

上海硅酸盐所等提出快充负极导电网络优化的原位电化学转换策略

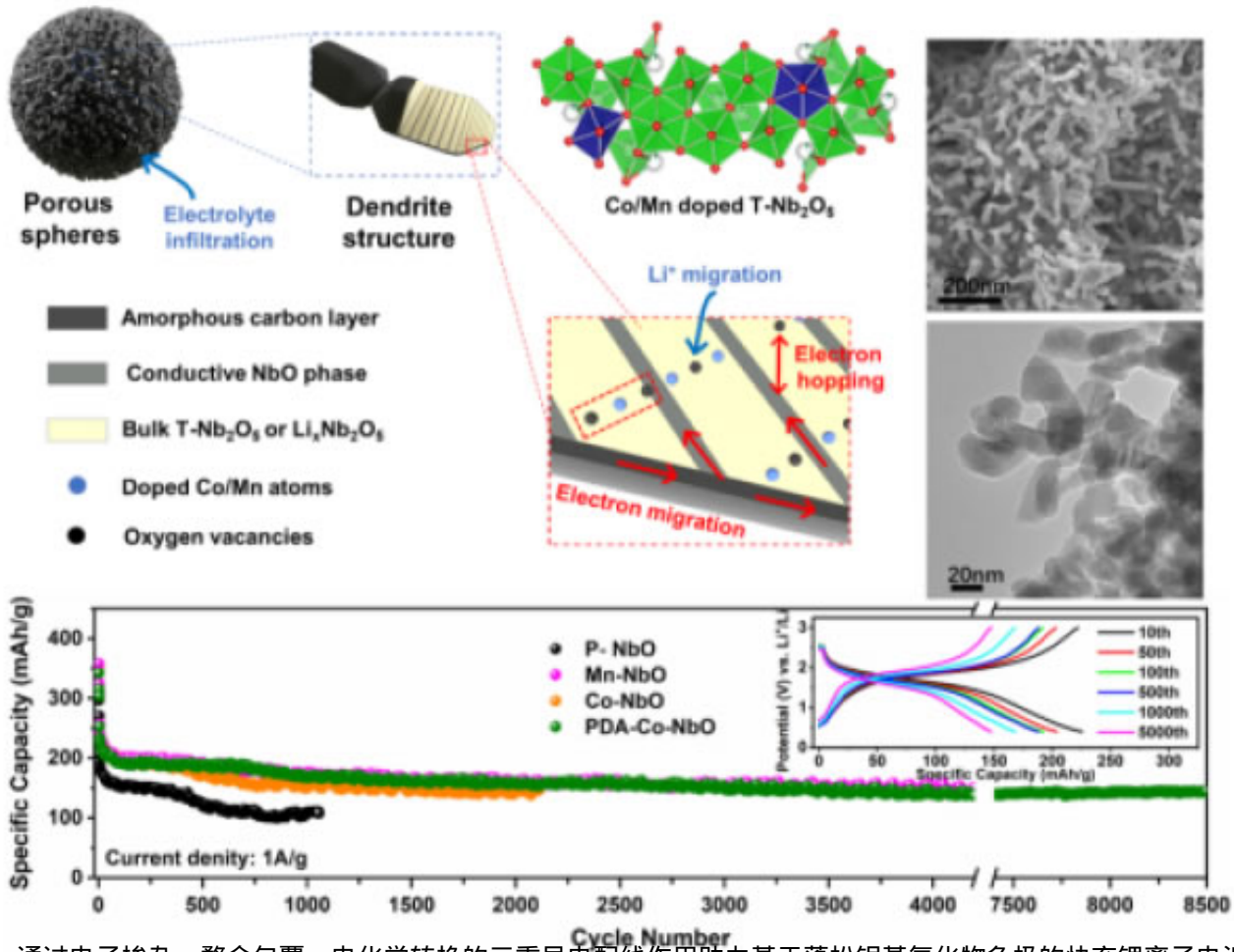
目前，储能市场对锂离子电池的快充性能提出了更高的要求。商业电池的快充目标为15分钟内完成80%的充电，但商业石墨负极因较低的电化学平台，在反复充放电过程中易生长锂枝晶而导致电池短路。正交相的五氧化二铌（ $T-Nb_2O_5$ ）具有由 NbO_6 和 NbO_7 两种多面体共顶点或者共边连接构成的层状结构。这种稳定的房柱式（room and pillar）框架结构保证了 $T-Nb_2O_5$ 可以高占比的体相赝电容效应进行储锂，然而， $T-Nb_2O_5$ 较低的电导率和接触不充分的导电配线方式限制了其电化学性能的发挥。

