

Strukturna in kemijska analiza Na-ionskih baterij z rentgensko Ramansko spektroskopijo

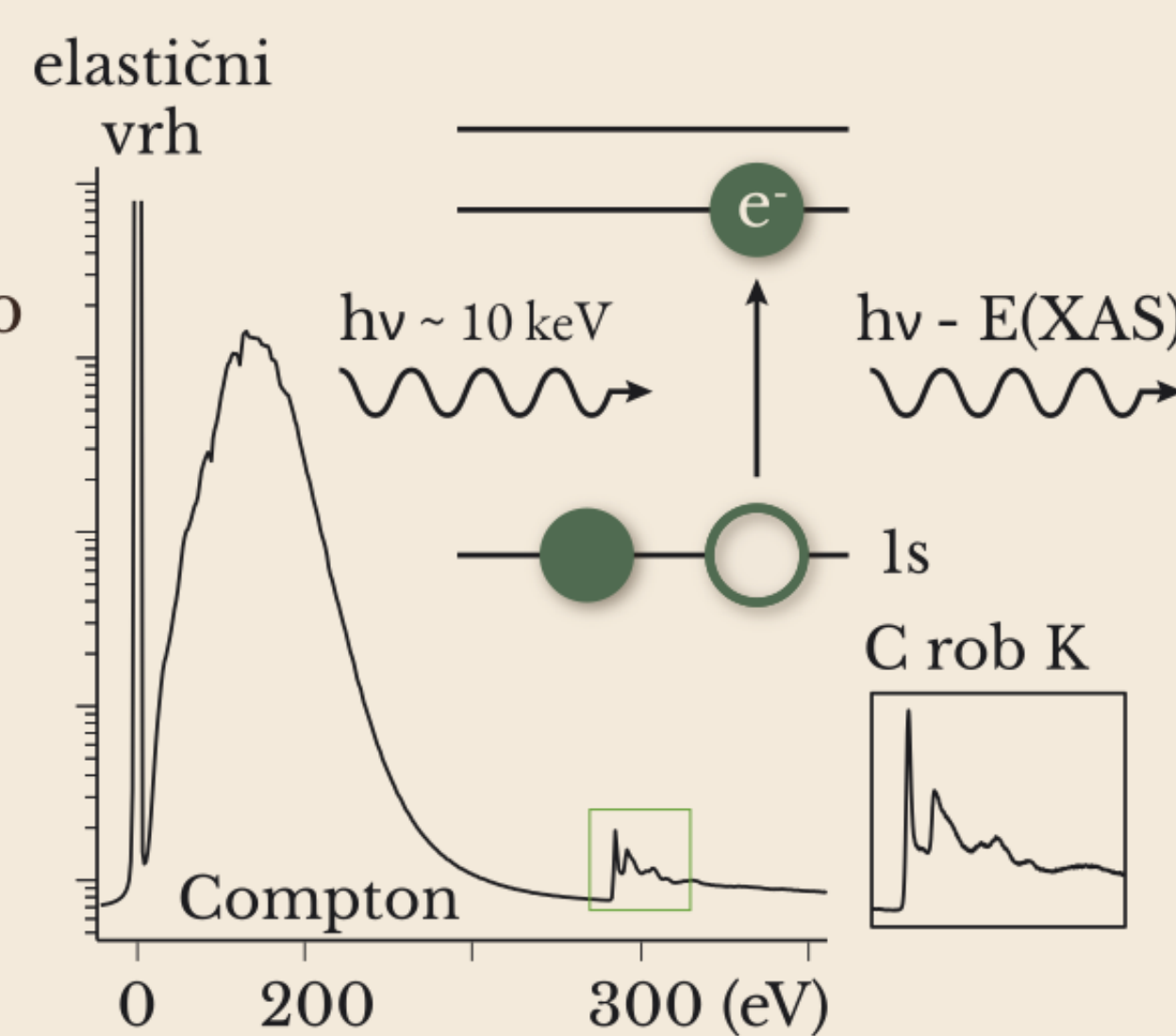
Ava Rajh^(1,2), Klemen Bučar^(1,2), Iztok Arčon^(1,3), Marko Petrič^(1,4), Matej Gabrijelčič⁽⁵⁾, Alen Vižintin⁽⁵⁾ and Matjaž Kavčič^(1,2)

Rentgensko Ramansko sipanje

Ne-resonančno neelastično sipanje rentgenskih žarkov

- Meritve absorpcijskih robov lahkih elementov s trdo rentgensko svetlobo
- Primerno za analizo razsežnih vzorcev v zraku / zapletenem okolju
- Občutljivo na kemijske spremembe v okolici tarčnega atoma
- Pri nizkem prenosu gibalne količine primerljiva preseku za XAS

