

# 工作温度对钠-氯化镍电池正极结构及电化学性能的影响

敖 昕<sup>1,2</sup>, 吴相伟<sup>1</sup>, 吴 田<sup>1,2</sup>, 吴梅芬<sup>1</sup>, 温兆银<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 钠-氯化镍电池是一种中温电池, 研究温度对电池性能的影响具有重要意义。本工作研究了工作温度对含硫电池和不含硫电池的正极结构和电化学性能的影响。研究发现, 无论电池的正极中是否含有单质硫, 适当地降低电池工作温度都能提高电池的循环性能。降低电池工作温度能降低颗粒的表面活性, 减缓金属镍颗粒的团聚长大, 进而提高电池循环性能。但当工作温度进一步降低时, 电化学反应速率、 $\text{Na}^+$ 迁移速率和熔融金属钠与 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的润湿性也会随之变差, 电池性能反而会下降。无论电池正极中是否含硫, 钠-氯化镍电池最佳的工作温度约为 260℃。

**关 键 词:** 钠-氯化镍电池; 工作温度; 正极结构; 电化学性能; 硫添加剂

中图分类号: TM 911 文献标识码: A

## Operating Temperature on Cathode Material and Electrochemical Performance of Na-NiCl<sub>2</sub> Batteries

AO Xin<sup>1,2</sup>, WU Wei-Xiang<sup>1</sup>, WU Tian<sup>1,2</sup>, WU Mei-Fen<sup>1</sup>, WEN Zhao-Yin<sup>1</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Na-NiCl<sub>2</sub> battery is an intermediate temperature battery of which the operating temperature is one of the crucial factors for its electrochemical performance and needs to be fully understand. The effects of operating temperature on electrochemical performance of Na-NiCl<sub>2</sub> batteries and morphology of the cathode material under different temperatures were studied based on the results of cell test, EIS and SEM measurements. It was found that the reduction of the operating temperature of the Na-NiCl<sub>2</sub> battery within a certain range suppressed the growth of nickel particles during cycling and improved the cycle performance of the cell with and without sulfur in the cathode. The surface activity of the nickel particles decreased with reduction of the operating temperature, while the growth rate of nickel particles slow down at low temperature, resulting in improved cell cycle performance of the cell improves. However, much lower operating temperature leads to poor electrochemical performance due to slow electrochemical reaction rate, migration rate of  $\text{Na}^+$  and poor wettability of sodium on ceramic electrolyte. Based on above tests, the optimum operating temperatures of the cell no matter with or without sulfur are about 260℃.

**Key words:** Na-NiCl<sub>2</sub> battery; operating temperature; cathode material; electrochemical performance; sulfur additive

收稿日期: 2017-04-12; 收到修改稿日期: 2017-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(51672300); 国家自然科学基金青年基金(51402333)

National Natural Science Foundation of China (51672300, 51402333)

作者简介: 敖 昕(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: aoxin@student.sic.ac.cn

通讯作者: 温兆银, 研究员. E-mail: zywen@mail.sic.ac.cn

大规模储能技术在太阳能、风能等可再生能源发电系统和智能电网系统中有着重要的应用<sup>[1-2]</sup>。钠-氯化镍电池由于具有较好的安全性、较高的能量密度(790 Wh/kg)以及良好的耐过充过放特性,是最有前景的大规模储能技术之一<sup>[3-6]</sup>。钠-氯化镍电池(也称为 ZEBRA 电池)是一类基于  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体电解质<sup>[7-8]</sup>的二次电池,负极和电解质隔膜与钠硫电池<sup>[9-10]</sup>相同,为熔融金属钠和  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体电解质;正极活性物质为 NaCl 和  $\text{NiCl}_2$ ,此外正极中还会加入第二相熔盐电解质  $\text{NaAlCl}_4$ (熔点 157℃)以提高正极中  $\text{Na}^+$  的迁移速率。为避免使用极易吸水的  $\text{NiCl}_2$ ,该类电池通常以放电态组装,正极为羰基镍粉、NaCl 和  $\text{NaAlCl}_4$ ,为提高电池的电化学性能通常还会在正极中加入少量添加剂,如铝粉<sup>[11]</sup>、 $\text{NaF}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{FeS}$ <sup>[5, 12]</sup>或单质硫<sup>[13-15]</sup>等。为了使  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体电解质具有较高的钠离子电导率以及负极的金属钠和正极的  $\text{NaAlCl}_4$  处于熔融态,电池通常在 250~300℃ 运行。该电池的电化学反应式为:  $\text{Ni} + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{NiCl}_2 + 2\text{Na}$ ,  $E=2.58 \text{ V}(300^\circ\text{C})$ 。