针对铌基氧化物负极的问题，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟团队联合上海大学教授陈双强、上海硅酸盐所研究员刘建军团队，提出一种通过电化学转换反应原位优化颗粒内部导电网络的策略。该策略诱导生成的NbO导电晶域可作为内置的电子配线，结合变价金属离子掺杂、聚多巴胺（PDA）螯合包覆等手段，可实现活性物质从表面到体相的三重尺度的配线网络构建。改性后的 $T-Nb_2O_5$ 展现出优异的快充性能和稳定循环。相关研究成果以Triple Conductive Wiring by Electron Doping, Chelation Coating and Electrochemical Conversion in Fluffy Nb_2O_5 Anodes for Fast-Charging Li-Ion Batteries为题，发表在Advanced Science上。

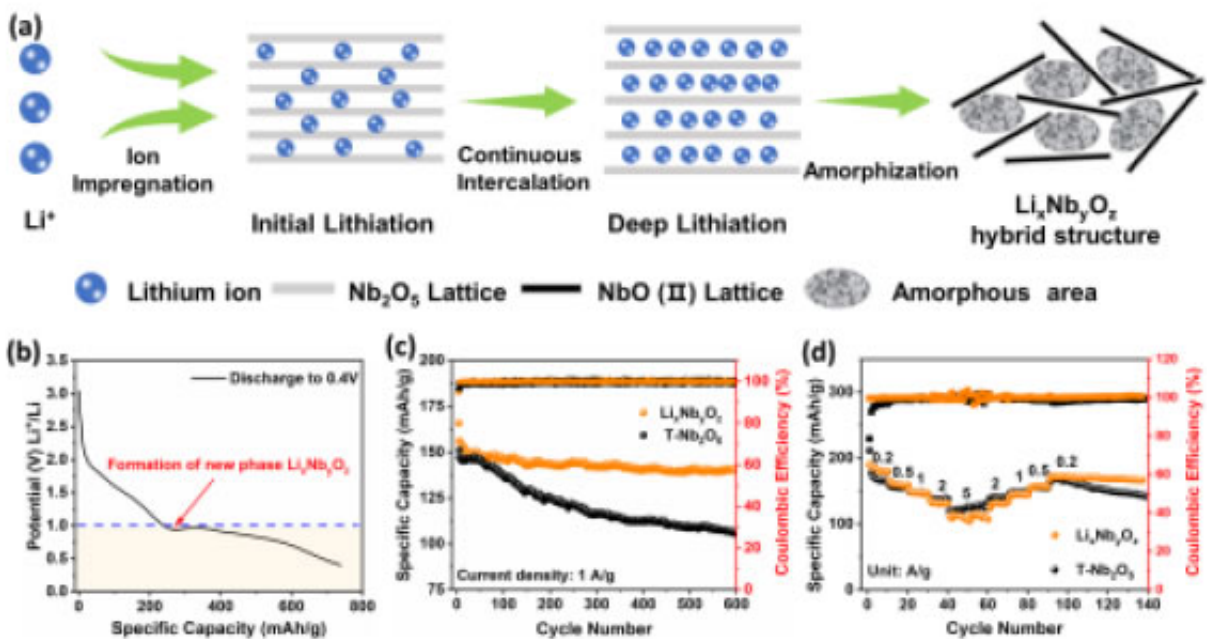
该研究通过水热法利用有机无机络合反应，在 $T-Nb_2O_5$ 中均匀掺杂Co、Mn等低价元素，缓解 NbO_x 多面体因Jahn-Teller效应而产生的扭曲，同时诱导氧缺陷的引入和电子掺杂。PDA与Nb之间的螯合作用可促进PDA层对 $T-Nb_2O_5$ 颗粒表面的均匀包覆和刻蚀，使微米尺寸的 $T-Nb_2O_5$ 演化成珊瑚状蓬松颗粒组成的多孔球结构，利于电解液的渗透和浸润，同时，PDA碳化后形成的超薄保形非晶碳层（1-2 nm）进一步构建了贯通的电子配线网络。在1-3 V电压区间，锂离子嵌入会引起 $T-Nb_2O_5$ 层间距的增大；当Li嵌入量达到饱和后，在0.4-1 V区间的过量放电会引起晶面间距进一步不可逆增大，致使小部分 $T-Nb_2O_5$ 转变为 $NbO/Li_xNb_yO_z$ 的非晶岩盐相结构。NbO（电子电导率 4.8×10^4 S/cm）的原位电化学引入更是加强了电子配线在 $T-Nb_2O_5$ 颗粒内部的全域供给。不同尺度下的电子-离子配线协同作用使得改性的 $T-Nb_2O_5$ 负极在 1 A g^{-1} 电流密度下，在长达8500次循环后，仍具有 143 mAh g^{-1} 的可逆容量；其在高达 10.0 A g^{-1} 的大电流密度下的容量仍可维持在 144.1 mAh g^{-1} ；高载量的 $T-Nb_2O_5$ （ 4.5 mg cm^{-2} ）在150次循环后仍可释放 $0.668 \text{ mAh cm}^{-2}$ 的高面容量。NbO配线的 $T-Nb_2O_5/NCM811$ 全电池的组装和运行证明了这种岩盐相复合快充负极的实用性。