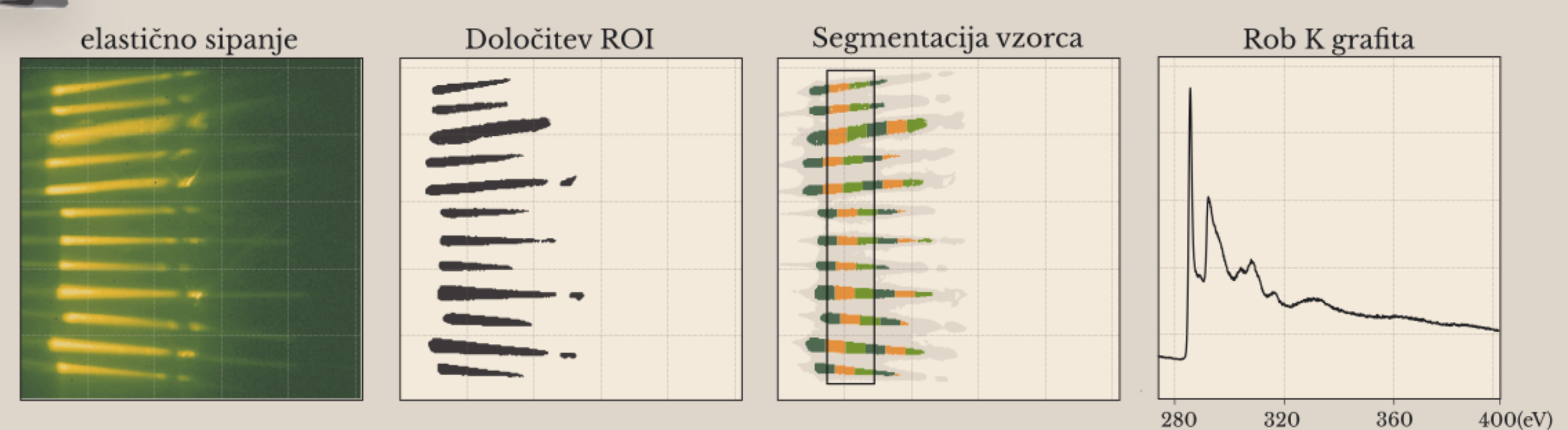
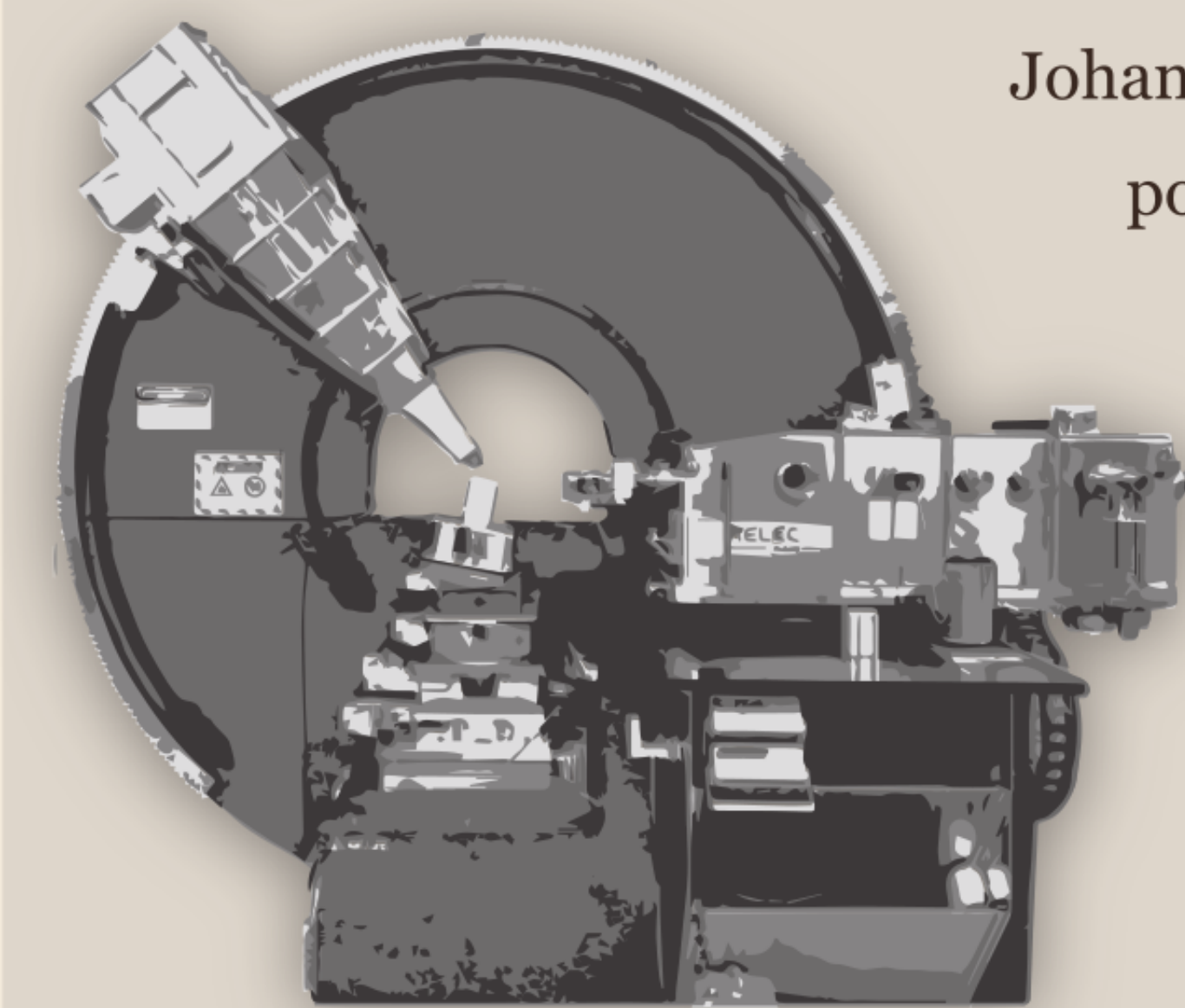
$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} \rightarrow \sum_f q^2 |\langle i|r|f\rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega)$$



