

原位透射电镜研究正交相五氧化二铌纳米片的电化学储钠机制

许国光^{1,2}, 王琪², 苏毅³, 刘美男^{1,2}, 李清文^{1,2}, 张跃钢^{2,3,*}

¹中国科学技术大学纳米技术与纳米仿生学院, 合肥 230031

²中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123

³清华大学物理系, 北京 100084

Revealing Electrochemical Sodiation Mechanism of Orthogonal-Nb₂O₅ Nanosheets by *In Situ* Transmission Electron Microscopy

Guoguang Xu ^{1,2}, Qi Wang ², Yi Su ³, Meinan Liu ^{1,2}, Qingwen Li ^{1,2}, Yuegang Zhang ^{2,3,*}

¹ School of Nano Technology and Nano Bionics, University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China.

² Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, Jiangsu Province, China.

³ Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China.

*Corresponding author. Email: yuegang.zhang@tsinghua.edu.cn; Tel: +86-010-62788965.

实验部分

T-Nb₂O₅ 纳米片合成: 往 100 mL 的水热釜中加入 0.2 g 铌粉, 0.5 mL 氢氟酸和 30 mL 去离子水并混合均匀, 接着 160 °C 水热反应 36 h。得中间产物用乙醇和水过滤清洗烘干后, 转移至管式炉中, 在氩气保护气氛下 600 °C 保温 1 h。

电化学测试: 将合成的 T-Nb₂O₅ 纳米片和磷酸钒钠分别与 super P 和 PVDF 按质量比 8 : 1 : 1 混浆涂极片, 并冲切成直径为 10 mm 的极片作为负极和正极。在氩气保护的手套箱中用 2025 型电池壳组装得扣式电池, 隔膜使用玻纤隔膜(whatman), 电解液为添加了 5% FEC 的 1 mmol·L⁻¹ 的 NaClO₄ 溶解在碳酸乙烯酯(EC)/二甲基碳酸酯(DMC) (体积比为 1 : 1) 中的混合溶液。恒流充放电测试在蓝电 CT2001A 电池测试系统上进行, 测试电压范围为 1–3 V。

原位实验方法: 原位电化学 TEM 模型电池设计方案如正文图 3 所示。下芯片为一块 200 μm 厚的硅基芯片, 先通过低压化学气相沉积法(LPCVD)往硅片上沉积 50 nm 厚的 SiN_x 层。接着通过光刻, 反应离子刻蚀和 KOH 刻蚀等工艺来创建多个通孔观察窗, 并通过磁控溅射在下部芯片上沉积一对 10 nm 厚的铬/190 nm 厚的铂集流体; 上芯片是一块 100 μm 厚的石英。

原位电化学 TEM 电池的组装过程如下: 首先, 将 T-Nb₂O₅ 纳米片分散在微栅铜网上并将铜网切割成适当大小贴到地芯片观察窗口上。随后依次往上面错位放置玻璃纤维隔膜、Na₃V₂(PO₄)₃ 正极极片和上芯片, 并保留少部分铜网不被遮盖作为 TEM 观察区。然后, 用环氧树脂胶固定微电池各组件, 并确保微电池中每个组件的良好接触。最后, 在手套箱中完成离子液体电解质滴加, 离子液体电解质组成为 1 mol·L⁻¹ (三氟甲烷磺酰基)酰亚胺钠(NaTFSI), 溶剂为 1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺(Py₁₄TFSI)。值得指出的是, 微栅铜网上的碳膜可以提供电子通路, 其上面滴加的薄薄一层离子液体电解质可以提供 Na⁺ 离子通路。这种电子离子传输模式更接近真实电池中电子离子的传输模式, 克服了传统原位微电池中材料和电解质点接触的弊端。将组装好的电池安装在 DENS Solution 单倾 TEM 样品杆上。原位 TEM 测量在 200 kV 的 FEI Tecnai G2 F20 TEM 上进行, T-Nb₂O₅ 电化学储钠机制的原位 TEM 观察在恒电流充电模式下进行, 测试使用 CHI 660E 电化学工作站进行。最后, HRTEM 模拟像使用 JEMS 代码完成。几何相位分析(GPA)用 Strain++开源代码完成。

