

钠离子层状氧化物空气失效机理与改性策略*

杨 佺 陆雅翔[†] 胡勇胜^{††}

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2024-08-29收到

[†] email: yxlu@iphy.ac.cn

^{††} email: yshu@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20240907

钠离子电池具有资源丰富、成本低廉、安全性高等优势，可以作为锂离子电池在大规模储能领域的有益补充^[1, 2]。正极材料在很大程度上决定了整个钠离子电池体系的能量密度，其中，钠离子层状氧化物(Na_xTMO_2 ，其中TM主要为过渡金

属， $x \leq 1$)凭借钠资源的广泛可得性、易规模化生产以及在过渡金属元素选择上的高灵活性(采用成本效益更高的铁和铜替代高成本的镍和钴元素)等特性，具有显著的成本效益，已成为一类主要的正极材料^[3]。根据钠离子与氧离子的配位环境以及

最小堆垛重复单元数量的不同，钠离子层状氧化物主要有O3和P2两种结构。其中O表示钠的配位环境为八面体配位，P表示三棱柱配位；3和2分别表示氧在周期性堆垛中的最小重复单元数为3或者2^[4]。一般而言，O3型中 $0.8 \leq x \leq 1$ ，P2型中 $x \leq 0.8$ 。然而，这类材料对空气较为敏感，绝大多数在空气中几小时内就会发生劣化反应，引发钠含量(也即电池容量)的不可逆损失，这种情况在O3相中较为严重。除此之外，在表面形成的氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠等大量碱性物质还会在电极浆料的制备过程中和粘结剂反应引发凝胶化反应，造成浆料涂覆失败^[5, 6]。和锂离子电池中残碱的影响类似，碳酸钠和碳酸氢钠等物质在电池充电时会直接分解产生二氧化碳等气体，造成电池鼓包，带来安全隐患^[7, 8]。在电池循环充放电过程中，这些残碱也将和电解液发生多种副反应，使

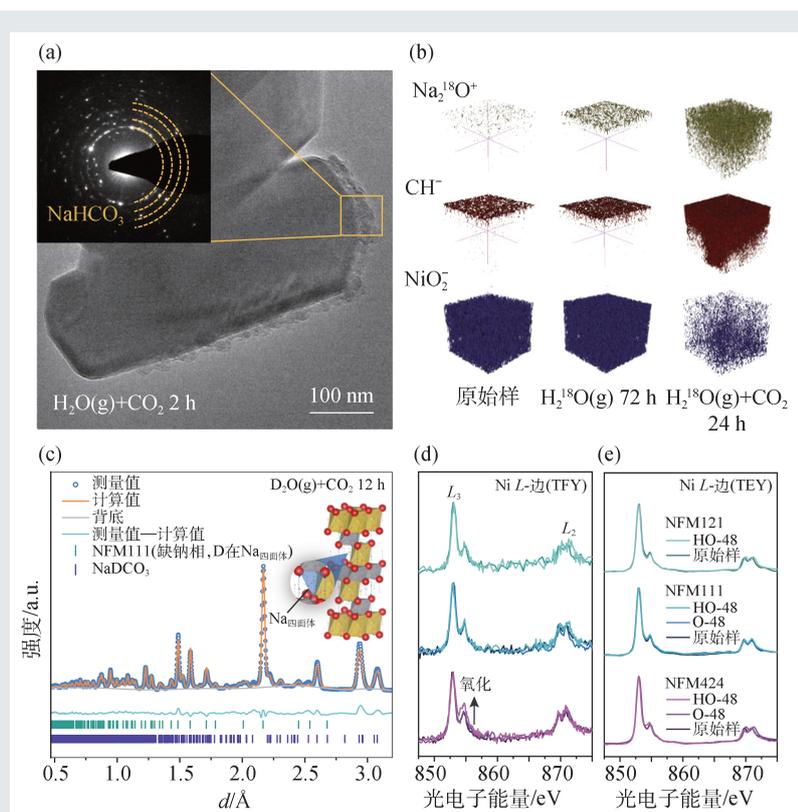


图1 酸性降解和氧化降解中的典型形貌、结构、化学态演变 (a) NFM111暴露于水蒸气和二氧化碳混合气氛2小时后的ETEM图像；(b) ToF-SIMS中代表性二次离子碎片的三维深度分布图；(c) NFM111暴露于 D_2O 蒸气和二氧化碳混合气氛12小时后的中子衍射精修图谱，插图显示D在钠层四面体位；(d, e) TFY和TEY模式下，NFM424、NFM111和NFM121(Ni含量依次递减)暴露于水蒸气和氧气混合气氛48小时(HO-48)前后的Ni L边的X射线吸收谱，氧气暴露48小时(O-48)的样品也进行了比较，证明氧气自身无法氧化 Ni^{2+}

