

科技动态

[本篇访问: 3091]

最近更新

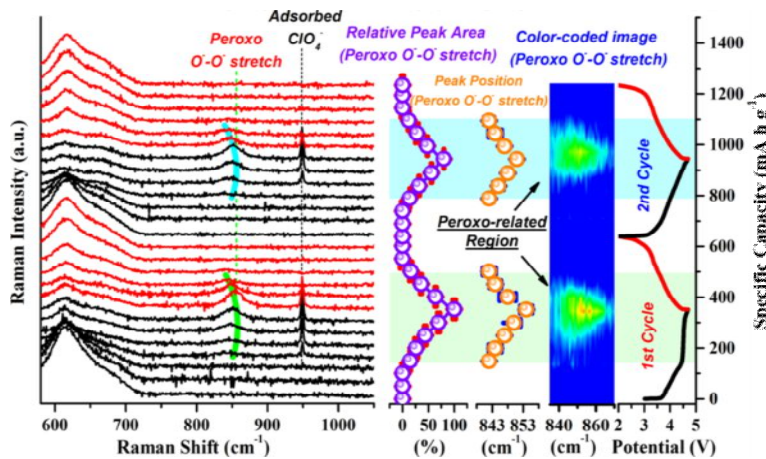
郭少华、何平、周豪慎团队在高比能富锂锰基正极的可逆氧行为研究中获重要进展

发布时间: [2018-02-22] 作者: [现代工程与应用科学学院] 来源: [科学技术处] 字体大小: [小 中 大]

最近, 我校现代工程与应用科学学院郭少华、何平、周豪慎团队结合原位拉曼实验与第一性原理计算方法直接揭示富锂锰基正极中存在氧活化并生成过氧键(O-O)的可逆行为。相关工作以Direct Visualization of Reversible O^{2-/O⁻} Redox Process in Li-Rich Cathode Materials为题, 于2018年2月20日在线发表在《先进材料》上([Adv. Mater.2018.1705197](#))。

锂离子电池已在我们生活中广泛使用。而常见的商用正极材料如钴酸锂(LiCoO₂)、磷酸铁锂(LiFePO₄)等比容量均低于200 mAh g⁻¹, 应用于电动汽车领域易产生严重的“里程焦虑”问题。富锂锰基正极材料zLi₂MnO₃·(1-z)LiMO₂ (0 < z < 1, M=Mn_{0.5}Ni_{0.5}, Mn_xNi_yCo_(1-x-y)) 0 < x, y < 1, 0 < x+y < 1) 可以提供大于250-300 mAh g⁻¹的比容量, 极大得提升了电极能量密度, 与硅碳负极相匹配有望将单体电池能量密度提升至400 Wh Kg⁻¹, 成为满足未来电动汽车续航的最有希望的材料之一。

所谓富锂锰基正极材料, 一般可以认为由层状材料演变而来。传统层状正极材料(如钴酸锂), 分别按照锂层、氧层、过渡金属层等纵向排列, 如果在过渡金属层中用少部分锂代替过渡金属, 形成的材料可认为是富锂材料。富锂材料所展现的大容量行为一直吸引着科研工作者, 因为基于传统的过渡金属变价机理是不能解释其大容量行为的, 所以除了过渡金属变价机制, 氧活化的机制也被陆续提出, 氧的活化为高比能正极提供了可能。但是, 直到目前为止在氧活化行为的直接判定中并不明确。而清楚阐述氧的具体行为, 可以为以后材料的设计提供更明确的方向。郭少华、何平、周豪慎团队通过表面增强原位拉曼技术直接观察到了过氧键的可逆行为, 并通过原位X射线衍射推演了过氧键的形成方向, 最终材料第一性原理计算验证了沿c轴方向的O-O键的可逆行为, 并提出在过渡金属层“类线型”锂结构更易获得这种可逆氧行为, 为高比能正极的设计指明了方向。



- 我校举行2018级新生安全知识教育和防火疏散逃生...
- 南京大学BESIII实验团队科研工作取得重要...
- 南大物理学院缪峰教授: 在原子世界“搭乐高”
- 我校教师策展作品获2018伦敦设计双年展特别荣誉...
- 南京大学—全省外事干部培训开班
- 南大“开学第一课”“00后”新生聆听“铸就灿烂...
- 杨海平: 打响品牌 走向海外 传统出版业数字化转型...
- 黄培义少将做客“将军讲堂”解读“总体国家安全...
- [就业中心]召开2019届毕业生就业工作部署会
- 南大开学典礼: 校长送“金句” 学长来“引路”