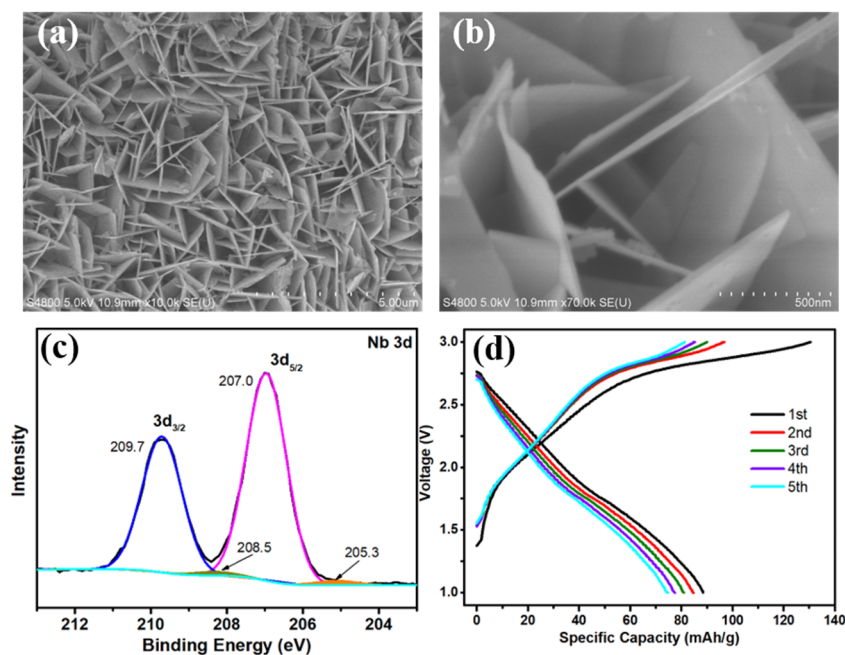


图 S1 (a–b) T-Nb₂O₅ 纳米片 SEM 图, (c) Nb 3d XPS 谱及
(d) T-Nb₂O₅/Na₃V₂(PO₄)₃ 全电池 1C 倍率下前五圈充放电曲线

Fig. S1 (a, b) SEM images and (c) Nb 3d XPS spectrum of T-Nb₂O₅ nanosheets, (d) charge/discharge curve of the T-Nb₂O₅/Na₃V₂(PO₄)₃ full cell at the rate of 1C.

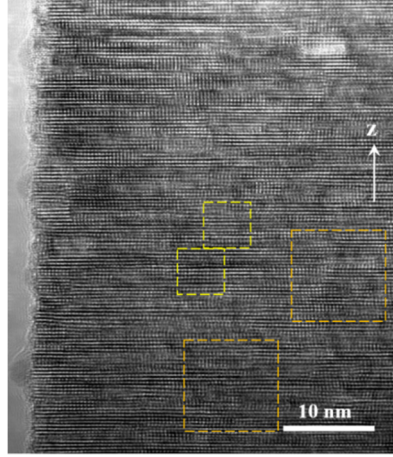


图 S2 图 1f 原图，黄色虚线框为 HRTEM 模拟像对比区；橙色虚线框为缺陷结构分析区

Fig. S2 Original image of Fig. 1f shown for further analysis.