* 国家重点研发计划(批准号: 2022YFB2402500)、中国科学院战略性先导研究计划(批准号: XDA0400000)、国家自然科学基金(批准号: 52394174; 52122214; 92372116; U20A20336; 21935009)、中国科学院青年创新促进会(批准号: 2020006)、中国科协青年人才托举工程(批准号: 2022QNRC001)、河北省自然科学基金(批准号: B2024203054)资助项目

得电极—电解质界面增厚。其中，氢氧化钠、碳酸氢钠连同残留的水分子和H⁺容易脱氢，和电解液反应产生氢氟酸。氢氟酸将腐蚀集流体和破坏正极结构，进一步造成过渡金属溶出以及溶出的过渡金属离子穿梭至负极沉积从而影响负极^[7, 9]。这些问题将最终导致电池内阻增加、电池循环性

能下降甚至失效。然而，反应的复杂性、原有杂质的干扰和原位观测手段的缺乏往往掩盖了真实的反应过程，这也使得多种猜想被提出^[6, 10-14]。这些猜想几乎涵盖空气与材料相互作用的所有可能性，但背后的劣化过程和劣化机理尚未得到清晰的观测和系统性的阐释。在空气中劣化的根源及缺乏有效策略改善空气稳定性已经困扰该领域研究超过40年，成为阻碍其规模应用的最大挑战之一^[15, 16]。

基于此，我们选择最为广泛的钠离子O3型NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NFM111)作为模型材料^[17, 18]，并扩展至其同系物，系统地研究了不同气体组分对钠离子层状氧化物的影响。通过合成表面光洁的纯相材料、严格控制储存气氛、消除环境因素的影响，我们发现水蒸气、二氧化碳或者氧气单独存在时并不会引发材料显著的劣化反应，而水蒸气与二氧化碳、氧气的耦合作用才是关键。我们使用环境透射电子显微镜(ETEM)对水蒸气和二氧化碳的作用进行了原位微观表征，发现与传统观点强调水蒸气的破坏性作用不同，NFM111在只有水蒸气存在的情况下并无明显反应；而当水蒸气和二氧化碳共同存在时，材料迅速劣化，并于2小时后在表面形成较厚的碳酸氢钠层(图1(a))。同位素标记法联合飞行时间—二次

