青岛大学团队利用原位磁性监测技术揭示钠离子电池反应机理

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/15163.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

青岛大学团队利用原位磁性监测技术揭示钠离子电池反应机理。近年来，电化学反应中的电子自旋吸引了越来越多的研究关注。作为重要的能源材料和磁性材料，过渡族金属化合物电化学过程中的电荷转移与材料自旋态密度密切相关，并最终反映在磁性变化上。

日前，青岛大学李强教授课题组利用自主搭建的原位磁学测试平台，在钠离子电池的转化机制的研究中取得了突破性进展，该研究揭示了钠离子电池电化学性能差的深层原因。相关研究成果以Reacquainting the electrochemical conversion mechanism of FeS2 sodium-ion batteries by operando magnetometry为题，于2021年8月9日发表在Journal of the American Chemical Society上。

青岛大学物理科学学院先进能源物理实验室李强、李洪森教授与中科院物理所葛琛副研究员为本文共同通讯作者，青岛大学物理学硕士研究生李召辉为本文第一作者。

由于钠离子具有与锂离子相似的物理化学性质以及丰富的钠资源，钠离子电池得到了广泛的关注，尤其在大规模储能中展现出了巨大的应用前景。得益于锂离子电池的研究基础，近年来钠离子电池的研究取得了巨大进展。但锂离子电池电极材料在钠离子电池上的应用并不总是可行的。基于转化型反应机理的过渡金属化合物由于其超高的锂存储容量而引起了人们的广泛关注，但是其在钠离子电池中的表现却并不尽如人意，不仅容量较低，而且伴随着严重的容量衰减。

由于常规表征方式经常受到电池内部复杂的电化学环境以及探测条件的限制，这一普遍性问题一直没有得到很好的解释。得益于对磁性材料的高灵敏度，磁性测试为过渡金属化合物电极材料的反应机制的表征提供了一项有力的技术手段。