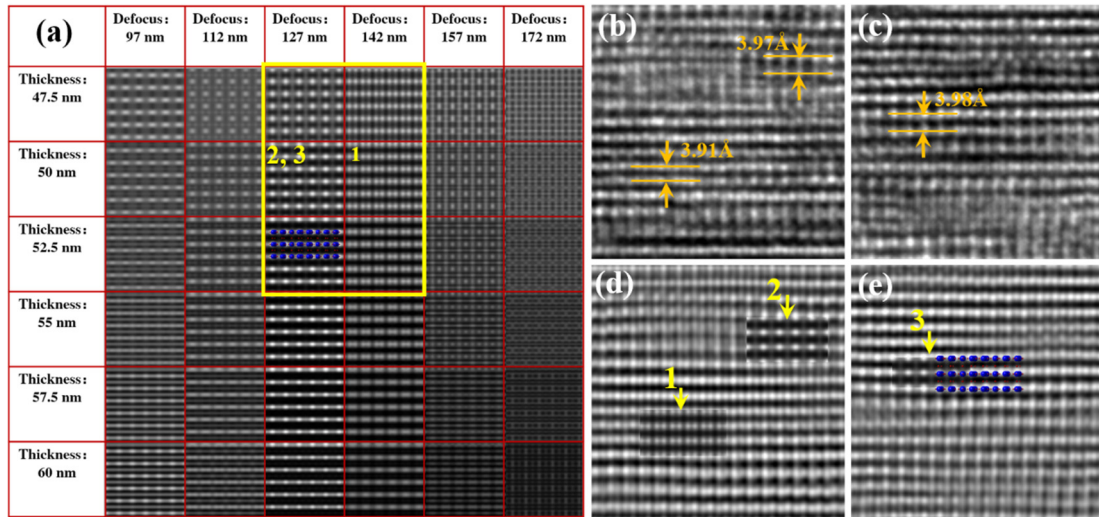


图 S3 (a) T-Nb₂O₅ 沿 $[610]$ 带轴系列欠焦、厚度条件下高分辨模拟图；(b, c)图 S2 橙色框放大图；

(d, e)及相应的滤噪后的反傅里叶转化图，黄色箭头处为叠加了高分辨模拟像，

箭头旁边数字代表选取 a 中的模拟像区域，图中紫色点为 Nb 离子，红色点为 O 离子

Fig. S3 (a) Series HRTEM simulant images of T-Nb₂O₅ along the $[610]$ zone axis; (b, c) magnified images from the orange box areas of Fig. S2; (d, e) IFFT filtered image from image (b, c).

由于 T-Nb₂O₅ 纳米片存在调制结构、位错和畴界，导致晶体发生应变，例如(b-c)中我们看到标出的几个位置的(001)晶面间距不一样大。为了简化模型，我们采用了无缺陷的晶体模型模拟出(a)中的高分辨相。分别对 b, c 中三个测量的地方做高分辨模拟，叠加到 d, e 中，可以发现在(001)晶面间距变大的区域(2, 3)可以用同一个欠焦和厚度条件下的模拟像拟合；而区域 1 的高分辨相与 2 不同。因为区域 1, 2 间隔很近，可以排除因为样品褶皱出现高度差而引起欠焦量不同，进而导致 1, 2 的高分辨相出现区别。最有可能是因为区域 1 和区域 2 的组分不一致，如氧空位和 Nb 价态分布不同，导致衬度传递函数不一样，进而出现不一样的高分辨相。如果我们假设区域 1 是完整的 T-Nb₂O₅ 晶体区，则区域 2 是存在氧空位和 Nb⁴⁺区。

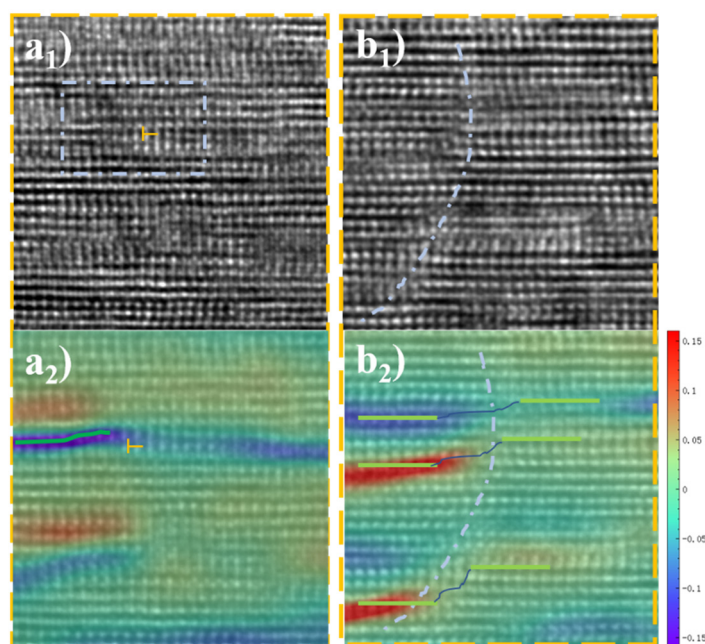


图 S4 图 S2 黄色虚线框放大图(a₁, b₁)及相应叠加了 z 方向应变分布图(a₂, b₂)