电池在充电时,NaCl 先溶解在  $\text{NaAlCl}_4$  中电离出  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ 。 $\text{Na}^+$  通过  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体电解质迁移到负极获得电子后生成金属钠,而  $\text{Cl}^-$  与已失去电子的  $\text{Ni}^{2+}$  反应在金属镍表面生成  $\text{NiCl}_2$ 。电池在放电时,负极的金属钠失去电子变为  $\text{Na}^+$ ,电子和  $\text{Na}^+$  分别通过外电路和  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体电解质陶瓷到达正极。在正极中  $\text{NiCl}_2$  得到电子生成金属镍,而  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Na}^+$  结合生成 NaCl。由以上分析可知,电池的电化学反应发生在金属镍的表面,因此镍的表面积是影响电池性能的关键因素之一。电池在循环过程中,镍颗粒会不断长大,电化学活性面积相应减小,电池容量则不断衰减<sup>[16]</sup>。

钠-氯化镍电池是一种中温电池,工作温度过高和过低都不利于电池性能的提高。工作温度过高,正极中的金属镍和氯化钠晶粒更加容易长大,电池的容量容易衰减<sup>[17-18]</sup>。此外,较高的工作温度还会导致更多的副反应和消耗更多能量以维持高温。工作温度过低,电化学反应速率会变慢,钠离子迁移速率和熔融钠与  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  的润湿性降低会导致电池性能变差。因此,研究不同工作温度下电池的电化学特性、正极活性物质的形貌变化并在此研究基础上寻找一个适宜的电池工作温度,对于该电池的实际应用具有重要意义。

本工作研究了含单质硫和不含硫体系的钠-氯化镍电池在 300、260、220℃ 下的循环性能、电化学阻抗谱以及循环前后正极结构的变化,总结了该类电池在不同温度下工作时电化学特性及正极结构

变化的规律。

## 1 实验方法

### 1.1 电极材料的制备与电池组装

按 1.66 : 1 : 0.029 的质量比称取镍粉(Ni-255, Novamet)、NaCl(99.85%, 阿拉丁)和铝粉(分析纯, 国药),以无水乙醇为研磨介质球磨混合均匀。将球磨后的浆料在 60℃ 干燥,过 187.5  $\mu\text{m}$  筛,并在 300℃ 气氛炉中干燥 2 h(5% $\text{H}_2$  + 95%Ar)。干燥后的正极粉立即放入高纯氩手套箱中保存备用。

组装的电池分为两类:正极中添加单质硫的电池和不添加单质硫的电池。含单质硫的正极是通过加入含硫 5%(质量比)的  $\text{NaAlCl}_4$ <sup>[15]</sup>来实现。以下为组装电池的具体过程:正极粉与  $\text{NaAlCl}_4$  按质量比为 1 : 1.2 的比例混合均匀(其中正极粉 0.32 g, 理论容量为 58.6 mAh),而后放入封有  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷片的氧化铝陶瓷中压实并放入抽真空装置中,加热至 200℃ 待  $\text{NaAlCl}_4$  熔融后抽真空 1 h。抽真空结束后,在手套箱中取出含有正极材料的氧化铝陶瓷并在负极侧添加少量金属钠,最后放入自制电池装置<sup>[15, 19]</sup>中,插入集流电极并密封,完成组装。组装过程在高纯氩手套箱中进行,水和氧气含量均小于 1  $\mu\text{g/mL}$ 。组装好的电池在特制的马弗炉中分别加热至 220、260 和 300℃ 进行测试。

### 1.2 电池的电化学性能测试

采用蓝电电池测试系统(CT2001A)进行恒流充放电测试,电压为 2.3~2.8 V,电流密度为 4 mA/cm<sup>2</sup>。采用瑞士万通公司生产的 Autolab 电化学工作站(PGSTAT302)测试电化学阻抗谱,测试频率范围为  $10^{-1}$ ~ $10^6$  Hz,扰动正弦电压振幅为 5 mV。

### 1.3 电极循环后正极材料的表征方法

循环充放电完成后的电池在高纯氩手套箱中拆解,取出的正极材料做分析和表征。循环充放电后的正极用蒸馏水清洗后,去除正极中可溶性物质,残留的不溶物干燥后通过扫描电子显微镜(Hitachi, S3400)观察其形貌,用该方法可以研究循环充放电后金属镍的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工作温度对钠-氯化镍电池电化学性能的影响