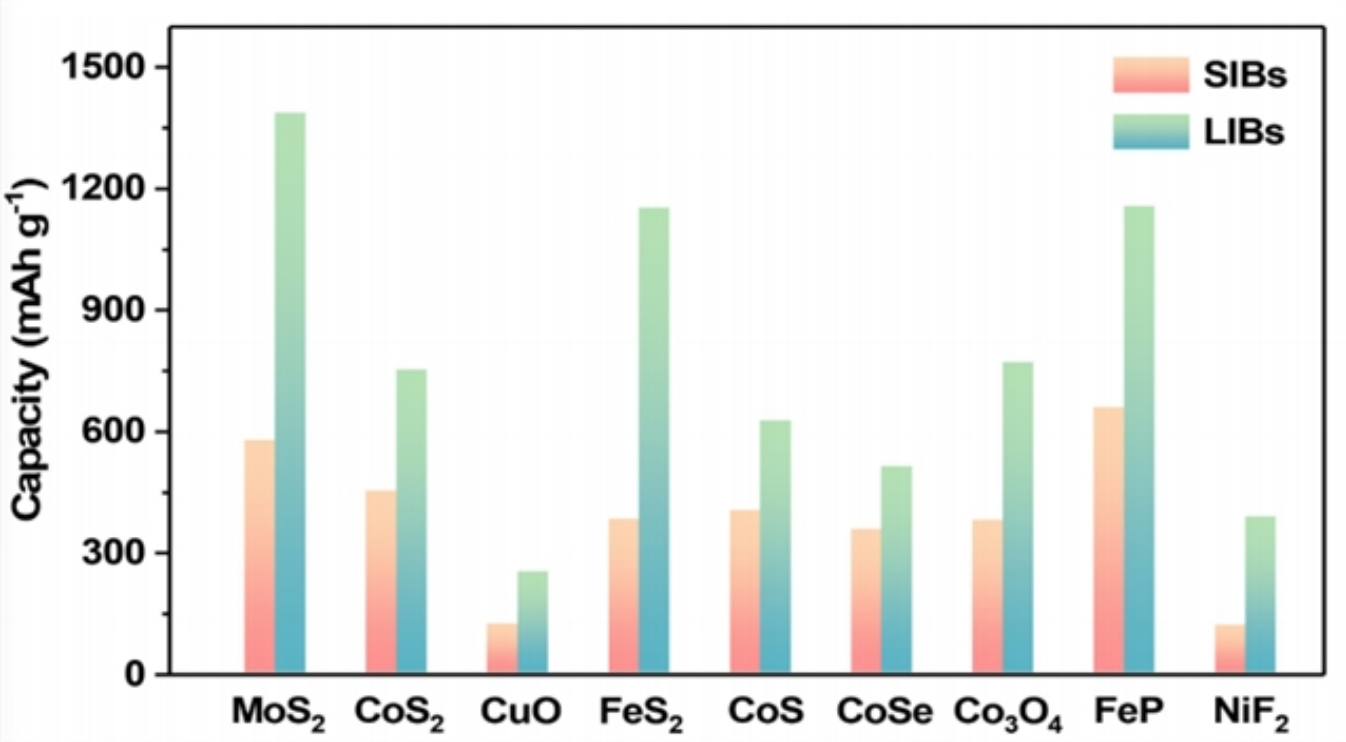


图1：过渡族金属化合物在锂离子/钠离子电池中的不同电化学性能（研究团队供图）

李强告诉《中国科学报》，电子同时具有自旋和电荷属性，这使得我们可以将电子转移过程与磁性的变化联系起来。这从本质上说明了磁性测试对于揭示过渡金属化合物中电化学过程的重要性。此外，Goodenough教授早期围绕过渡金属氧化物正极材料的磁性和电子行为做了大量工作，之后磁学在储能中的应用也引起了Whittingham教授的重视。磁性测试为我们了解电化学反应机制提供了一个独特的视角，对于揭示复杂环境下的能量存储机制至关重要。

在前期的工作中，课题组研究人员利用磁性测试在一些传统争议性的问题上取得了突破性进展，如锂电池中普遍存在的额外容量现象以及复杂的SEI膜的研究。因此发展这一技术手段面向更广的研究领域显得尤为重要，这对我们来说也是一项重要的挑战。

在最新的这项研究中，我们将原位磁性测试拓展到钠离子电池领域，选择FeS2作为研究对象，揭示了其钠离子电池的低容量和差的循环性分别是内部的未反应核和表层严重的粉化造成的，其根本原因是较大钠离子半径导致的差的动力学行为。李强介绍道。

