

还原反应可能进一步导致晶格中氧的脱出,进一步破坏材料结构,造成电池性能的快速衰退。所以,提高电池截止电压的同时必须保证 Na^+ 仍能进行可逆的脱嵌入反应,例如通过改性材料设计使得晶格氧的氧化还原反应具有更好的可逆性,减少电解液在高电压下的分解副反应等,但这对于实现在材料局域结构层次的精准调控提出了极高的要求。由于钴酸钠本身复杂的演化机理,多种反应机制的交织使得人们目前对钴酸钠这一材料还缺乏深层次的理解,这使得上述改性设计的实现变得更加困难。

(一) 钴酸钠电化学性能

目前已有大量文献研究报道了 O_3 型、 P'_3 型和 P_2 型 Na_xCoO_2 作为钠离子电池正极材料的电化学性能。如图3a所示,在2.0~4.0 V电压区间内, O_3 、 P'_3 和 P_2 型 Na_xCoO_2 的首圈放电比容量分别为140,130和120 m Ah/g。尽管三种晶型材料的结构存在明显区别, Na_xCoO_2 在钠含量较低区域的充放电曲线形状基本相同:当钠含量 $x < 0.7$ 时,对应 Na_xCoO_2 的电压平台都几乎在相似区域出现(平台范围依次为:2.6~2.7 V, 2.8~2.9 V, 3.1~3.2 V, 3.6~3.7 V, 3.8~3.9 V)。 $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 在2.6 V以下的充放电曲线与其他晶型有所区别,出现了多个阶梯状平台。随着 Na^+ 的脱嵌,上述材料均伴随着较大体积变化。在没有钠离子的情况下,氧离子层将直接相对而处于不稳定状态,因此 Na^+ 若发生过度脱出,将导致晶体结构发生不可逆变化。由此可知, Na^+ 脱嵌的范围应限制在晶体结构不会发生剧烈改变的条件下,但这将导致 Na_xCoO_2 的实际比容量远低于理论比容量(235 m Ah/g),阻碍其在钠离子电池中的应用。尽管如此,从另一方面看,该限制也为提升正极材料性能提供了指导方向:在充放电循环过程中增大 Na^+ 的可逆利用对电池性能的改善将非常有利。目前已有研究通过元素掺杂/取代的策略来提升 Na^+ 的可逆利用率,提高钠离子电池性能。2018年Mun等设计了 $\text{P}_2\text{-Na}_{0.67}\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x < 0.2$)正极材料,其在2~4.4 V的范围下工作时具有166 m Ah/g的首圈放电比容量,其中 $\text{Na}_{0.67}\text{Co}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ 在100次循环后仍具有较好的容量保持能力(115 m Ah/g),而相同电压范围下 $\text{Na}_{0.67}\text{CoO}_2$ 的放电比容量已经低于10 m Ah/g。

(二) 钴酸钠结构研究

层状材料根据钠离子占位和氧层排布可以分为 P_2 、 O_3 、 P_3 和 O_2 等,但是研究最为充分以及最具前景的则是 P_2 和 O_3 这两类材料。在通式 Na_xCO_2 中,两种结构的合成区别主要是钠含量,当钠含量低于0.8的时候,材料趋向于形成 P_2 相。相对的,钠含量高于0.8的时候,则容易形成 O_3 相。对于 P_2 相结构,钠离子在其中有两种不同占位,一般钠在两个位置的比例 $\text{Na}_f:\text{Na}_e$ 为1:2(e 和 f 表示该钠所在的三棱柱和过渡金属层的八面体接触分别是棱接触(edge)和面接触(face))。相对的, O_3 相结构中,钠离子只有一种占位。

另外,由结构图可以看出,在 O_3 结构中,钠离子在钠层中迁移,即从一个八面体位置迁移到附近的八面体位置,需要经

过面接触的四面体位置,因此扩散势垒较高,扩散系数较小。而在 P_2 相结构中,钠离子占据的是三棱柱位置。各个三棱柱之间是面接触,钠离子的扩散势垒较小,速度较快。体现在电化学性能上,则是 P_2 相结构的倍率性能要优于 O_3 相结构。但是值得一提的是, O_3 相结构在充电初期即发生 O_3 到 P_3 的相变,因此相变后的钠离子扩散速度和 P_2 相结构类似。另外我们知道在实际应用中负极形成SEI将消耗正极的活性钠,因此我们可以设计相变平台较小且 P_3 相阶段较长的正极材料(即在出现 $\text{P}_3\text{-O}'_3$ 相变前拥有更大容量),平台容量用于首周SEI消耗,之后循环即为 P_3 结构充放电,这样的材料拥有 O_3 型结构的高容量以及 P_2 型结构的高倍率。

目前关于 $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 在充放电过程的原位结构演化和机理解释还缺乏更加有效表征证据,其结构变化与电化学性能的关系尚未确立,例如 $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ 电化学过程中原位晶胞参数演变的研究虽已见报道,但对于该材料在充放电过程中两相区域的指认及是否存在新相问题还未有深入研究。

四、结语

钴酸钠作为层状钠离子过渡金属氧化物中的典型结构,多种晶体结构在电化学过程中都关联丰富的结构演化信息,且对其电化学性能的发挥有较大的影响。

钠离子电池产业化的进程快步向前,相比锂离子电池更需要发展低成本,高能量密度的电极材料。正极材料中的阴离子氧化还原有利于提高材料的比容量和工作电压,因此是一种非常有前景的研究方向,但目前所报道的材料的循环性能比较差,还需要继续优化改善,高电压下导致电解液持续分解以及可能产生的不可逆的结构变化都会导致其循环性能下降,面对这些问题,我们可以选择合适材料的做包覆层,对材料进行包覆从而减少材料和电解液之间发生的副反应。

参考文献:

- [1] Ong SP, Chevrier VL, Hautier G, etc. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials[J]. Energy&Environmental Science, 2011, 4(9).
- [2] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer MC, etc. Electrochemical energy storage for green grid[J]. Chem Rev, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [3] Slater MD, Kim D, Lee E, etc. Sodium-Ion Batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(8): 947-958.
- [4] Ellis BL, Nazar LF. Sodium and sodium-ion energy storage batteries[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2012, 16(4): 168-177.

备注:吉林省教育厅科学技术研究项目《钠离子电池正极材料 $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3\text{-yF}_z$ 的机理探究》,项目编号:JJKH20210885KJ