图 1(a)和(b)为不含硫电池在 220、260、300℃ 下工作的循环性能曲线和充放电曲线,从图中可以

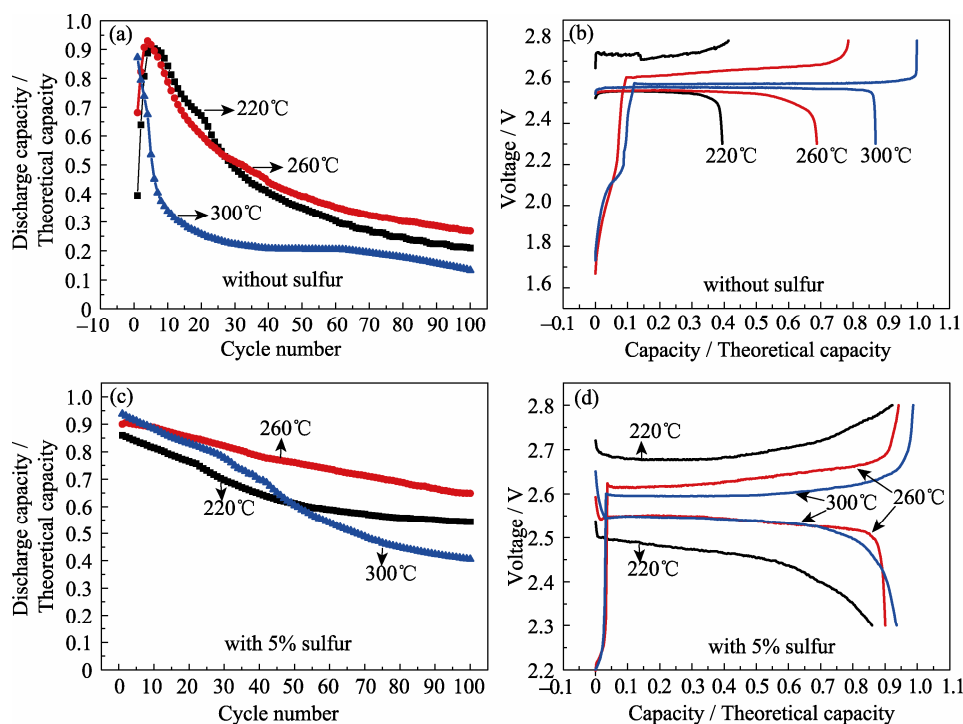


图 1 不含硫电池和含硫 5% 电池在不同工作温度下的(a, c)循环曲线及(b, d)首周充放电曲线  
Fig. 1 (a, c) Cycle performance and (b, d) the first charge and discharge curve of the Na-NiCl<sub>2</sub> battery without sulfur and with 5% sulfur which were tested at 220°C, 260°C and 300°C

看出工作温度的降低对不含硫电池循环性能有一定程度的改善。在 300°C 工作的电池循环性能最差, 尤其在最初几周容量快速衰减, 充放电 100 周以后容量仅为理论容量的 13%。当工作温度降低到 260°C 时, 电池循环性能有所改善, 循环 100 周后放电容量为理论容量的 27%。当工作温度降至 220°C 时, 电池的循环性能相对于 260°C 下工作的电池有所退化, 但仍优于在 300°C 下工作的电池, 循环 100 周后的放电容量降至理论容量的 21%。三种在不同温度下工作的电池在最初几周的充放电行为有明显差异, 在 220°C 工作的电池首周放电容量较低, 仅为理论容量的 40%, 此后需要若干次充放循环的活化, 电池的容量才能达到较高水平。类似的现象也发生在 260°C 工作的电池, 该电池首周放电容量增加到理论容量的 68%, 并且需要活化的循环次数也随之减少。当工作温度升高到 300°C, 活化过程已不明显, 首周充放电即能达到最高容量。从图 1(b)中可以看出, 电池的极化电压随着工作温度的下降而明显增加, 在 300°C 工作时极化电压很小, 仅为 0.015 V 左右, 在 260°C 工作时极化电压约为 0.082 V, 当工作温度降至 220°C 时电池极化电压升至 0.17 V。当电池的工作温度降低时, 正极和固体电解质中的离子迁移速率会降低, 负极熔融金属钠与  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷片的润湿性会变差, 电池的电化学反应速率会减缓,

以上因素将导致电池的极化电压随着工作温度降低而增加。电池极化电压越大, 在恒定充放电截止电压的情况下, 首周充放电容量就越小, 这也是图 1(a)中首周放电容量随工作温度降低而减少的原因。