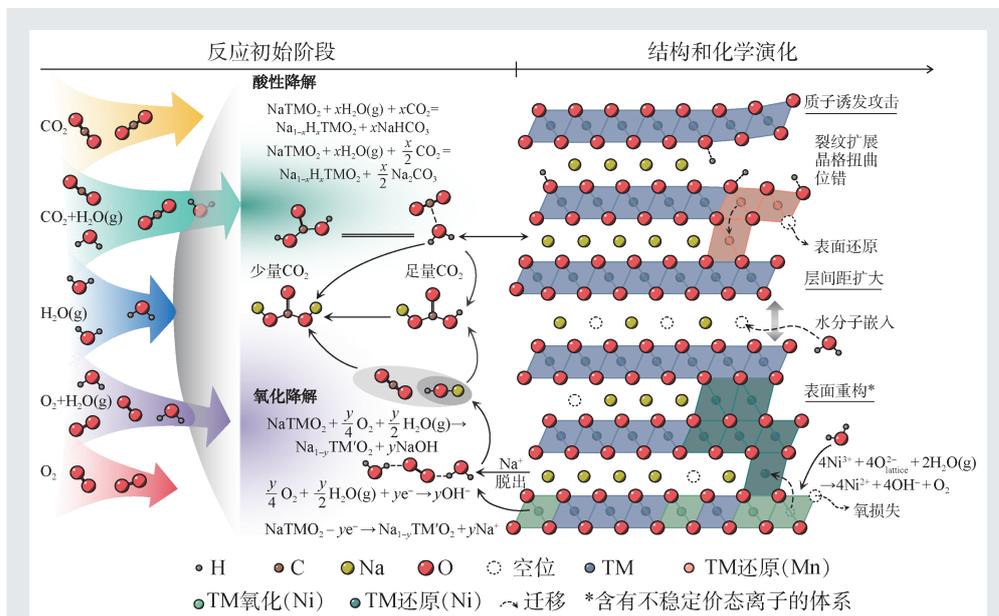


图2 空气中O3型钠离子电池层状氧化物的劣化机制图

离子质谱(ToF-SIMS)和中子散射进一步揭示了反应机理：水蒸气和二氧化碳共存时C和¹⁸O的表面颜色加深，和代表体相的Ni在分布上形成互补，排除了可能的二氧化碳、碳酸根、水分子或者H₃O⁺的嵌入(图1(b))；精修后的中子衍射傅里叶电荷密度差异图显示，交换后的H⁺(D)主要占据钠层四面体位(该位置表示H⁺在O3结构中的平均位置，考虑到H⁺强烈的振动性和移动性，以及进一步表征显示出的裂纹、晶格扭曲区域的存在，在中子对分布函数上显示的0.94的键长应该为实际O-H键长)，证明了该反应是以Na⁺/H⁺交换为主的化学反应过程(图1(c))。我们因此首先确定了水蒸气和二氧化碳耦合时产生的足量H⁺会和Na⁺发生交换，引发最为显著的酸性降解。该过程还将进一步引发层间距扩大、裂纹扩展、位错产生和表面重构等一系列结构上的劣化。

接下来，进一步使用同步辐射吸收谱(XAS)考察体相和表面元素价态的变化。结合硬X射线吸收谱(Ni、Mn)、全荧光产额(TFY，体相敏感)模式和全电子产额模式(TEY，表面敏感)下的软X射线谱(Ni、Fe、Mn)、第一性原理计算和扫描透射电子显微镜的结果，我们发现，只有氧气和水蒸气同时存在时才能激发氧化降解，且体相中氧化还原电位较低(距离费米能级较近)的过渡金属

离子将优先被氧化，同时释放出 Na^+ 。在NFM111的类似物中，体相 Ni^{2+} 优先被氧化，且随着初始镍含量的升高，该氧化将会变得更加明显；氧化后不稳定的高价镍将在表面与水蒸气发生还原反应，引发氧损失和表面重构(图1(d, e))。

图2详细总结了上述O3型钠离子层状氧化物在空气中的劣化机理，显示水蒸气在劣化过程中起到关键性的桥梁作用，通过与二氧化碳或氧气共存，分别引发材料的酸性降解和氧化降解。在酸性降解中，足量的 H^+ 与 Na^+ 发生交换，在表面形成碳酸钠或者碳酸氢钠的堆积，随着交换的加剧，钠层间距将会扩大，进一步引发裂纹生

长、晶格扭曲和位错的产生；与此同时，当水蒸气和二氧化碳浓度足够高时，表面局域集中的 H^+ 还将诱发氧损失和表面 Mn^{4+} 的还原。在氧化降解中，距离费米能级较近的离子将整体被优先氧化(Ni^{2+} 为代表)，释放出 Na^+ 在表面形成 NaOH ，通常这些被氧化的离子在表面不稳定，与水蒸气接触后容易被还原，同时引发表面向类岩盐相的转变。

通过系统解耦不同气体组分与材料的相互作用，我们揭示了影响空气稳定性的本征因素，并明确了打破气体间的耦合作用是实现材料稳定存储的关键外在因素。为了从根本上解决材料的空气

敏感性问题的，还需要找到决定材料空气稳定性的关键内部因素，这离不开对更多材料的定量化比较。然而过往研究缺乏统一的劣化条件和标准化的定量分析方法，在极大程度上限制了研究者提出合理的改性设计原则^[5]。为解决上述问题，我们开发了一种基于滴定气相色谱技术的标准化空气稳定性测试方法，用以定量评价不同反应路径中的贡献和不同材料的空气稳定性。根据定量分析的数据并受团队前期工作启发^[19]，我们引入了新的参数——阳离子竞争系数(η)，用以反映 Na^+ 的脱出难易程度。这一参数综合了过渡金属的加权平均离子势、初始钠含量和钠的离子势，较低的 η 值意味着更强的 Na^+ 脱出难度。同时，材料的粒径大小也应该被考虑，更大的颗粒尺寸将增加 Na^+ (H^+)的扩散路径，从而降低 Na^+ / H^+ 交换的速率。因此，通过定量分析30余种材料劣化后的钠损失量和分析影响 Na^+ / H^+