Fig. S4 (a₁, b₁) magnified images from the yellow dashed areas of Fig. S2, (a₂, b₂) the corresponding strain mapping along z direction.

(a₁, a₂)可以看到位错结构, 在位错核心旁边的压应变线则因遇到位错线发生扭曲, 如绿色线所示。
(b₁, b₂)可以看到畴界, 如蓝色虚线所示, 畴界沿[001]贯穿(001)晶面; 如绿色直线所示, 原本平直的应变线, 遇到畴界后发生扭曲和平移。这些位错和畴界结构, 打破了平整的(001)晶面, 提供 Na 离子在[001]方向的扩散通道。

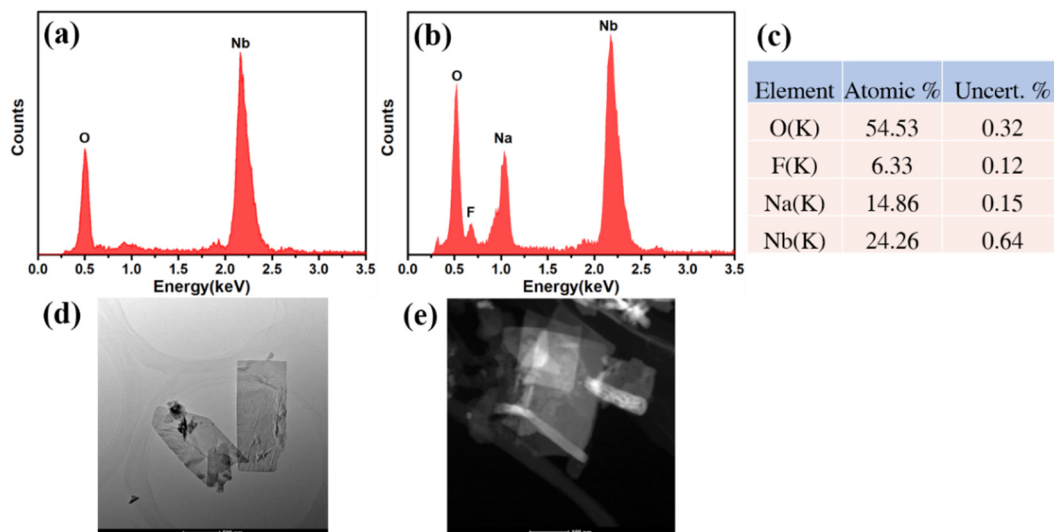


图 S5 T-Nb₂O₅ 在 1C 恒电流充电前后 EDS 谱及形貌图

Fig. S5 EDS spectra and TEM images of T-Nb₂O₅ before and after 1 C constant current charging.

(a, d) EDS spectrum and TEM image of the original T-Nb₂O₅; (b, e, c) EDS spectrum, TEM image and element-content table of T-Nb₂O₅ when charged to 3 V.