图 1(c)和(d)为含硫 5% 的电池在 220、260、300°C 下工作的循环曲线和充放电曲线, 如图所示, 电池同样在 260°C 工作时的循环性能最佳, 循环 100 周后的放电容量仍有理论容量的 64.8%, 而在 300°C 和 220°C 下工作的电池循环 100 周后的放电容量分别为理论容量的 40.5% 和 54.3%。对比图 1(a)和(c)可知, 不论工作温度高低, 在正极中加入单质硫的电池的循环性能都显著优于不加硫的电池。从图 1(d)中可知, 含硫电池的极化电压随着工作温度的降低而增大, 在 300°C 工作时极化电压为 0.06 V 左右, 在 260°C 工作时极化电压为 0.09 V, 当工作温度降至 220°C 时电池极化电压升至 0.22 V。充放电截止电压在恒定的情况下, 首周极化电压越大, 首周的放电容量也越低, 这也与图 1(c)中工作温度越高电池首周放电容量越大的结果一致。

对比图 1(b)和(d)可知, 在相同的工作温度下, 含硫电池的极化电压均高于不含硫电池, 这是因为正极中的硫会与金属镍反应, 在镍表面生成一层 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 修饰层<sup>[15]</sup>。该修饰层的存在可以抑制金属镍颗粒的长大<sup>[19]</sup>, 但由于加入的硫和生成的 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 都是

不良导体, 加入硫会增加电池的内阻, 从而使含硫电池的极化电压高于不含硫电池。

需要说明的是在 260 及 300℃工作的电池, 无论正极中是否含有单质硫, 首周充电的初始阶段均有电压快速增加的过程。这是由于正极中有少量的金属铝, 首周充电时金属铝会与 NaCl 发生电化学反应, 反应式如式(1)所示:



但由于铝的含量较少, 在恒电流充电条件下电压快速升高。在 220℃工作的电池由于电池测试设备采点密度不够, 电压从 2 V 以下快速增加的过程无法显示。电池在较低工作温度下, 较低的电化学反应速率、钠离子迁移率以及较差的电子导电性(镍导电网络没形成)而导致电池在充电时极化严重, 在恒流充电时, 充电一开始电压就以非常快的速度达到 Ni/Ni<sup>2+</sup>的反应电压平台, 以至于测试仪器还不能绘

出电压快速增长的曲线。在高电压下, 正极中铝参与的反应与电池的主反应一起发生。

图 2 为钠-氯化镍电池在不同温度工作时第 1、2、3、5 周的充放电曲线。图 2(a,c,e)分别为不含硫电池在 220、260、300℃工作时的充放电曲线。从图中可以看出, 电池在 220℃和 260℃工作时前 5 周极化电压随着循环充放电的进行逐渐减小。在截止电压不变的条件下, 极化电压减小, 电池容量将会逐渐增长, 这与图 1(a)中的测试结果相符合。而电池在 300℃工作时, 电池在前 5 周的极化电压几乎不变, 且都保持在较低的水平, 因此电池在该温度运行时首周即达最大容量。

图 2(b,d,f)为含硫 5% 电池在 220、260、300℃工作时的充放电曲线。从图中可以看出, 工作温度为 220℃的电池在循环前 5 周极化电压随着循环进行缓慢减小, 从首周的 0.22 减小到 0.169, 降低了