Majhen sipalni presek omeji metodo na žarkovne linije s spektrometri z velikim prostorskim kotom zbiranja sipanih atomov

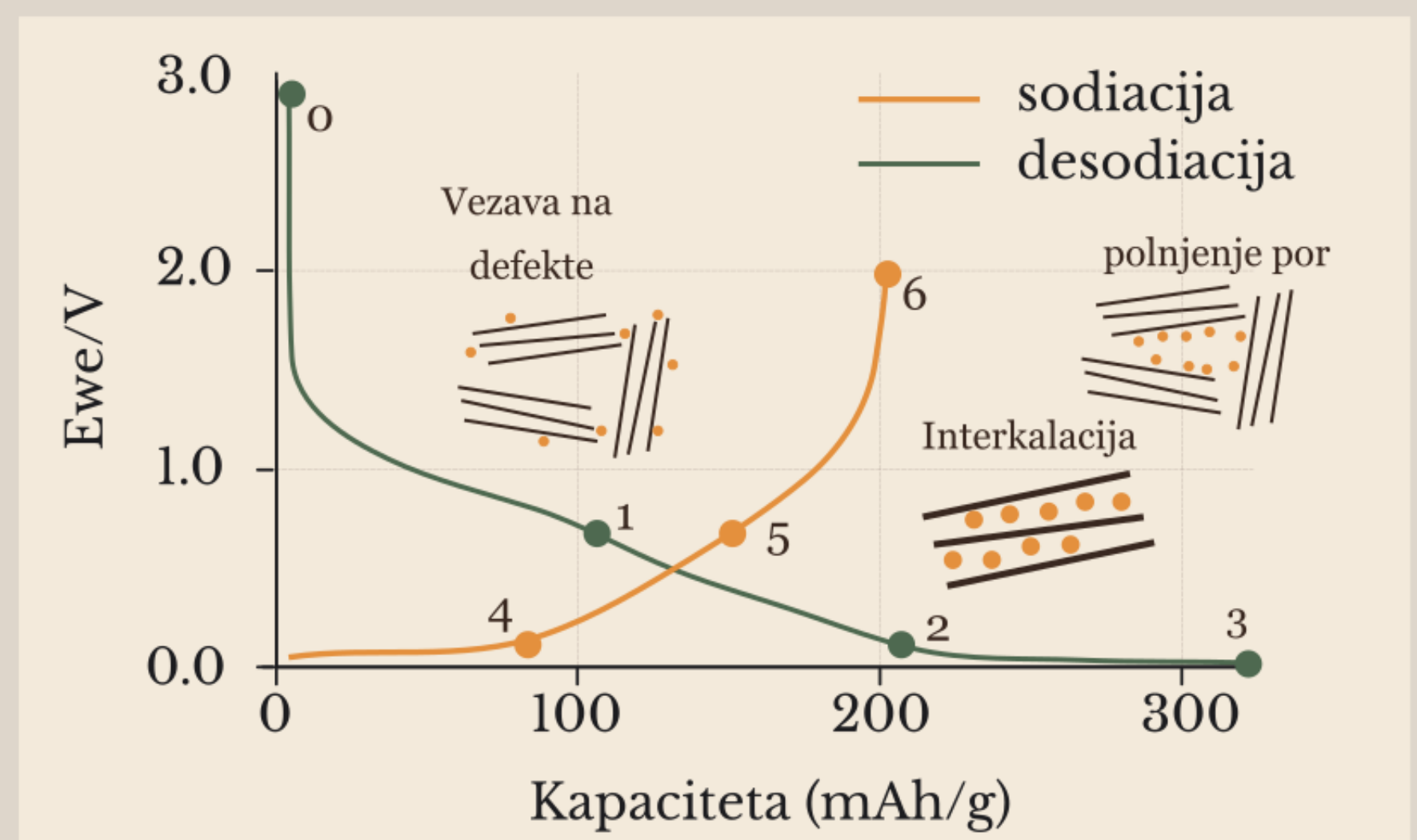
Spektrometer na žarkovni liniji Po1

Meritve so bile opravljene na XRS končni postaji Po1 žarkovne linije sinhrotrona PETRA III. Spektrometer je sestavljen iz 12 sferično ukrivljenih analizatorskih kristalov Johannovega tipa na presekačjih Rowlandovih krožnicah. Med meritvijo je poravnana na fiksen Braggov kot, z monokromatorjem spreminjamo energijo vpadne svetlobe in s tem prenos energije v 2D detektor omogoča prostorsko ločljivost meritve.