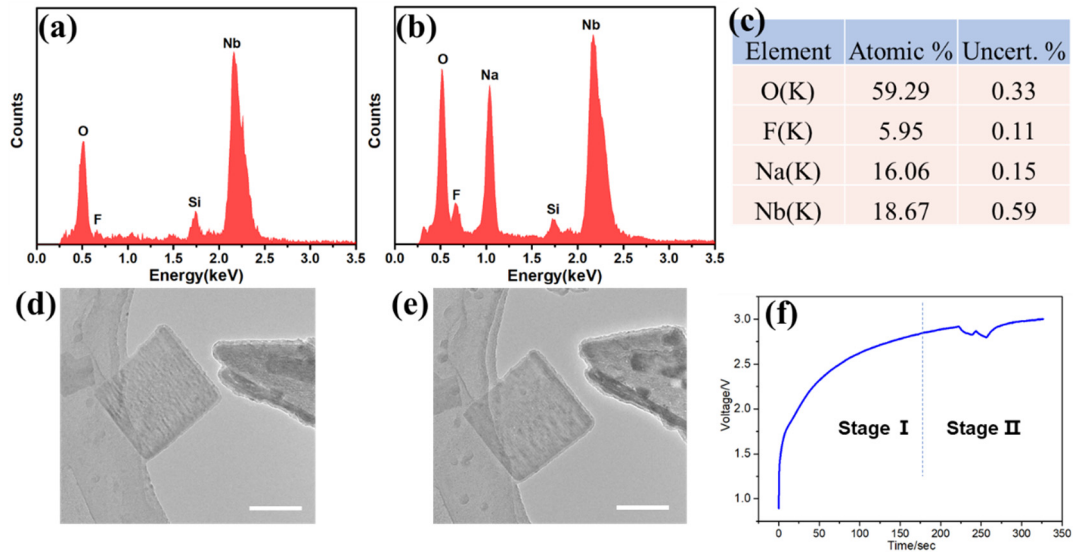


图 S6 原位测试的 0.2 μA 恒电流充电前后的 EDS 谱及形貌图

Fig. S6 EDS spectrums and images of T-Nb₂O₅ before and after 0.2 μA constant current charging.

(a, d) EDS spectrum and TEM image of T-Nb₂O₅ at 0 s, (b, e, c) EDS spectrum, TEM image and element-content table of T-Nb₂O₅ at 320 s;

(f) 0.2 μA constant current charging curve.

恒流充电电化学曲线大致可以分为两个阶段，阶段 I 为电压快速升高阶段，此阶段对应着图 4a–b 反应过程，此时 Na 离子沿着缺陷结构快速地不均匀嵌入 T-Nb₂O₅ 纳米片；在阶段 II 时，TEM 电池的电电压上升较慢，对应着图 4b–c 反应过程，前期嵌入的 Na 离子在 T-Nb₂O₅ 纳米片中均匀化。

