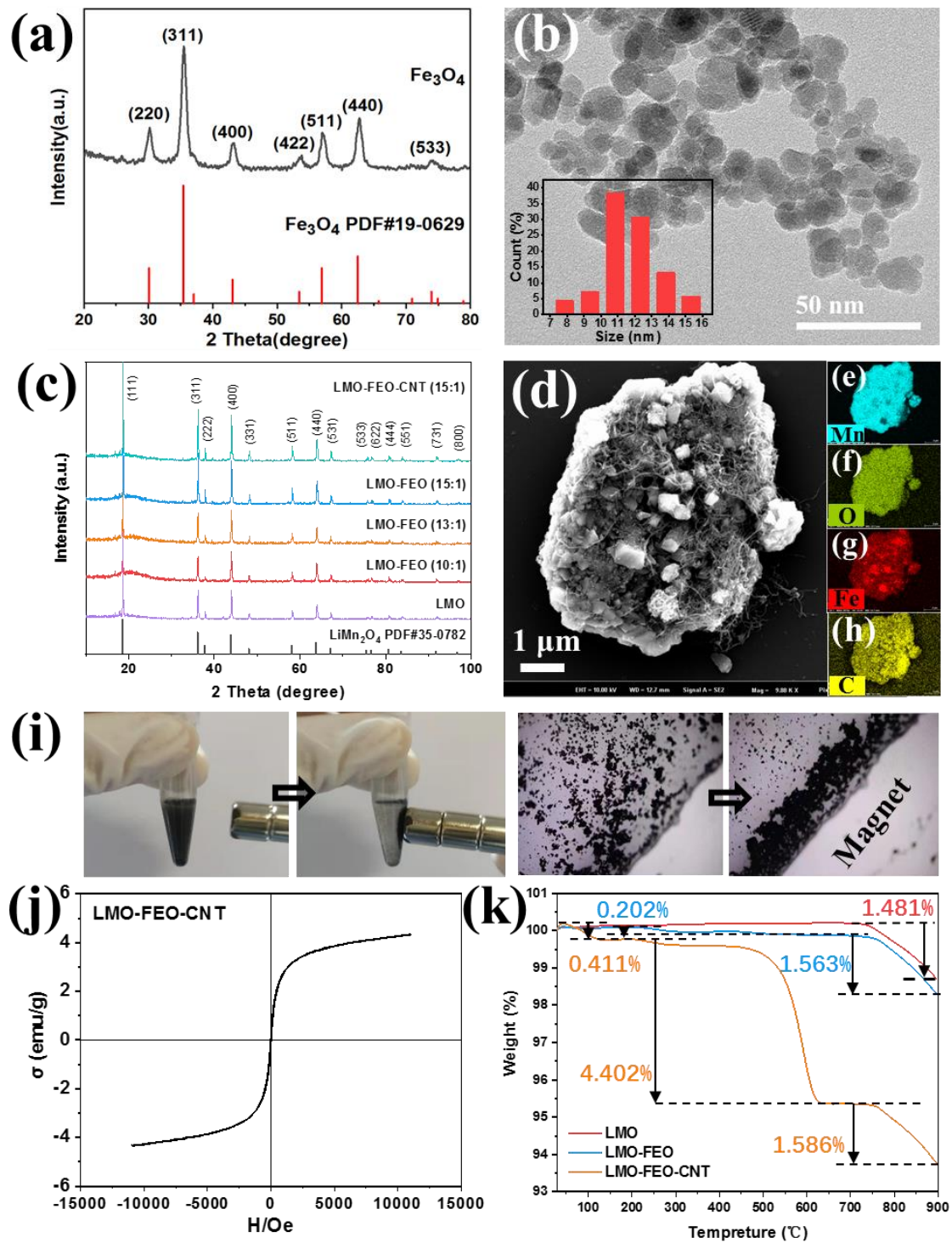


图 2 FEO 的 a. XRD 图和 b. TEM 图。c. 不同材料的 XRD 图。d. LMO-FEO-CNT 复合材料的 SEM 图和 e-h. EDS 图。LMO-FEO-CNT 复合材料的 i. 磁响应图和 j. 磁滞回线曲线。k. 不同材料的 TGA 曲线。

