链接:www.china-nengyuan.com/tech/158774.html

来源:物理研究所

高钠含量P2层状氧化物正极材料研究取得进展

层状金属氧化物(NaxTMO 2

, TM=过渡金属)不同的组成带来的复杂结构化学,对层状堆积结构、钠离子电导率以及氧化还原活性起到决定性作 用,为功能性材料的研究开辟了新途径。NaxTMO。

主要包括O3和P2两种结构,其中P2结构因开放的三棱柱扩散通道,而具有更快的Na+扩散速率。但P2型结构初始充 电容量较低(<80 mAh g⁻¹),平均电压小于3.2

V,在充电到更高电压时会经历P2到O。或OP4/"Z"的相变而导致循环稳定性下降。

钠含量是影响P2结构稳定性

的关键因素。在充电过程中,会随着钠的脱出造成TMO。

层滑移而发生P到O的相变。如果在充电过程中P2结构中钠含量充足,则P2结构也能在充放电过程中保持稳定。同时 P2结构中更高的钠含量使得TM的平均价态更低,能在较低的电压下实现更高的储钠容量。因此,系统深入探究P2 相层状氧化物中的钠离子含量对材料结构和性能的影响是重要的。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心清洁能源重点实验室E01组博士生赵成龙在物理所研究员胡勇 胜、兰代尔夫特理工大学教授Marnix Wagemaker指导下,研究了P2型层状氧化物中的潜在最高钠离子含量,并观察到 高钠含量能够改善结构的稳定性,同时能促使低价阳离子被氧化为高价态。对于钠离子P2相材料,在4.0 V的电压下实现Ni²⁺向Ni⁴⁺的转变是非常重要的。一般情况下,Ni2+向Ni4+的转变会发生在大约4.2 V以上,这样的高 电压通常会伴随结构演变、电解液分解和氧离子氧化造成的氧损失等,致使材料在循环过程中遭受性能的恶化。在P2 相结构中引入高的钠含量,会降低结构中过渡金属离子的平均价态,这会促使结构中最低氧化态的过渡金属向其高价 态转变,实现更高的容量。在脱钠过程中,P2相结构中大量的钠离子能够在很大程度上提高结构的稳定性。

相或OP4/ " Z " 相。在相同钠离子脱出时,高的钠含量可使结构中留有更多钠,减弱毗邻过渡金属层之间的排斥作用 ,抑制过渡金属层滑移。对于高钠含量的P2-Na_{45/54}Li_{4/54}Ni_{16/54}Mn_{34/54}O₂

材料而言,充电过程中没有出现P到O相之间的转变;新形成的P2相和原始P2相具有相同结构,且具有更大的钠离子 层间距,这在一定程度上会促进钠离子的扩散,实现更高的可逆性。研究表明,在2.0-4.0 V电化学窗口内,该材料能够实现Ni²⁺到Ni⁴⁺的多电子转移反应,显示出~100 mAh

的高可逆容量,且循环稳定。对比于传统的低钠含量的P2相材料,高钠含量P2相材料在一定程度上为研发新的电极材 料提供了电子结构和化学结构上的新见解。

研究成果以Revealing High Na-Content P2-Type Layered Oxides for Advanced Sodium-Ion Cathodes为题,发表在Journal of the American Chemical Society上。相关工作得到国家自然科学基金、中科院战略性先导科技专项、北京市科委和北 京市自然科学基金-海淀原始创新联合基金,以及国家公派留学基金委员会的支持。



链接:www.china-nengyuan.com/tech/158774.html

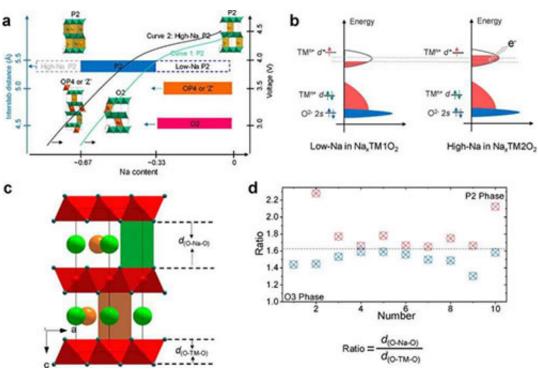


图1.(a) 高钠含量P2氧化物在脱钠过程中的结构演变机理;(b) 低/高钠含量P2氧化物的电子结构;(c) P2氧化物晶体结构;(d) dO-Na-O和dO-TM-O在P2和O3型化合物中的比值