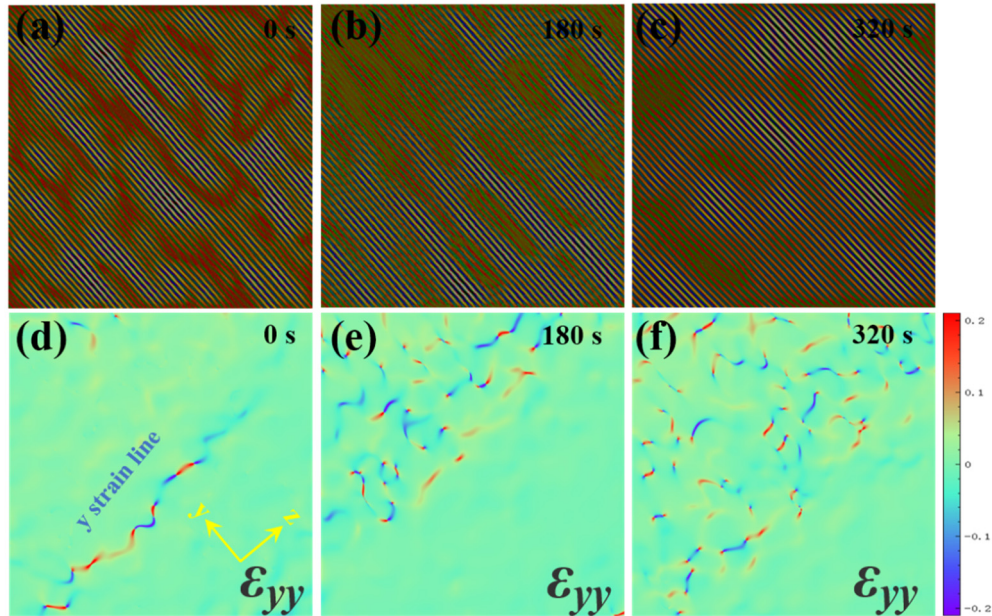


图 S7 (a–c)正文图 4d–f 对应的沿 z 方向做的反傅里叶变化，观察嵌钠过程中晶体缺陷及(001)面晶面间距变化情况；

(d–f)正文图 4a–c 沿 y 方向用 GPA 方法做的应变分布图，可看到在 0 s 时单独出现一条 y 应变线

Fig. S7 (a–c) IFFT image along z direction corresponding to Fig 4d–f, (d–f) the strain mapping along y direction corresponding to Fig. 4a–c.

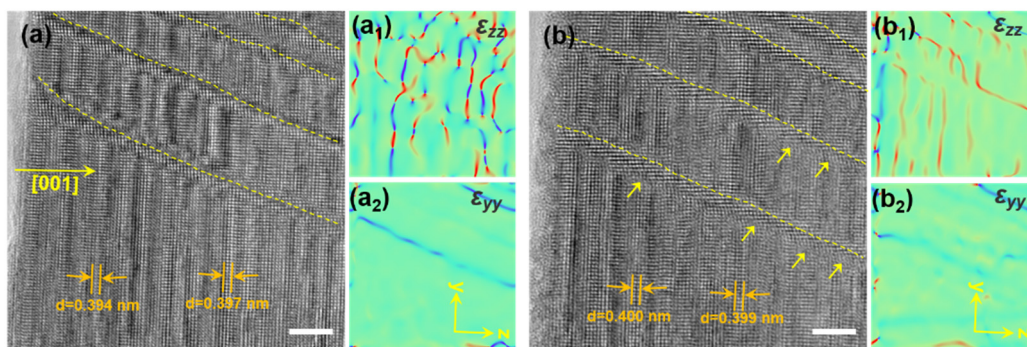


图 S8 恒电压充电(+3 V)模式下 T-Nb₂O₅ 纳米片钠化前后的 HRTEM 图

Fig. S8 HRTEM images of T-Nb₂O₅ nanosheets before and after sodiation under +3 V charging.

(a) HRTEM image before sodiation and (a_{1,2}) the corresponding strain mapping image;

(b) HRTEM image after sodiation and (b_{1,2}) the corresponding strain mapping image.

从图中可以看出，纳米片在恒电压嵌钠后，(001)面间距均变大，纳米片的畴界(黄色虚线)形状和位置也发生了变化，这和纳米片在恒电流模式嵌钠后的现象一致。另外，在嵌钠后纳米片的畴界附近出现局部的原子混乱度增大，甚至非晶化现象(b 图黄色箭头)，同时 z 方向的应变主要表现为张应变，这可能是因为恒压模式下，钠离子的嵌入过程不容易控制，可能导致纳米片局部嵌钠过量，出现了局部非晶化和表现张应变的现象。