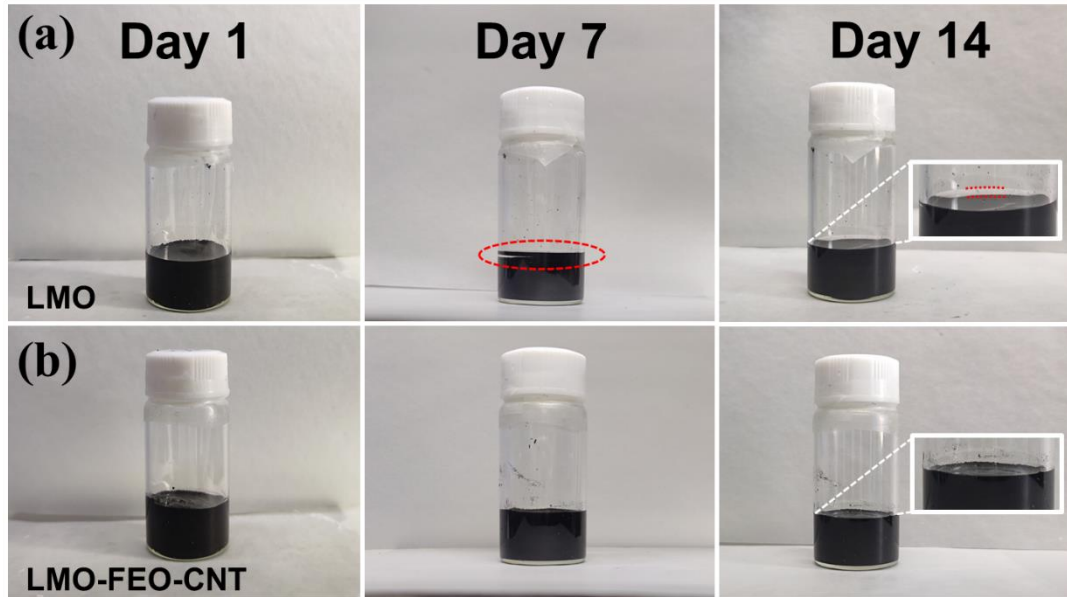


图 3 静置不同天数后 a. LMO 浆料和 b. LMO-FEO-CNT 浆料的对比照片。

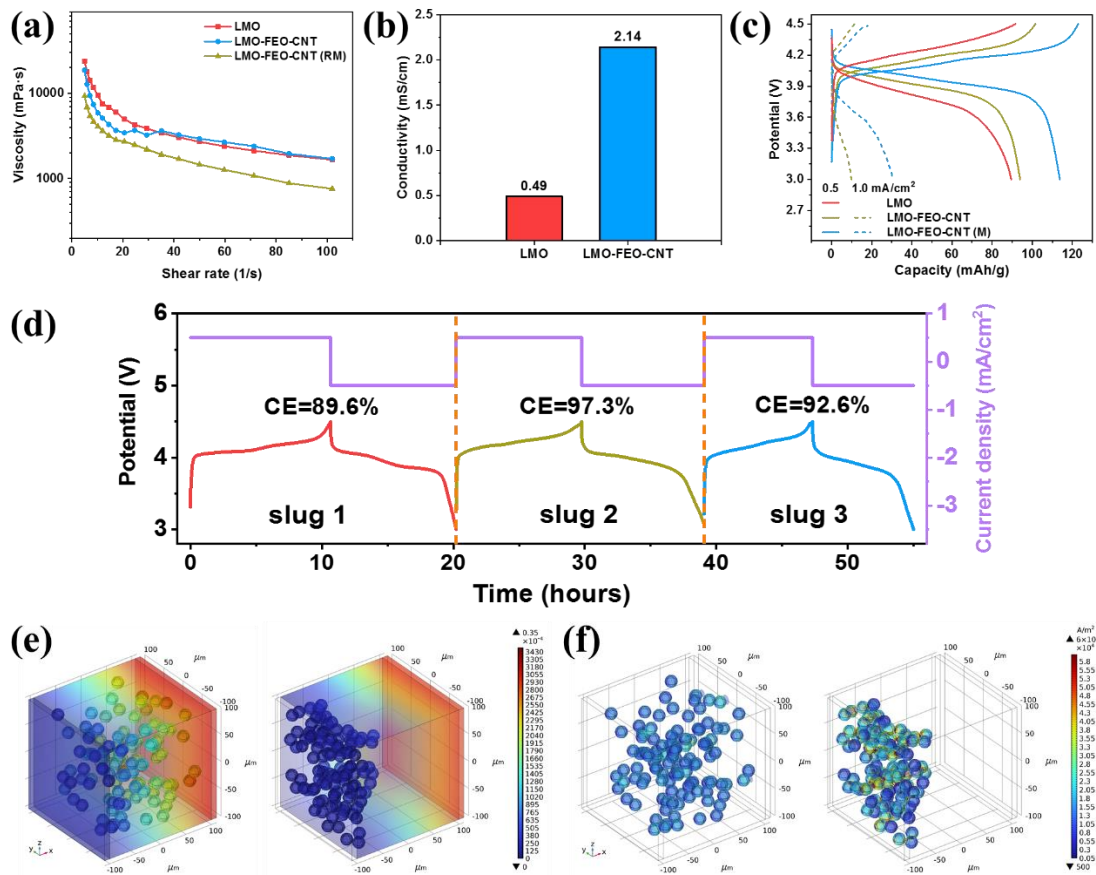


图 4 LMO、LMO-FEO-CNT 浆料的 a. 有、无外磁场时粘度与剪切速率的关系。b. 电子电导率。c. 不同电流密度下，有、无磁场时半固态液流电池的恒电流充放电曲线。d. LMO-FEO-CNT 半固态液流电池在外加磁场下间歇流动模式测试。模拟中 LMO-FEO-CNT 浆料复合颗粒随机分布（左）和密集分布（右）的 e. 电位

等值线分布图和 f. 电流密度分布图。

4、结论：

针对半固态电极的粘度和电子导电性难以独立调控的难题，团队提出了一种基于磁修饰浆料电极的半固态液流电池的新概念，并以 LMO 为活性材料，选用超顺磁性 FEO 和 CNT 作为磁性和导电材料，验证了这一概念。外加磁场下的 LMO-FEO-CNT 半固态液流电池比容量高达 113.7 mAh g^{-1} ，比无磁场时高出近 21%。性能提升的主要原因是外磁场下活性颗粒接触更加紧密，浆料电极的电子电导率显著增加，COMSOL 模拟也支持了这一结果。该策略有望解决半固态浆料电极粘度与电子电导率之间的矛盾，并可推广到其他可流动电池体系中。

该项目研究获得国家自然科学基金（21875223）项目的资助，谨此感谢。

论文信息：

Magnetic Field-Enhanced Performance of Superparamagnetic LiMn_2O_4 -Based Composite Slurry Electrode for Semisolid Flow Battery

Xiaojie Bai⁺, Junhui Wang⁺, Huiying Hao, Jie Xing, Jingjing Dong, Hao Liu*, Libing Liao*

Small Methods

DOI: 10.1002/smtd.202300548

原文链接: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smtd.202300548>