
中科院大连化物所基于表面方法学原位研究储能器件气氛下的弛豫和失效机制

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/16193.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！

中科院大连化物所基于表面方法学原位研究储能器件气氛下的弛豫和失效机制。

2021年10月13日，中科院大连化物所傅强研究员团队在JACS上发表了一篇题为In Situ Visualization of Atmosphere-Dependent Relaxation and Failure in Energy Storage Electrodes的新研究。

该团队通过设计模型储能器件与相应的原位表征装置，实现了气氛下储能器件的弛豫和失效过程的原位表界面表征，对其微观机制进行了分析。该方法可以有效应用到其他体系尤其是研究金属-气体电池的复杂界面化学过程。

论文的通讯作者是傅强；第一作者是王超。

电化学储能器件的循环稳定性和安全性是器件的关键性能指标，尤其是在车载移动电源以及大规模储能系统中。而储能器件的失效以及安全事故大都和电极的表界面化学过程相关。相比于传统非原位表征只能对器件开路下的状态进行研究，原位在线表面化学方法可以在器件工作状态下研究电极和电解液的表界面电化学行为。储能器件由工作状态转变为开路(OC)状态时会发生弛豫和自放电现象，这是器件库伦效率和循环寿命低的原因之一。此外，由于器件封装、副反应产气等问题，器件周围的环境气氛如H₂O、CO₂、O₂等在器件工作和失效过程也扮演着重要角色。例如，导致三元正极材料(NCM)表面钝化、固体电解液中间相(SEI)的结构组分变化等。气氛环境的影响在金属-空气电池中更为显著，少量的H₂O、CO₂会改变金属-空气电池的反应路径从而对器件性能产生影响。因此，开发和利用原位在线表界面表征方法来研究器件的弛豫和失效行为，尤其是气氛相关的弛豫和失效行为十分重要。

近日，中科院大连化物所傅强研究员团队通过设计适合表面表征的模型铝离子电池以及一系列气氛和外场可控的原位样品池和样品台，实现了利用多重表面表征方法对模型铝离子电池中石墨电极在气氛下的弛豫和失效行为机制进行了原位研究。发现在无水气氛下，铝离子电池中的石墨电极表现为插层阶结构和电子态的弛豫，其微观机制为层间阴阳离子的再分布。而在含水气氛下，由于水分子会插层到石墨电极层间且和层间插层离子发生水解反应，石墨电极会发生阶结构退化和电子态去耦的失效行为。