该团队前期已报道了一系列Nb基氧化物材料作为快充电池负极，提出了四方钨青铜相的隧道型开框架结构 KNb_2O_5F 作为负极材料（Chem. Mater. 2016, 28, 3139）、四方钨青铜衍生晶域（ $KNb_6O_{15}F$ ）配线修饰对商业高温相 $H-Nb_2O_5$ 快充性能的升级效应（Energy Storage Mater. 2018, 11, 152），以及 $T-Nb_2O_{5-x}$ 中氧空位浓度调控及微氧泵缺陷修复策略（Adv. Funct. Mater. 2022, 32, 2107060）。

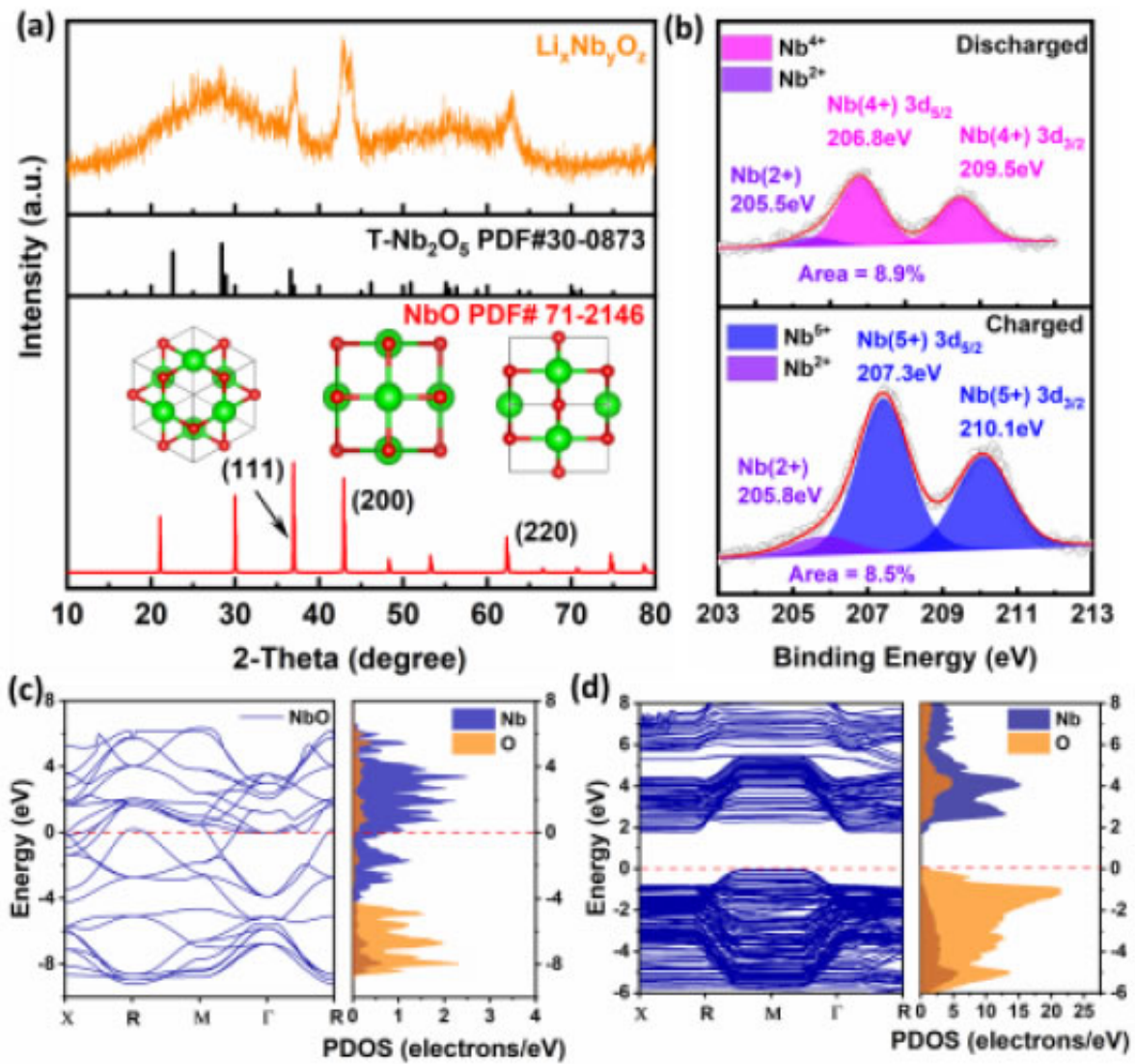