Na-ionske baterije

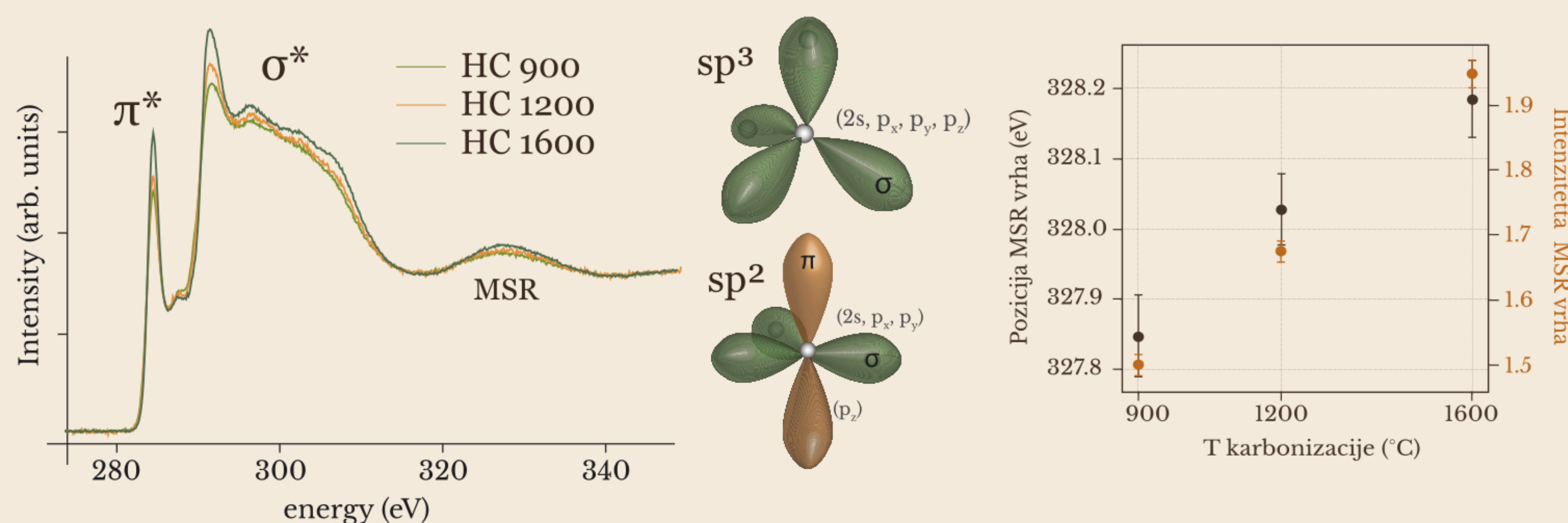
Litij-ionske baterije so trenutno najbolj uporabljena tehnologija za shrambo električne energije. Zaradi skrbi o trajnostnem razvoju in dostopnosti Li, je natrij (Na) predstavljen kot alternativni anodni material. Trdi ogljiki so trenutno najboljša alternativa grafitni anodi, ki ni združljiva z večjimi Na ioni. Omogočajo vezavo Na ionov na defekte, med plasti in v nanopore. Točen mehanizem sodiacije pa še ni znan.