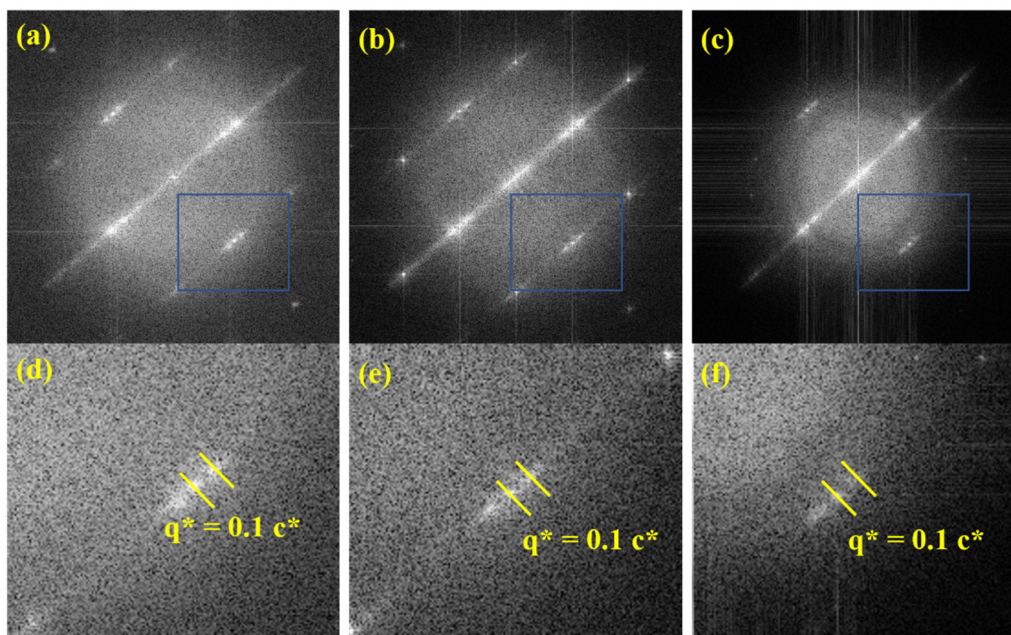


图 S9 (a-c)正文图 4a-c 对应的快速傅里叶转化图，(d-f)对应(a-c)图紫色框的局部放大图

Fig. S9 (a-c) FFT images corresponding to figure 4a-c in the main text, (d-f) magnified images from the purple box area of figure (a-c), respectively

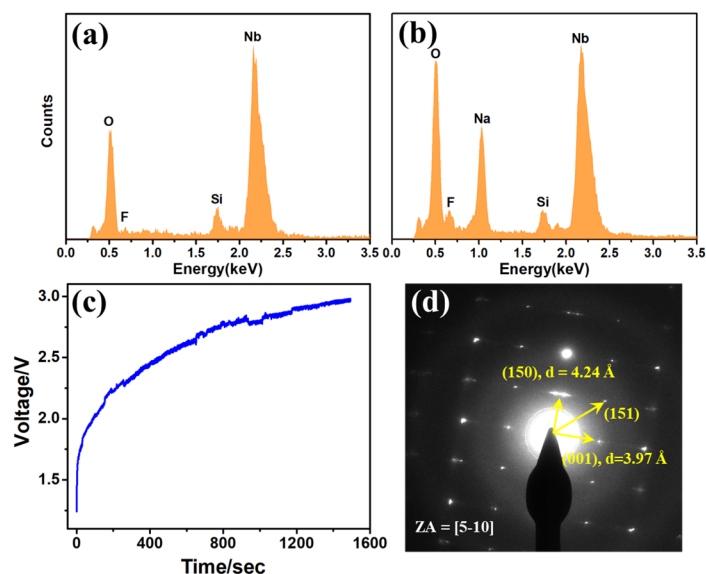


图 S10 从正文图 5a 中黄色虚线圆圈位置采集的 EDS 谱

Fig. S10 EDS spectrums collected from the yellow dashed circle area in Fig. 5a.

- (a) EDS spectrum collected at 0 s and (b) EDS spectrum collected at 1400 s; (c) 0.1 μA constant current charging curve for *in situ* testing; (d) Electron diffraction pattern taken from the yellow dotted circle area in Fig. 5a.

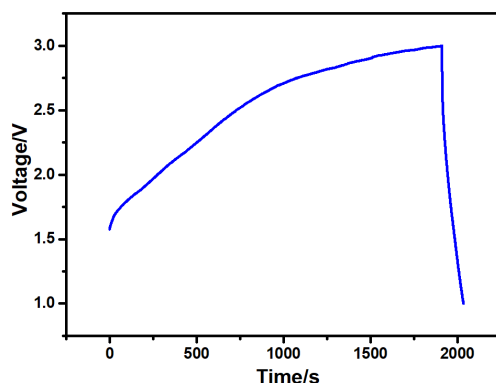


图 S11 原位 TEM 电池测试的 0.1 μA 恒电流模式下的首圈充放电曲线

Fig. S11 The first cycle charge-discharge curve at 0.1 μA tested in the *in situ* TEM cell.