具体而言，研究人员选择在锂离子电池和钠离子电池中具有明显电化学性能差异的FeS2材料，并进行了一系列的原位磁学测试以及动力学分析，以揭示其内在的电化学反应机制。

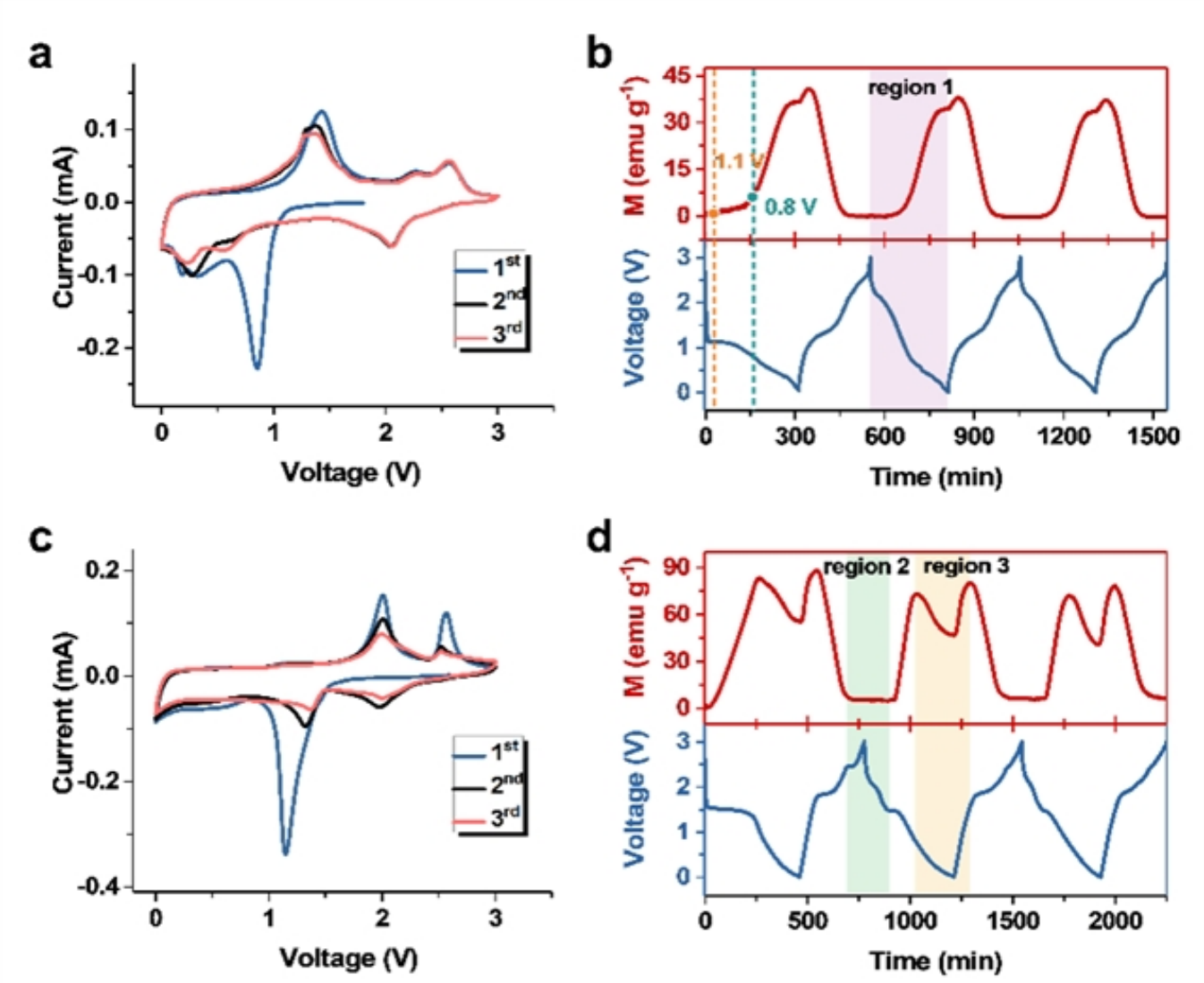


图2：a.
钠离子电池的CV曲线；b.恒流充放电过程中，钠离子电池的磁响应和电压随时间变化；c.
锂离子电池的CV曲线；d. 锂离子电池的磁响应和电压随时间变化（研究团队供图）

研究人员观察到FeS2钠离子电池与锂离子电池在循环过程中不同的磁响应。顺磁性的FeS2在经过锂化和钠化之后都产生了非常强的铁磁性，这与转化反应产生的Fe纳米颗粒相关，但是钠离子电池的磁化强度比锂离子电池低得多，这可能是由于不完全的转化或者转化后产生了更小的Fe纳米颗粒造成的。0 V附近的场冷/零场冷曲线和磁滞回线测试表明，FeS2钠离子电池转化后产生的Fe颗粒更小，表现出明显的超顺磁行为。郎之万拟合进一步对饱和磁化强度和Fe颗粒大小进行定量化的分析，结果表明FeS2钠离子电池具有更小的饱和磁化强度和Fe颗粒直径，这意味着更少量的转化反应和更严重的粉化。

本研究揭示了以FeS2为代表的过渡金属化合物在钠离子电池中的低容量和差的循环性分别是由不完全的转化和严重的粉化造成的。之后的动力学分析表明，由于较大的离子半径导致的差的动力学行为是以上两种现象的根本原因，这也在具有更大的嵌入离子半径的钾离子电池当中得到了证实。