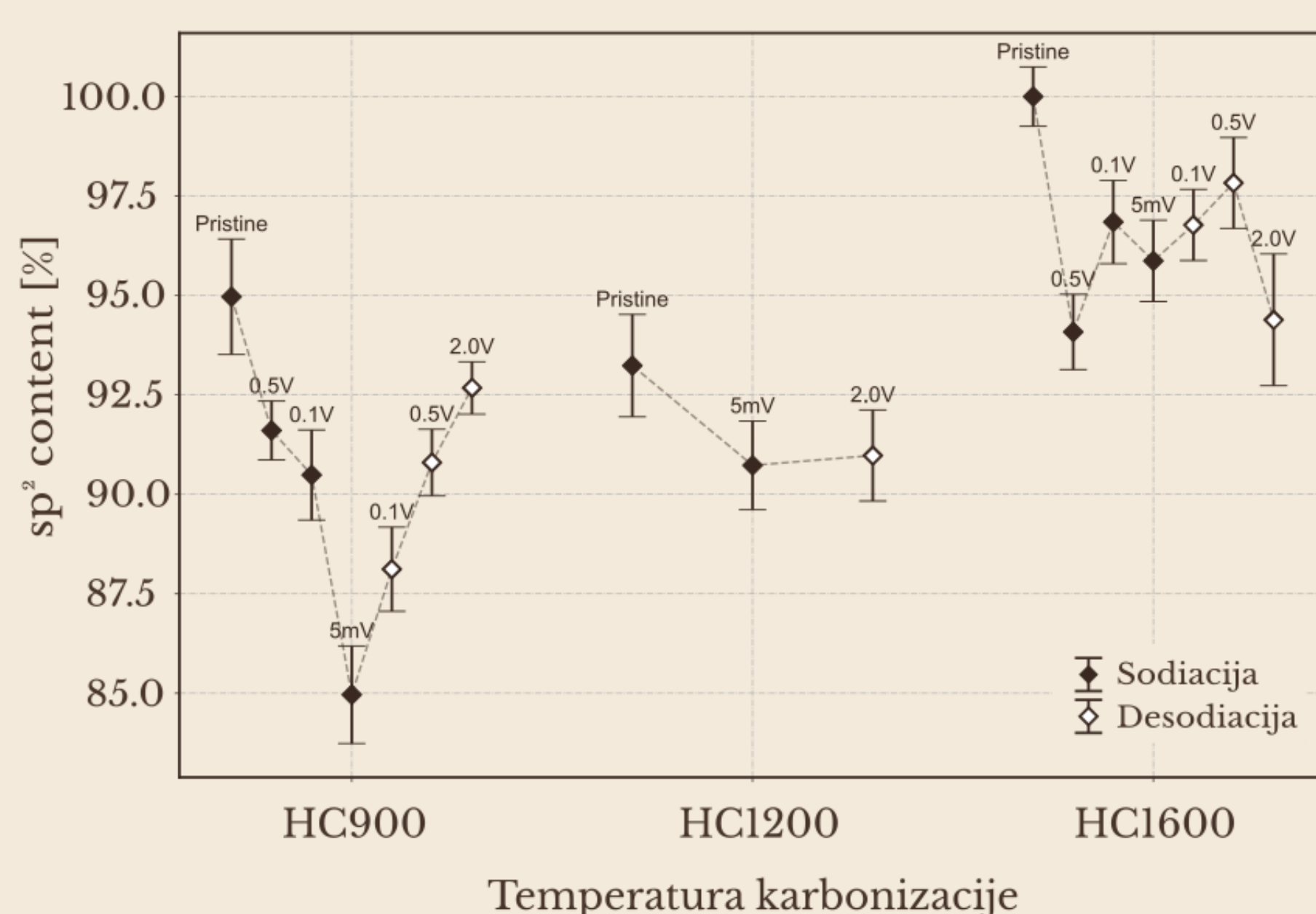
Za strukturno in kemijsko karakterizacijo baterij smo posneli XRS spektre C in Na K-roba na anodah baterij, ki smo jih ustavili med ciklom praznenja/polnjenja. Hrati smo preverili še odvisnost mehanizmov sodiacije od temperature karbonizacije HC materiala.

Ogljikov rob K

V ogljikovem robu K sta dobro prepoznavna prehoda v π^* in σ^* orbitalo. Razmerje med tema dvema vrhovoma napove razmerje sp^2 in sp^3 vezanih C atomov v vzorcu