一周十大

- 南京大学举行2018级本科新生开学典礼... [访问: 5837]
- Nature Communications刊登谢劲、... [访问: 2557]
- 南京大学举行2018级本科新生开学典礼... [访问: 2423]
- 我校获批江苏省依法治校改革试点校 [访问: 2408]
- Nature communications 刊登吴兴龙... [访问: 1903]
- 我校与栖霞区共建南京大学技术转移... [访问: 1882]
- 大(1)科学学院杨修群教授课题组在季... [访问: 1788]
- “南京长江大桥记忆计划”参加2018伦... [访问: 1744]
- 第四届江苏省“互联网+”大赛第二期... [访问: 1297]
- 江苏省召开院士座谈会 娄勤俭吴政隆... [访问: 1282]

图 1. 随恒流充放电曲线（前两圈， 5 mA g^{-1} ）变化的原位拉曼图示。过氧键的变化趋势在原图中已标出，并单独列出了此区域：紫色空心圈为过氧键对应峰相对面积的变化趋势，橙色空心圈为对过氧键区域放大的图谱，彩色二维图对过氧键区域的图谱进行了色彩转换（不同颜色代表不同峰强）。最右侧为恒流电化学充放电曲线。

拉曼光谱可以作为判定物质间共价键的指纹光谱。在拉曼光谱中，过氧键出现的频段在 750 cm^{-1} 和 900 cm^{-1} 之间，键长的变化对应有红移或蓝移现象。在充电初期，并没有产生过氧键，当充电电位到 4.5 V 左右时，过氧键开始出现并随后发生蓝移，说明键长在变短，并在充电末期达到最短，结合原位X射线衍射观测，表明成键方向沿 c 轴。在随后的放电过程及第二圈的循环中，该氧行为呈现可逆变化。第一性原理计算从理论上证实了实验的结果，即在充电初期，过渡金属变价进行电荷补偿，这一阶段没有氧的活化行为。当电位到 4.5 V 左右时，氧开始活化，过渡金属层板间相邻的氧相互靠近，并最终生成过氧键。这一发现证实了在富锂材料中，的确存在 O^{2-} 和 O^{\cdot} 的可逆转化，伴随的是能量密度的大幅提升，在今后的大容量正极材料设计中，具有重要意义。

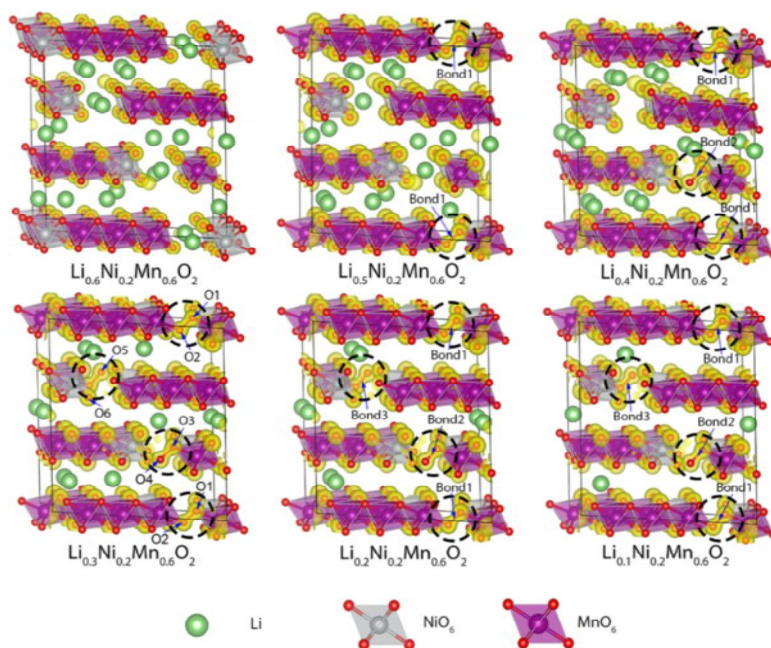


图2. $\text{Li}_{1.2x}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 体系 ($x = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ and 1.1) 的电荷密度分布。黑色虚线圈中标出了充放电时过氧键的生成过程。

现代工程与应用科学学院2016届研究生李翔和日本产业技术综合研究所博士生乔羽为共同一作，通讯作者为郭少华副教授、何平副教授和周豪慎教授，南京大学为该工作第一署名单位和通讯单位。感谢上海交通大学朱红副教授及其团队成员在计算方面做出的重要贡献，该研究得到了固体结构物理国家重点实验室和人工微结构科学与技术协同创新中心等平台与项目的大力支持，同时得到国家重点研发计划、国家自然科学基金和江苏省自然科学基金青年项目的资助。

(现代工程与应用科学学院 科学技术处)



分享到

0

版权所有 南京大学新闻中心 兼容浏览器: Opera9+ Safari3.1+ Firefox3.0+ Chrome10+ IE6+ 今日浏览量 40458 总浏览量 102700248

2009-2018 All Rights Reserved © Nanjing University