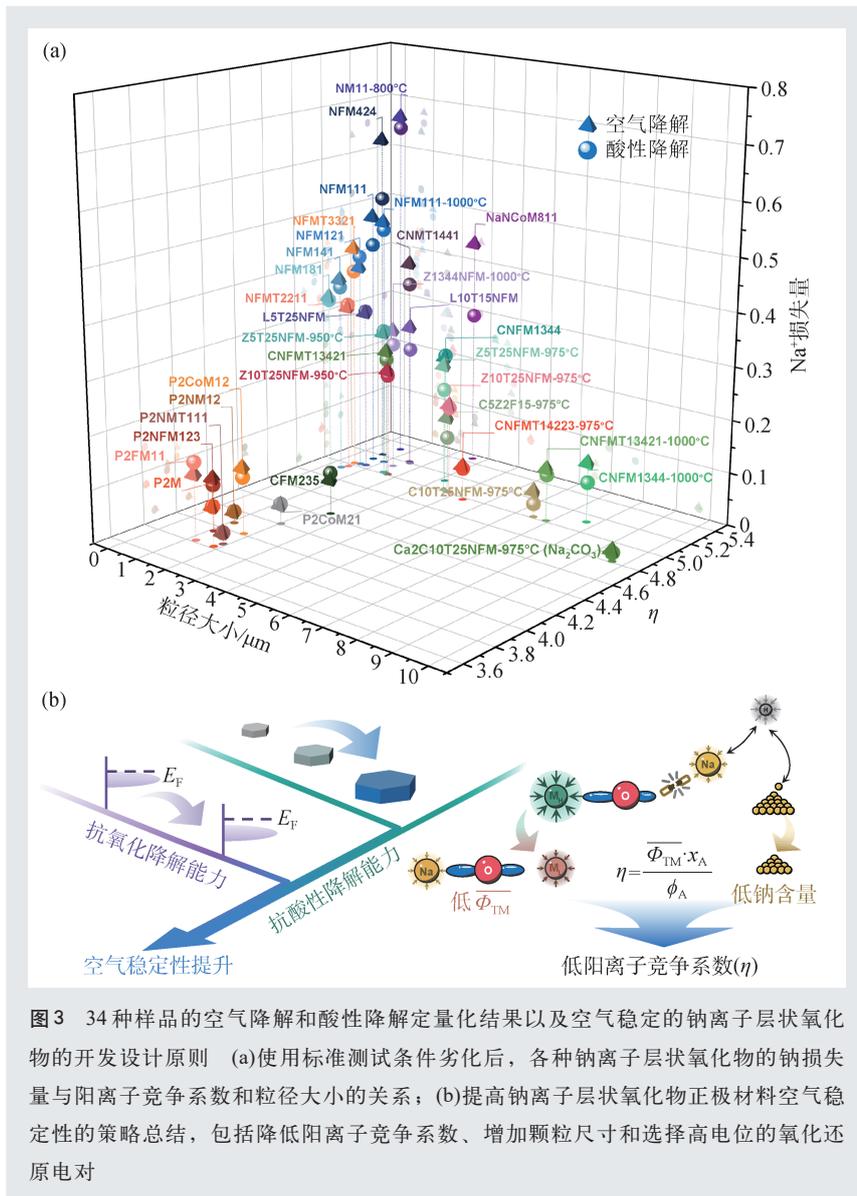


图3 34种样品的空气降解和酸性降解定量化结果以及空气稳定的钠离子层状氧化物的开发设计原则 (a)使用标准测试条件劣化后，各种钠离子层状氧化物的钠损失量与阳离子竞争系数和粒径大小的关系；(b)提高钠离子层状氧化物正极材料空气稳定性的策略总结，包括降低阳离子竞争系数、增加颗粒尺寸和选择高电位的氧化还原电对

交换难易程度的因素,我们发现:酸性降解主导了大多数材料的劣化反应;阳离子竞争系数和材料粒径大小是决定材料抗酸性降解能力的两大主要因素;氧化降解占比较小,主要由氧化还原电位调控(图3(a))。基于以上发现,我们提出了主要的改进策略,包括降低阳离子竞争系数、增加颗粒尺寸和选择高电位的氧化还原电对,以指导设计和开发本征空气稳定的钠离子电池层状氧化物正极材料(图3(b))。综合上述手段设计出了