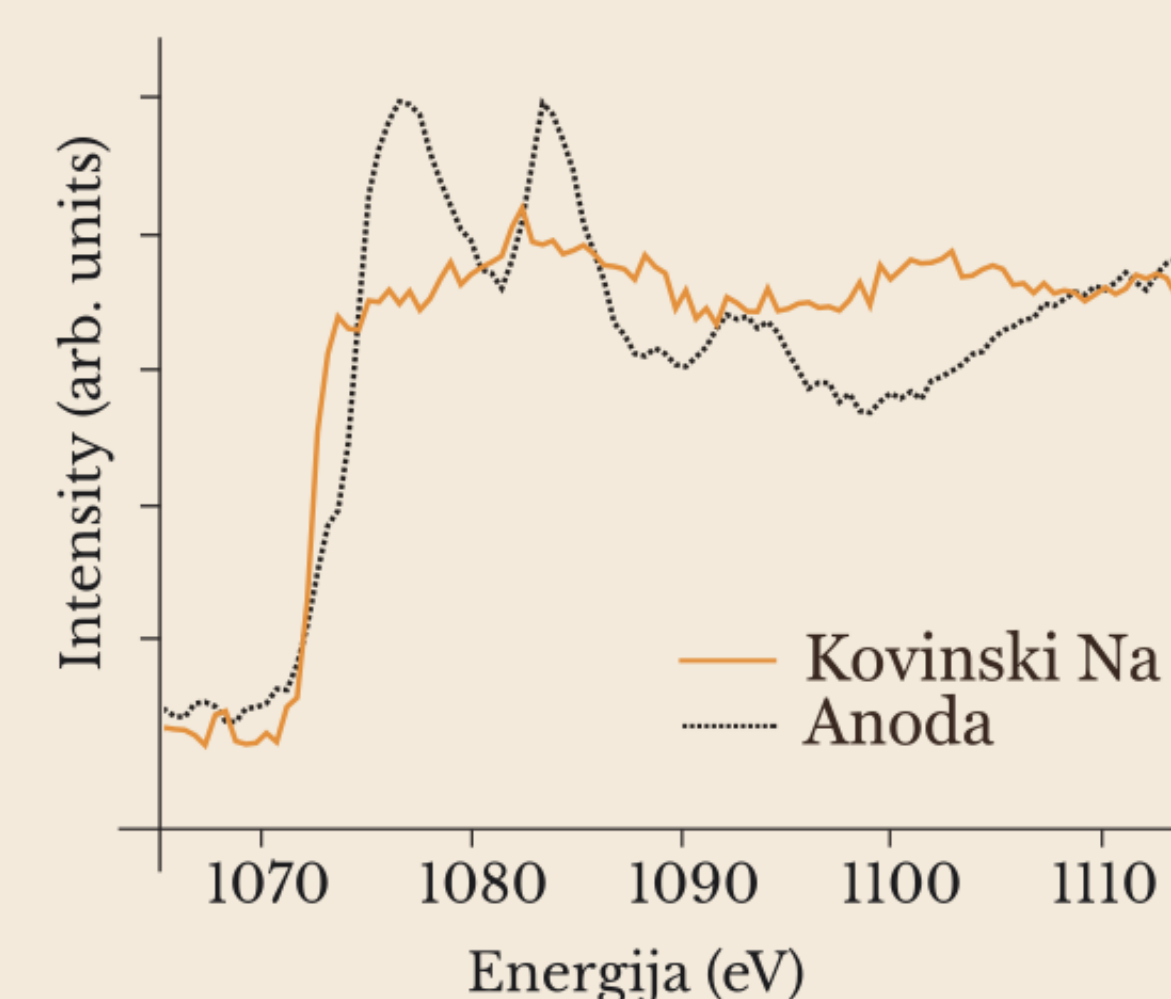


Z višanjem temperature karbonizacije se količina sp^2 hibridiziranih C atomov v materialu poveča, struktura postane bolj urejena z manj defekti. Razdalje med najbližjimi C-C atomi se skrajšajo