该图对应的 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米片形貌变化过程如支撑视频 4 所示；对比扣式电池的恒电流充放电曲线 (图 S1d)，在 TEM 电池上可以实现首圈充电过程测试，但随后的放电测试曲线则显示电压快速地从 3 V 下降到 1 V，表明在 TEM 电池上未实现正常的放电曲线测试。这可能的原因是 TEM 电池上 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米片负载量少，而受限于所使用的电化学工作站(CHI660E)的最低电流检测限是 $5 \times 10^{-8} \text{ A}$ ，我们在首圈时即使用了 3C-10C 的大电流充放电，使得活性材料未能充分活化，同时 TEM 电池出现大的极化，从而导致无法在 TEM 电池上测试后续的充放电过程。

电子束对 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米片的辐照影响：

在使用高分辨 TEM 研究 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米片时，高能电子束确实有可能会损伤 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米片，或者诱发纳米片发生其他副反应。为了排查这些情况，我们设置了对比实验，在不通电的情况下，用相同剂量(同等放大倍数)的电子束辐照 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米片 450 s，如支撑视频 3 所示，纳米片在长时间的电子束照射下，未发现纳米片发生由电子束诱发的相变或者辐照损伤出现。说明在这种剂量的电子束辐照下，纳

米片结构维持稳定。而在恒电流充电时，纳米片发生了明显的钠嵌入引起的结构变化(正文图 4)。上述结果说明在原位 TEM 实验过程中观察到的 T-Nb₂O₅ 纳米片结构变化是电化学反应引起的。

铜网上 T-Nb₂O₅ 纳米片质量计算：

分散在铜网上的 T-Nb₂O₅ 纳米片的活性物质质量只能半定量的估算。在制样时，我们称量 100 μg 的 T-Nb₂O₅ 纳米片并分散在 2 mL 乙醇溶液中，超声 5 min 以上以确保纳米片均匀分散于乙醇溶液中。随后分多次滴加 10 μL 的乙醇分散液到 φ3mm 的微栅铜网上，滴样过程中 φ3 mm 微栅铜网始终由自锁镊子夹住边缘，并保证微栅铜网悬空，从而使得滴在铜网上的液体可以自然蒸干，保证液体中的绝大部分纳米片可以停留到铜网上。待铜网上的液体蒸干后再继续滴加乙醇分散液，直到滴加完 10 μL 为止。可以通过滴加在铜网上的液体量估算 φ3 mm 铜网上活性物质的质量 m_1 ：

$$m_1 \approx 100 \mu\text{g} \times \frac{10 \mu\text{L}}{2 \text{ mL}} \approx 0.5 \mu\text{g}$$

最后将铜网切割成约 1.5 mm × 2 mm 的形状，约占 φ3 mm 铜网面积的 3/7。所以 TEM 微电池中铜网上活性物质的质量 m_2 ：

$$m_2 \approx m_1 \times \frac{3}{7} \approx 0.2 \mu\text{g}$$

T-Nb₂O₅ 纳米片的活性物质质量还可以通过恒电流充电曲线估算，以图 4 中充电曲线为例，使用的是 0.2 μA 的电流，充电时间约为 0.1 h，充电容量为 0.02 μAh，T-Nb₂O₅ 纳米片的理论比容量为 200 mAh·g⁻¹，因此估算铜网上 T-Nb₂O₅ 纳米片质量 m_2 ：

$$m_2 \approx m_1 \times \frac{0.02 \mu\text{Ah}}{200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}} \approx 0.1 \mu\text{g}$$

可以看出两种方法算出的活性物质的量相近，说明铜网上活性物质的质量大致为 10⁻⁷ g 量级。

Movie S1: 0.2 A 恒电流充电时，T-Nb₂O₅ 纳米片的结构变化

Movie S2: 0.1 A 恒电流充电时，T-Nb₂O₅ 纳米片的形貌变化

Movie S3: 电子束对 T-Nb₂O₅ 纳米片的辐照影响

Movie S4: 0.1 A 恒电流充放电时，T-Nb₂O₅ 纳米片的形貌变化