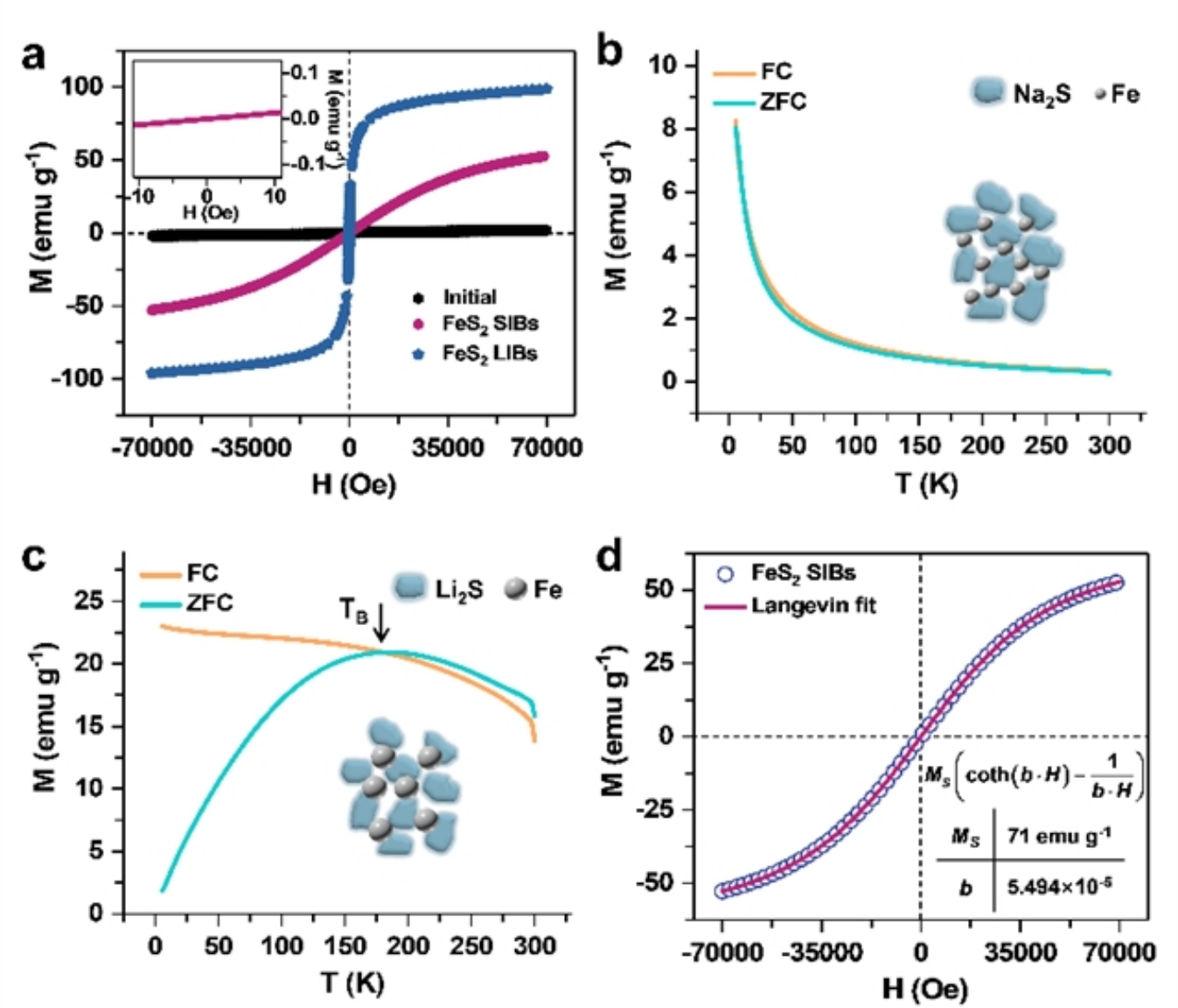


图3：a. FeS2电极在锂离子电池和钠离子电池中放电至0.01 V后的磁滞回线；b. 钠离子电池的场冷/零场冷曲线；c. 锂离子电池的场冷/零场冷曲线；d. 钠离子电池的磁滞回线的郎之万拟合（研究团队供图）

最后，研究人员认为，该工作澄清了过渡族金属化合物的储钠反应机理，不仅为下一代的高性能钠离子电池电极材料的设计提供了理论支撑，也为复杂化学环境下的电化学机制的研究供了强有力的分析表征手段。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1021/jacs.1c06115

作者：李强等 来源：《美国化学会志》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发