链接:www.china-nengyuan.com/tech/158774.html

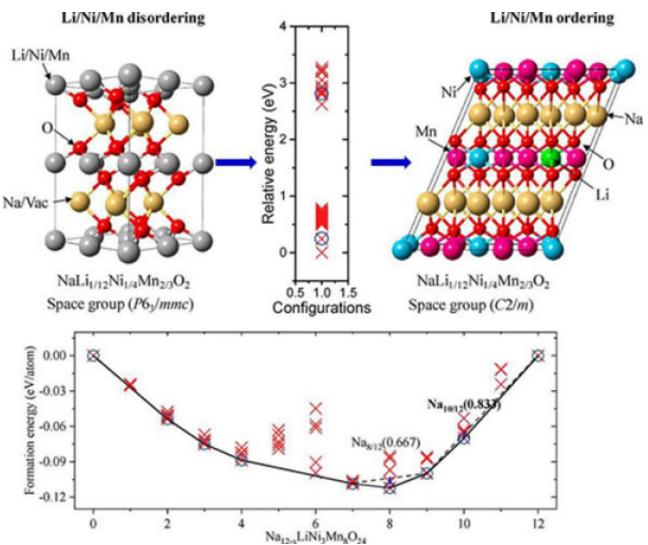


图2.(a) Na 45/54Li_{4/54}Ni_{16/54}Mn_{34/54}O₂的XRD谱图;(b) [010]方向的HAADF和ABF-STEM;(c) Na, Mn, Ni和O的EELS谱

链接:www.china-nengyuan.com/tech/158774.html

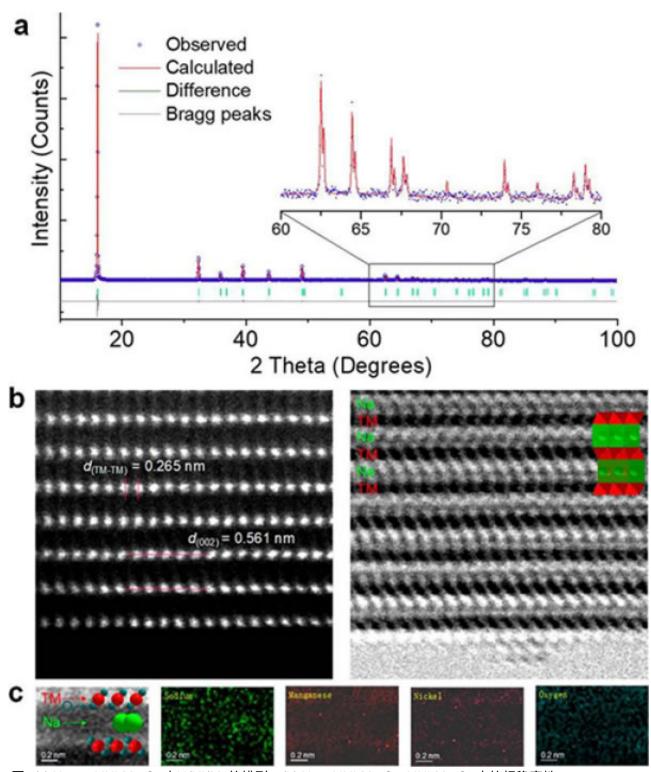


图3.(a) Na $_{12-x}$ LiNi $_3$ Mn $_8$ O $_{24}$ 中Li/Ni/Mn的排列;(b) Na $_{12-x}$ LiNi $_3$ Mn $_8$ O $_{24}$ -LiNi $_3$ Mn $_8$ O $_{24}$ 中的相稳定性