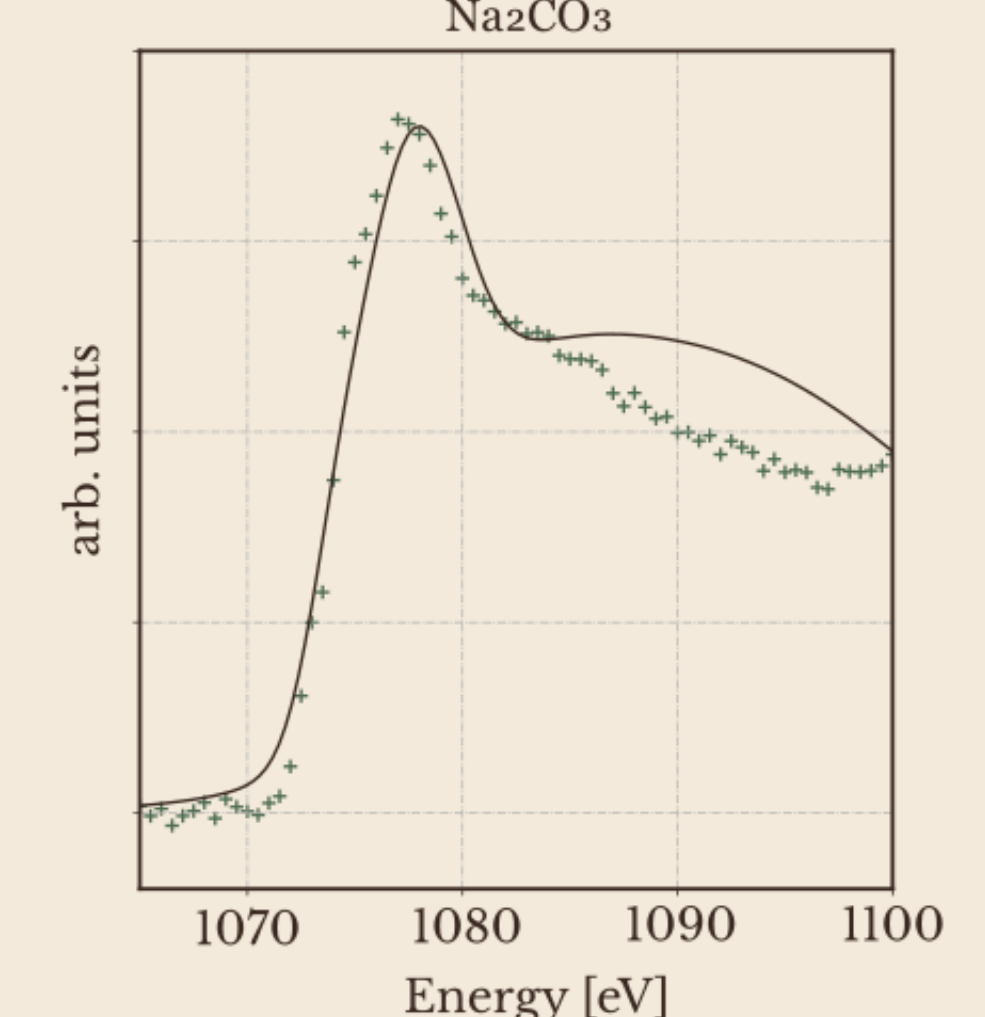
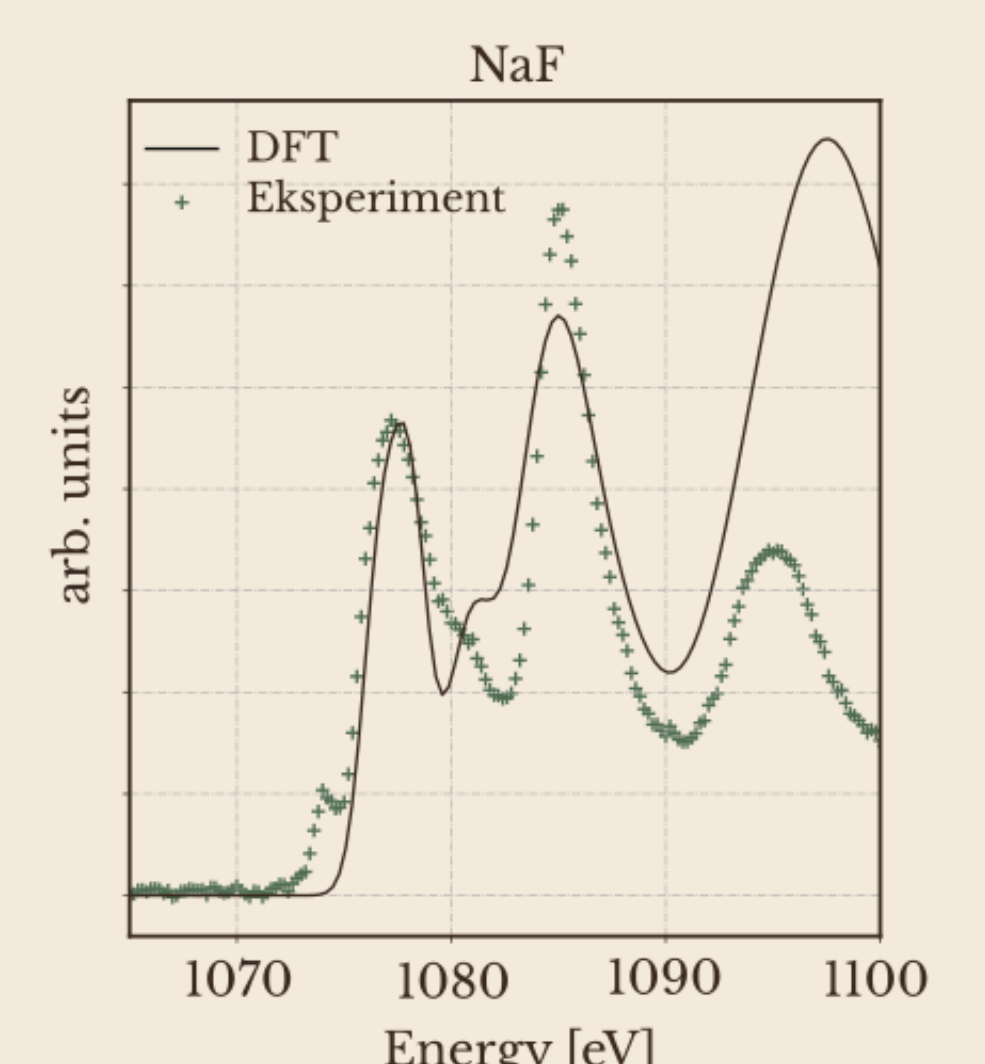
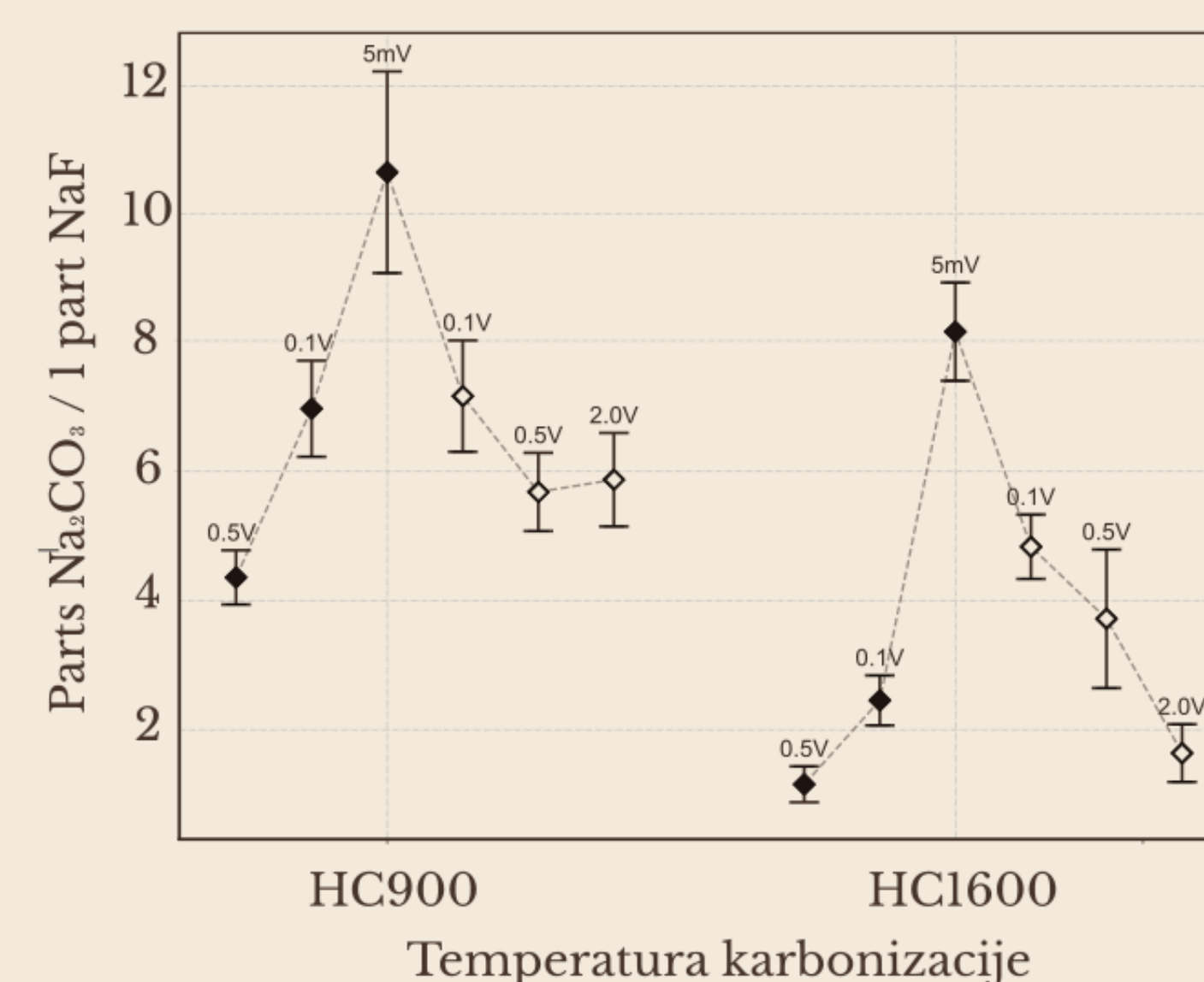
Mehanizem sodiacije povzroči zmanjšanje količine sp^2 hibridiziranih C atomov, saj vezava Na ionov med plastmi poruši strukturo in prekine π vezi med plastmi. S temperaturo karbonizacije je ta efekt manj očiten, saj je zaradi bolj toge strukture manj vstavljane Na ionov med plasti in več v nanopore, ki pa jih z meritvami na ex-situ vzorci ne moremo zaznati.

Natrijev rob K



V anodi ni kovinskega Na. Z DFT izračuni smo pokazali, da je signala Na sestavljen iz komponent trde elektronske pregrade (NaF in Na_2CO_3) in Na vezanega med C plastmi.

Linearna kombinacija komponent lepo opiše spekter izmerjenega Na, Večji pribitek Na_2CO_3 v HC900 pojasnimo s tem, da je signal nemogoče razklopiti od Na vezanega med plastmi/na defekte.



Rentgenska Ramanska spektroskopija je učinkovito orodje za karakterizacijo strukturnih sprememb v ogljikovih anodah in hkrati za določanje prisotnih Na spojin med sodiacijo/desodiacijo.