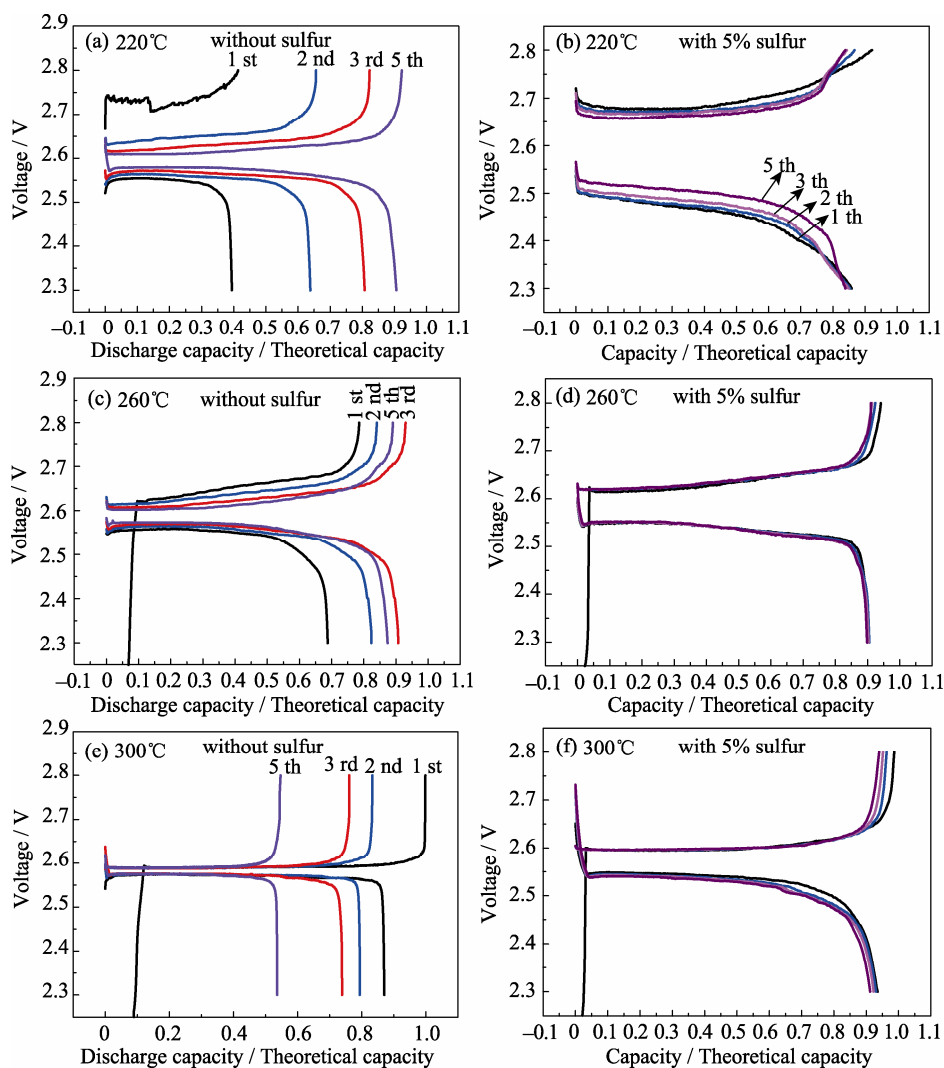


图 2 不含硫电池和含硫 5% 电池在(a,b)220℃、(c,d)260℃、(e,f)300℃工作时的前 5 周充放电曲线

Fig. 2 First 5 charge and discharge curves of the cell without sulfur and with 5% sulfur in NaAlCl<sub>4</sub> tested at (a,b) 220℃, (c,d) 260℃ and (e,f) 300℃

0.05 V。对比图 2(a)可以发现, 不含硫的电池在相同温度下经过 5 周的循环, 极化电压从首周的 0.17 V 减小到 0.04 V, 降低了 0.13 V, 极化电压下降明显。在 260 和 300℃工作的电池前 5 周充放电曲线基本重合, 电池的极化电压几乎没有改变。

在同一工作温度下, 不含硫电池在最初的若干次充放循环中极化电压逐渐降低的主要原因是由于镍颗粒的团聚形成导电网络, 使正极导电性改善, 从而降低电池的极化。含硫 5% 的电池的极化电压几乎不会随着循环充放电进行而下降, 主要是由于在正极中加入单质硫后, 镍表面生成了  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  修饰层使得镍颗粒不易团聚, 不会形成镍的导电网络而改善正极导电性, 因而也不会使电池极化电压降低。上述分析也从另外一方面证实, 在正极中加入单质硫能抑制金属镍的团聚长大。

图 3(a)为不含硫电池在 300、260 及 220℃工作时第 5 周放电态的电化学阻抗谱图, 从图中可知, 在 300℃工作时电池的阻抗谱图中无明显圆弧仅有一条倾斜的直线, 这说明电池在该温度下工作时, 电化学体系的动力学过程较快, 电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}$ )所显示的圆弧小至难以分辨<sup>[20]</sup>, 以至于在阻抗谱图中仅有代表扩散阻抗的一条直线(方点)。电池在 260℃工作时, 由于温度的降低, 电化学动力学过程减慢, 由电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}$ )所产生的圆弧逐渐显现, 因此在图中可以看到一个圆弧和一条倾斜的直线(圆点)。随着工作温度进一步降低, 电池在 220℃工作时, 电化学动力学过程进一步减慢, 电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}$ )变得更大, 所对应的圆弧进一步变大, 因此可在图中看到一个巨大的圆弧(三角形点)。上述阻抗谱分析对应的等效电路图如图 3(a)上部的内嵌图所示, 等效电路图中  $R_e$  和  $R_{\text{ct}}$  分别对应于溶液电阻、电荷转移电阻,  $W$  对应于扩散电阻。