链接:www.china-nengyuan.com/tech/158774.html

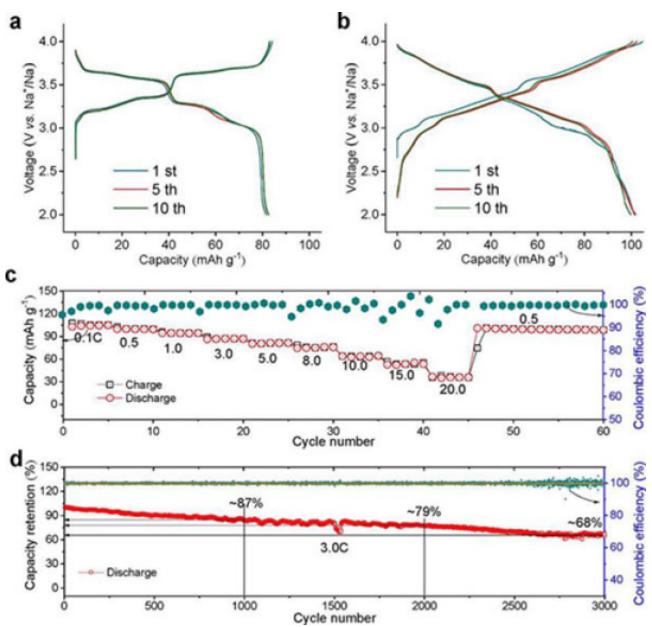


图4.(a) Na $_{2/3}$ Ni $_{1/3}$ Mn $_{2/3}$ O $_2$ 在0.15C(~22 mA g $^{-1}$),2-4 V的充放电曲线:(a) Na $_{2/3}$ Ni $_{1/3}$ Mn $_{2/3}$ O $_2$, (b) Na $_{45/54}$ Li $_{4/54}$ Ni $_{16/54}$ Mn $_{34/54}$ O $_2$; (c) Na $_{45/54}$ Li $_{4/54}$ Ni $_{16/54}$ Mn $_{34/54}$ O $_2$ 的倍率性能;(d) Na $_{45/54}$ Li $_{4/54}$ Ni $_{16/54}$ Mn $_{34/54}$ O $_2$ 的放电容量保持率

链接:www.china-nengyuan.com/tech/158774.html

来源:物理研究所

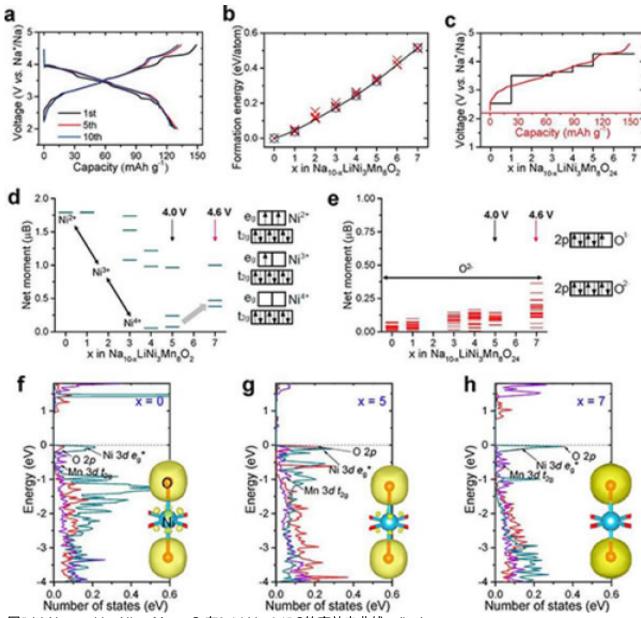


图5.(a) Na $_{45/54} Li_{4/54} Ni_{16/54} Mn_{34/54} O_2$ 在2-4.6 V ,0.15 C的充放电曲线 ;(b-c)

Na_{10-x}LiNi₃Mn₈O₂₄(0 x 7)不同脱钠结构的形成能; (d-e)

 $Na_{10}LiNi_3Mn_8O_{24}$ 到 $Na_3LiNi_3Mn_8O_{24}$ 脱钠过程中间相的Ni和O的磁化和氧化态; (f-h) x=0, x=5和x=7时Ni 3d t2g,Mn 3d t2g和O 2p的电子结构演变

链接:www.china-nengyuan.com/tech/158774.html

来源:物理研究所

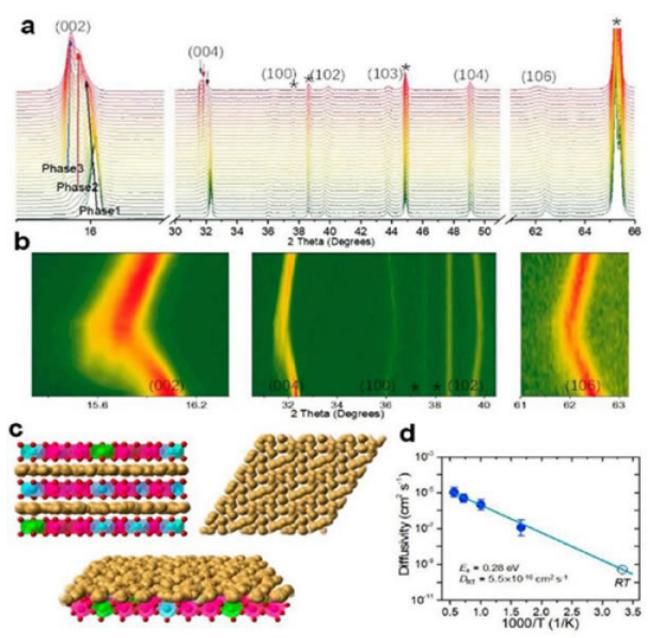


图6.(a) $0.05\,C$,充电至4.6 V的in-situ XRD谱图;(b) $0.5\,C$,2-4 V的in-situ XRD谱图;(c) 高钠含量的P2结构中Na+的迁移途径;(d)分子动力学模拟得到的扩散系数阿伦尼乌斯点

原文地址: http://www.china-nengyuan.com/tech/158774.html