$\text{Na}_{0.96}\text{Ca}_{0.02}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.35}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ 材料,经过劣化测试后的钠损失量可由模型材料NFM111的0.489降低至0.019,展现出了优异的空气稳定性。

该工作以推进下一代钠离子电池的实用性为目标,为设计空气稳定的钠离子电池层状氧化物正极材料提供了一个全面的路线图。这些发现也将有助于其他空气敏感材料的劣化机理研究与改性设计探索,推动相关领域共同发展。相关研究成果近期发表在*Science*上^[20]。

参考文献

- [1] Kim S W, Seo D H, Ma X *et al.* *Adv. Energy Mater.*, 2012, 2(7): 710
- [2] Duffner F, Kronemeyer N, Tübke J *et al.* *Nat. Energy*, 2021, 6(2): 123
- [3] Liang X, Hwang J Y, Sun Y K. *Adv. Energy Mater.*, 2023: 2301975
- [4] Delmas C, Fouassier C, Hagemuller P. *Physica B+C*, 1980, 99(1-4):81
- [5] Seong W M, Kim Y, Manthiram A. *Chem. Mater.*, 2020, 32(22): 9479
- [6] Kubota K, Komaba S. J. *Electrochem. Soc.*, 2015, 162(14):A2538
- [7] Freiberg A T S, Sicklinger J, Solchenbach S *et al.* *Electrochim. Acta*, 2020, 346: 136271
- [8] Cao D, Tan C, Chen Y. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 4908
- [9] Hwang J Y *et al.* *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(45):23671
- [10] You Y, Dolocan A, Li W *et al.* *Nano Lett.*, 2019, 19(1):182
- [11] Duffort V *et al.* *Chem. Mater.*, 2015, 27(7): 2515
- [12] Sathiya M *et al.* *Chem. Mater.*, 2012, 24(10): 1846
- [13] Han M H *et al.* *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4(48):18963
- [14] Zuo W, Qiu J, Liu X *et al.* *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):1
- [15] Hu Y S, Li Y. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(11):4115
- [16] Liu Y F, Han K, Peng D N *et al.* *InfoMat*, 2023, 5(6):e12422
- [17] Kim D *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2012, 18:66
- [18] Sun Y *et al.* *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4(3):2061
- [19] Zhao C, Wang Q, Yao Z *et al.* *Science*, 2020, 370(6517):708
- [20] Yang Y, Wang Z, Du C *et al.* *Science*, 2024, 385(6710):744

新书推荐

磁学既古老又年轻。磁学已经有两千多年的发展历史,自20世纪初的物理学重大突破性发展以来,它经历了四次重大变革:磁性质的物理理论、向微波和高频的拓展、软磁硬磁和磁硬盘等各种各样的技术应用以及新近出现的自旋电子学,并为20世纪信息科学技术的高速发展做出了巨大贡献。

《磁学与磁性材料》是在原著最新版的基础上经增补部分内容而形成。这本专著对磁学和磁性材料应用以及磁学发展历程进行了全面的论述与介绍,内容丰富而系统,包含了磁学和磁性材料方面的基本物理概念、实验方法和应用。既有定性描述,又有定量分析,并对磁学

相关的概念、现象、材料、器件及应用,注意给出其数值大小、实用的具体数据及其实施案例,还提供了丰富而实用的磁性材料信息,详细介绍了多种重要磁性材料。

这是一本现代磁学教科书,针对的读者是对磁学和磁性材料感兴趣并且希望快速获得相关专业基础知识、基本原理和广泛应用介绍的物理学、化学、材料科学、微电子学、管理科学、科普和工程等领域的青年学者、教师、工程师以及广大的高年级本科生和硕士博士生等研究人员。这本专著可以帮助读者迅速了解和掌握磁学领域的相关专业基础知识及应用方式和方法,是一部通俗易懂且有极高学术价值的专著。

读者和编者



作者: J. M. D. Coey (爱尔兰)
译者: 韩秀峰、姬扬、余天等
出版社: 中国科学技术大学出版社
出版时间: 2024年1月
定价: 128.00元
页码: 600页
购买链接:
<https://k.youshop10.com/mmzy7TUC>