图 3(b)为含硫 5% 的电池在 300、260 及 220℃工作时第 5 周放电态的电化学阻抗谱图, 从图中可知, 电池在 300℃工作时的阻抗谱图中有一个圆弧(方点), 而在相同温度下不含硫的电池的阻抗谱图中并没有出现圆弧(图 3(a)和(b)), 因此可以推知, 含硫电池在 300℃下出现的圆弧对应于一个新的界面。结合我们之前的工作<sup>[15]</sup>, 该圆弧所对应的界面为镍表面所生成的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  修饰层, 该修饰层所对应的界面阻抗  $R_N$  则受温度影响不大。电池在 260℃工作时, 由于温度的降低, 电化学动力学过程减慢, 电荷转移电阻所产生的圆弧逐渐显现, 并与  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  修饰层所产生的圆弧相叠加产生了一个被拉长的圆弧(圆点)。随着工作温度进一步降低, 电池在 220℃工作时, 电化学动力学过程进一步减慢, 电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}$ )变得更大, 所对应的圆弧进一步变大, 它与在高频区  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  修饰层所产生的圆弧相叠加产生了一个前尖后圆的瓢状圆弧(三角形点)。上述的阻抗谱分析对应的等效电路图如图 3(b)上部的内嵌图所示, 等效电路图中  $R_e$ 、 $R_{\text{ct}}$  和  $R_N$  分别对应于溶液电阻、电荷转移电阻和生成的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  修饰层所对应的界面阻抗,  $W$  对应于扩散电阻。

对比电池在不同温度下工作时的电化学阻抗谱图可以清楚地看到, 无论电池中是否含硫, 代表电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}$ )的圆弧随着工作温度的降低而增大, 这也证实了电池的电化学反应速率随着工作温度降低而增大, 这也是导致电池在充放电过程中极化电压随温度降低而增大的重要原因。

## 2.2 工作温度对钠-氯化镍电池正极结构的影响

两个完全相同的不含硫的电池分别在 300℃和 260℃下循环 10 周后拆解, 取出的正极材料用蒸馏水清洗去除可溶物, 固体残留物干燥后用扫描电子显微镜观测, 形貌如图 4 所示。从图 4 可知, 不含硫

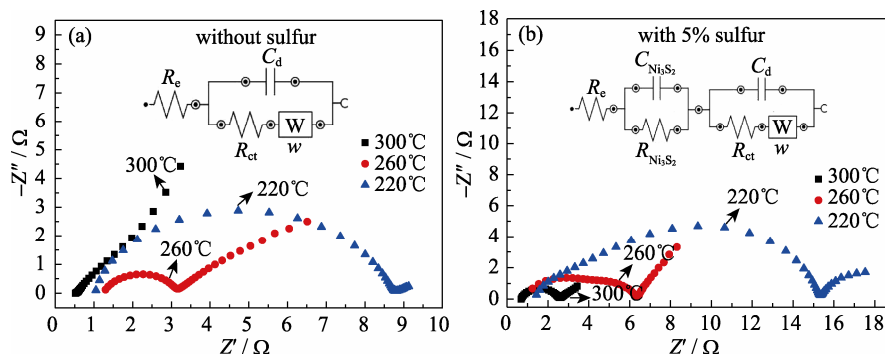


图 3 (a)不含硫电池和(b)含硫 5% 的电池在 300℃、260℃及 220℃工作时第 5 周放电态的电化学阻抗谱图

Fig. 3 Electrochemical impedance spectroscopy plots of the Na-NiCl<sub>2</sub> battery (a) without sulfur and (b) with 5% sulfur in NaAlCl<sub>4</sub> which were tested at 300℃, 260℃, 220℃ after 5 cycles at discharge state



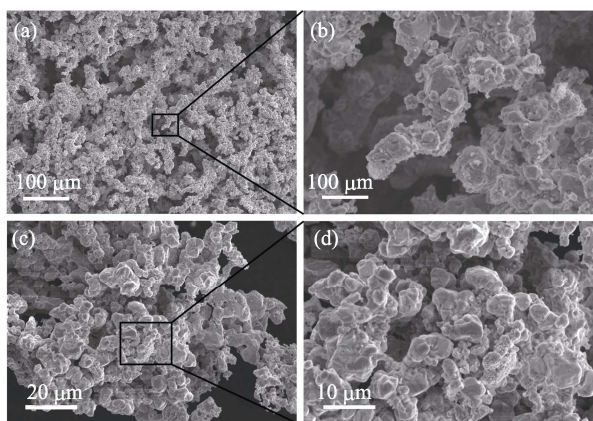


图 4 不含硫电池在(a, b)260℃和(c, d)300℃循环 10 周后金属镍的形貌

Fig. 4 Morphologies of the nickel in the cell without sulfur after 10 cycles which are tested at 260℃ (a,b) and 300℃ (c,d)

的电池在循环 10 周后金属镍均能形成网络结构, 这说明不含硫的电池在循环初期正极中的镍颗粒会团聚联结成导电网络。对比图 4(a)和(c)可以发现, 在 260℃工作的电池的镍尺寸要小于在 300℃工作的电池。这说明电池在较低温度下工作, 镍颗粒长大的速度较慢, 电池中形成镍导电网络的速度要慢于在较高温度下工作的电池。由此可推知, 工作温度较低的电池需要若干次的充放电过程来形成导电网络, 且工作温度越低, 电池需要更多次的循环来形成导电网络, 这也是电池在 260 和 220℃工作时循环初期容量增长的原因(图 1(a))。