研究工作得到国家自然科学基金委员会和上海市科学技术委员会等的支持。



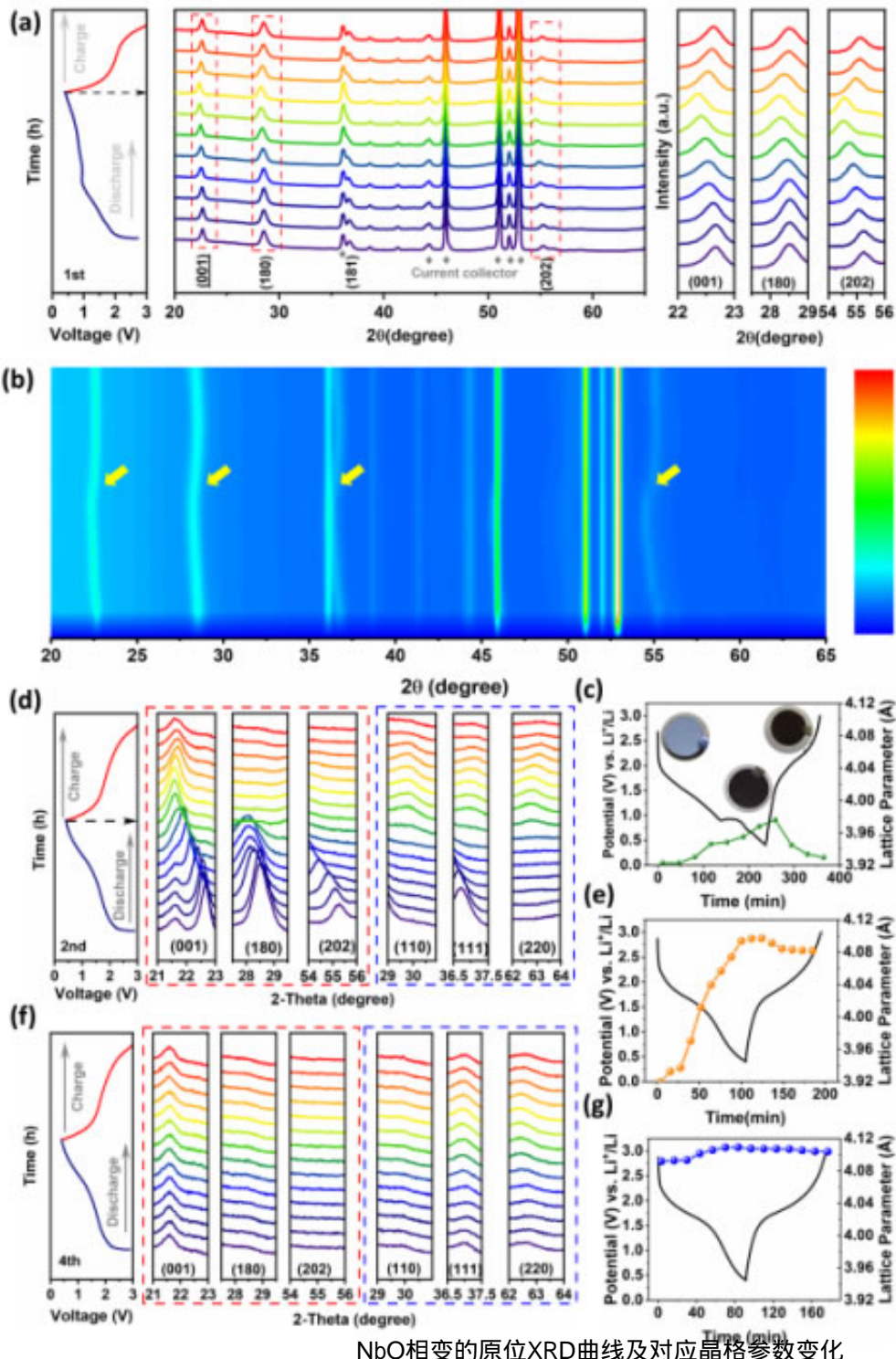
通过电子掺杂、螯合包覆、电化学转换的三重导电配线作用助力基于蓬松铌基氧化物负极的快充锂离子电池。



非晶NbO/Li_xNb_yO_z复合结构的形成机理图



$\text{NbO/Li}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 的结构及导电性分析



NbO相变的原位XRD曲线及对应晶格参数变化

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/187475.html>