不含硫的电池在 220、260 及 300℃循环 100 周后镍的形貌如图 5 所示。从图中可以发现, 在不同温度工作的电池经过 100 次循环后正极中的金属镍均形成了网络, 并且随着电池工作温度的升高, 镍网的骨架逐渐变得粗壮, 说明降低温度能在一定程度上减缓金属镍的生长。这是由于温度越高, 颗粒表面活性越高, 更容易团聚长大, 因而电池循环性能也更差。但是随着工作温度的降低, 电化学反应速率、 $\text{Na}^+$ 迁移速率和熔融金属与  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  的润湿性也随之降低, 因此工作温度过低, 电池性能反而变差。

图 6 为含硫 5%的电池在 220、260、300℃下循环 100 周后金属镍的形貌, 从图中可以看出不同工作温度下含硫 5%的电池循环 100 周后金属镍呈颗粒状, 并没有像不含硫电池循环后金属镍那样连成网络。在 220℃及 260℃工作的电池循环后金属镍颗粒相较于初始镍颗粒(图 6(d))没有明显长大。在 300℃下工作的电池循环后镍颗粒略微长大, 但大部分颗粒尺寸均小于 10  $\mu\text{m}$ , 远小于不加硫的电池在相同条件下金属镍的尺寸(如图 5(e,f))。在较高的

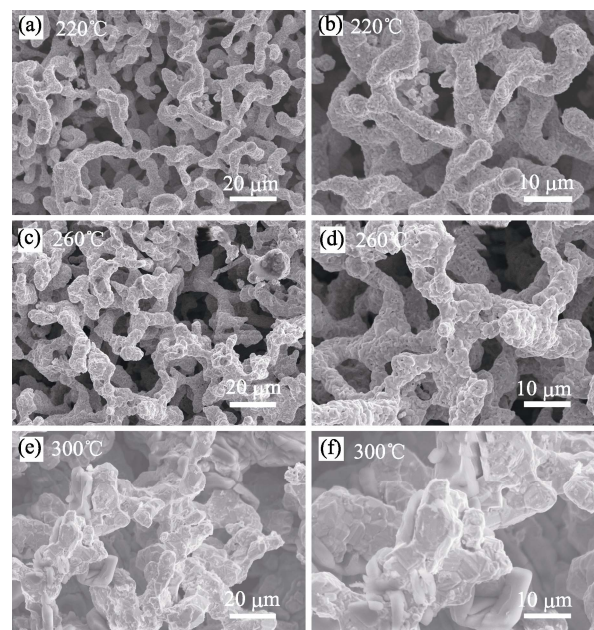


图 5 不含硫电池在(a,b) 220℃、(c,d) 260℃和(c,d)300℃循环 100 周后金属镍的形貌

Fig. 5 Morphologies of the nickel in the cell without sulfur after 100 cycles which are tested at 220℃, 260℃, 300℃

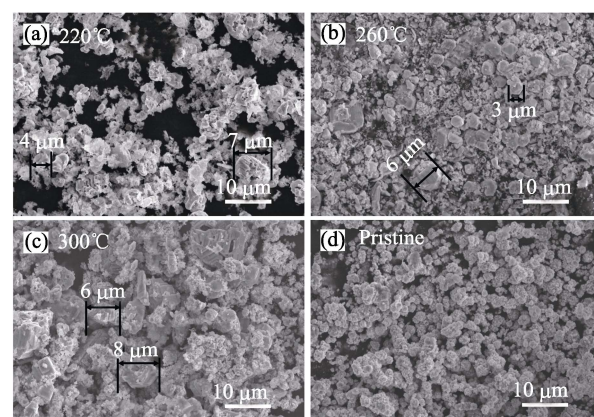


图 6 含硫 5%的电池在(a)220℃、(b)260℃、(c)300℃下循环 100 周后金属镍的形貌以及(d)初始镍颗粒的形貌

Fig. 6 Morphologies of nickel in the cell with 5% sulfur in the  $\text{NaAlCl}_4$  tested at (a) 220℃, (b) 260℃, (c) 300℃ after 100 cycles; (d) pristine nickel particles

温度下(300℃), 镍颗粒表面活性大, 在多次循环后  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  修饰层损坏时, 镍颗粒仍会团聚长大。但这种团聚是局部的, 并不会导致如图 5 所示的大规模的团聚成网, 因而在正极中加入单质硫可以提高电池的循环性能。电池工作温度的降低, 镍颗粒表面活性也随之降低, 即使  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  修饰层损坏镍颗粒相互接触, 颗粒团聚的速度也会降低, 因此在 220℃及 260℃下镍颗粒长大并不明显, 仍维持了初始镍颗粒的尺寸, 因此含硫 5%的电池在 220℃及 260℃下工作的循环性能要优于在 300℃工作的电池。但是

随着工作温度进一步降低(220℃), 电化学反应速率、 $\text{Na}^+$ 迁移速率和熔融金属钠与  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  的润湿性也随之降低, 过低的工作温度, 电池性能反而变差。

### 3 结论

通过研究含硫体系和不含硫体系的钠-氯化镍电池在不同工作温度下的电化学特性及正极结构变化后发现, 无论正极中是否含有单质硫, 适当地降低电池工作温度都能提高电池的循环性能。对于钠-氯化镍电池, 降低工作温度可以减小颗粒的表面活性, 减缓金属镍颗粒的团聚长大, 从而改善电池的循环性能。但当工作温度过低时, 电化学反应速率、 $\text{Na}^+$ 迁移速率和熔融金属与  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  的润湿性也会随之降低, 电池性能反而会下降。通过实验发现, 无论电池正极中是否含硫, 电池最佳的工作温度均在260℃左右。

### 参考文献:

- [1] YANG Z, ZHANG J, KINTNER-MEYER M C W, *et al.* Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical Reviews*, 2011, **111**(5): 3577–3613.
- [2] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 2011, **334**(6058): 928–935.
- [3] LU X, XIA G, LEMMON J P, *et al.* Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: status, challenges and perspectives. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(9): 2431–2442.
- [4] HUESO K B, ARMAND M, ROJO T. High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(3): 734–749.
- [5] SUDWORTH J L. The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery. *Journal of Power Sources*, 2001, **100**(1/2): 149–163.
- [6] HU YING-YING, WEN ZHAO-YIN, RUI KUN, *et al.* State-of-the-art research and development status of sodium batteries. *Energy Storage Science and Technology*, 2013(2): 81–90.
- [7] BIRNIE D. III. On the structural integrity of the spinel block in the [beta]''-alumina structure. *Acta Crystallographica Section B*, 2012, **68**(2): 118–122.
- [8] LIN ZU-XIANG. A brief introduction to the study on  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  of Shanghai Institute of Ceramics. *Journal of Functional Materials*, 2004(1): 130–131, 134.
- [9] WEN Z, HU Y, WU X, *et al.* Main challenges for high performance NAS battery: materials and interfaces. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(8): 1005–1018.
- [10] WEN Z, GU Z, XU X, *et al.* Research activities in Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences on the solid electrolytes for sodium sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 2008, **184**(2): 641–645.
- [11] GALLOWAY R C, HASLAM S. The ZEBRA electric vehicle battery: power and energy improvements. *Journal of Power Sources*, 1999, **80**(1/2): 164–170.
- [12] LI G, LU X, KIM J Y, *et al.* The role of FeS in initial activation and performance degradation of Na-NiCl<sub>2</sub> batteries. *Journal of Power Sources*, 2014(272): 398–403.
- [13] BONES R J, TEAGLE D A, BROOKER S D, *et al.* Development of a Ni, NiCl<sub>2</sub> positive electrode for a liquid sodium (ZEBRA) battery cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 1989, **136**(5): 1274–1277.
- [14] RATNAKUMAR B V, SURAMPUDI S, HALPERT G. Effects of sulfur additive on the performance of Na/NiCl<sub>2</sub> cells. *Journal of Power Sources*, 1994, **48**(3): 349–360.
- [15] AO XIN, WU XIANG-WEI, HU YING-YING, *et al.* Influence of sulfur additive on the cycling performance of sodium-nickel chloride battery and its mechanism analysis. *Energy Storage Science and Technology*, 2016, **5**(3): 349–354.
- [16] LI G, LU X, KIM J Y, *et al.* Cell degradation of a Na-NiCl<sub>2</sub> (ZEBRA) battery. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(47): 14935–14942.
- [17] LU X, LI G, KIM J Y, *et al.* The effects of temperature on the electrochemical performance of sodium-nickel chloride batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **215**: 288–295.
- [18] LI G S, LU X C, KIM J Y, *et al.* Advanced intermediate temperature sodium-nickel chloride batteries with ultra-high energy density. *Nat. Commun.*, 2016, **7**: 10683.
- [19] AO X, WEN Z, HU Y, *et al.* Enhanced cycle performance of a Na/NiCl<sub>2</sub> battery based on Ni particles encapsulated with Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> layer. *Journal of Power Sources*, 2017, **340**: 411–418.
- [20] BARD A J, FAULKNER L R, LEDDY J, *et al.* Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York: Wiley, 1980: 386–387.