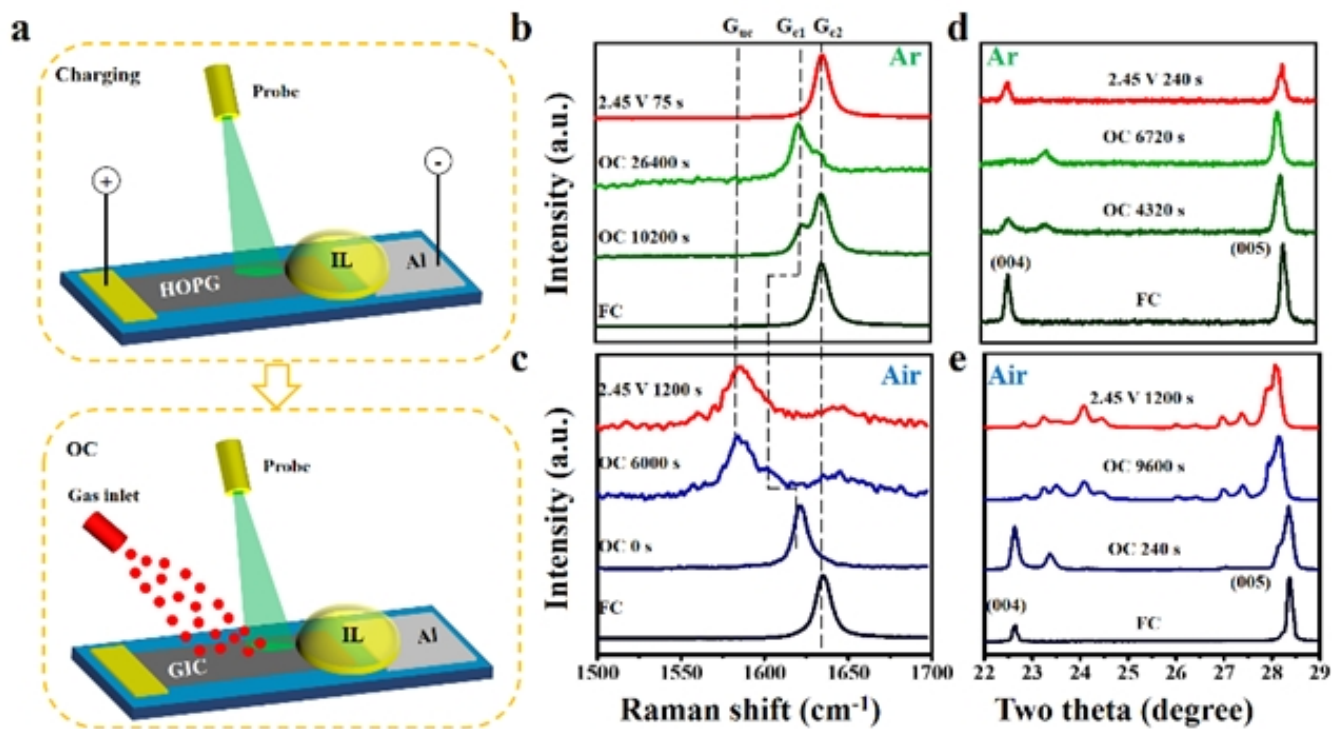


图1：(a) Al/HOPG模型电池结构示意图。(b-d) Ar气氛下以及暴露空气 (Air) 后开路过程的原位Raman和XRD表征结果。

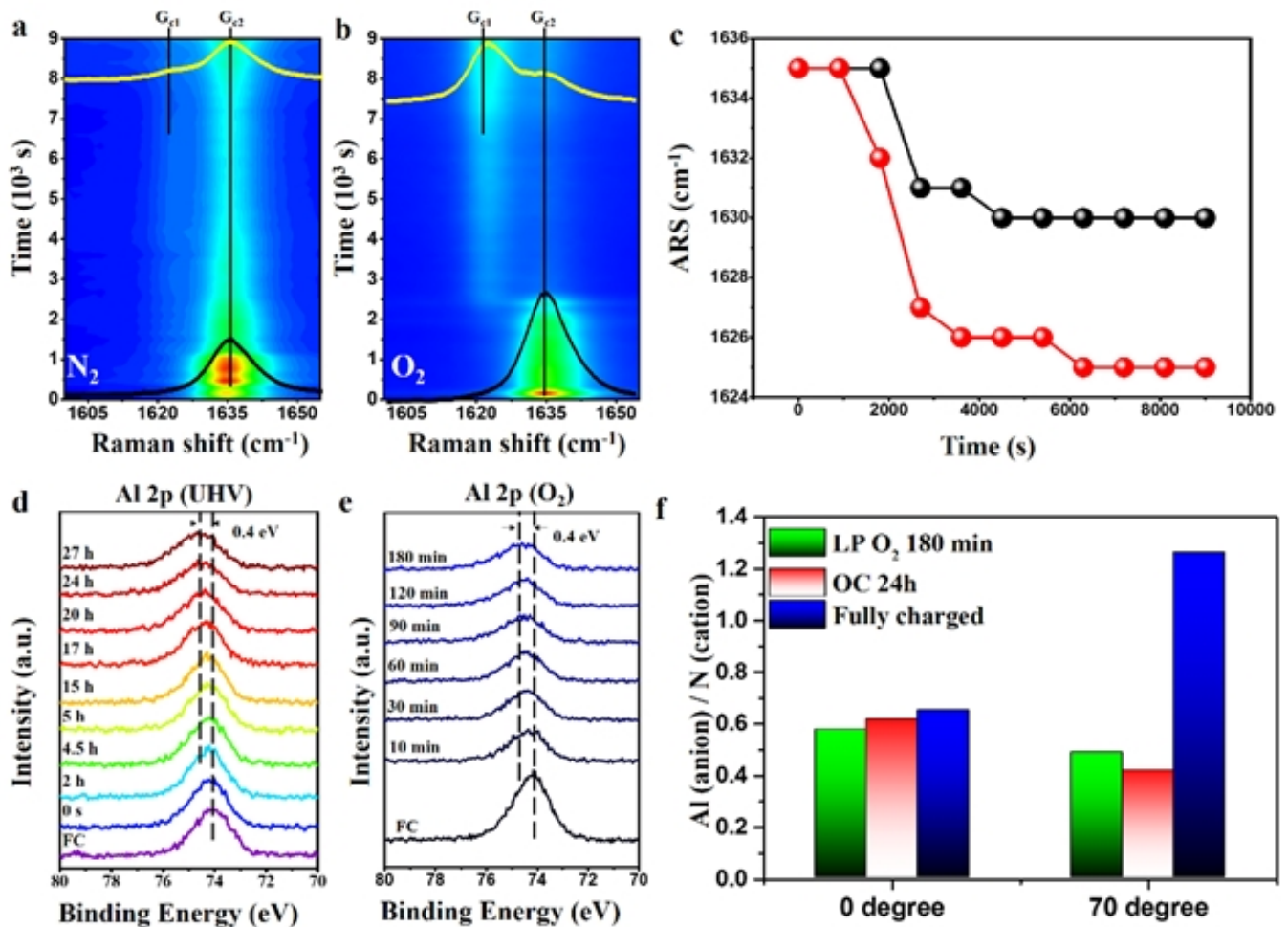


图2：无水气氛下弛豫机制的原位Raman (a-c)、XPS (d-f) 研究。

Al/HOPG平面模型电池如图1a所示，HOPG模型电极具有平整开放的表面。首先通过原位Raman和XRD表征发现（图1b-e），在Ar气氛下表面区域充满电（FC）的一阶石墨插层化合物（stage-1）结构在开路状态下会缓慢转化为二阶石墨插层化合物（stage-2），体相由三阶石墨插层化合物（stage-3）转化成四阶石墨插层化合物（stage-4），且一旦重新施加2.45 V充电电压后电极结构完全恢复。而在暴露空气后，表面和体相均退化成更高阶的石墨插层化合物，且不可逆。因此，可以将Ar气氛下的转变称为弛豫（Relaxation），而暴露空气后的变化称为失效（Failure）。之后，利用原位Raman发现，在无水的N₂或O₂气氛下，电极的阶结构转变和Ar气氛类似，均表现为弛豫过程，且O₂的存在会加速弛豫的进程（图2 a-c）。利用原位XPS对弛豫过程进行进一步分析（图2d-e），发现在超高真空环境或O₂环境，插层离子的XPS信号会向高结合能缓慢移动，其结合能位移和开路电压降相同，对应于表面电子结构的转变。进一步地，通过角分辨XPS（ARXPS）分析可以推断弛豫的微观机制来源于层间阴阳离子在开路状态下自发的重新分布（图2f）。

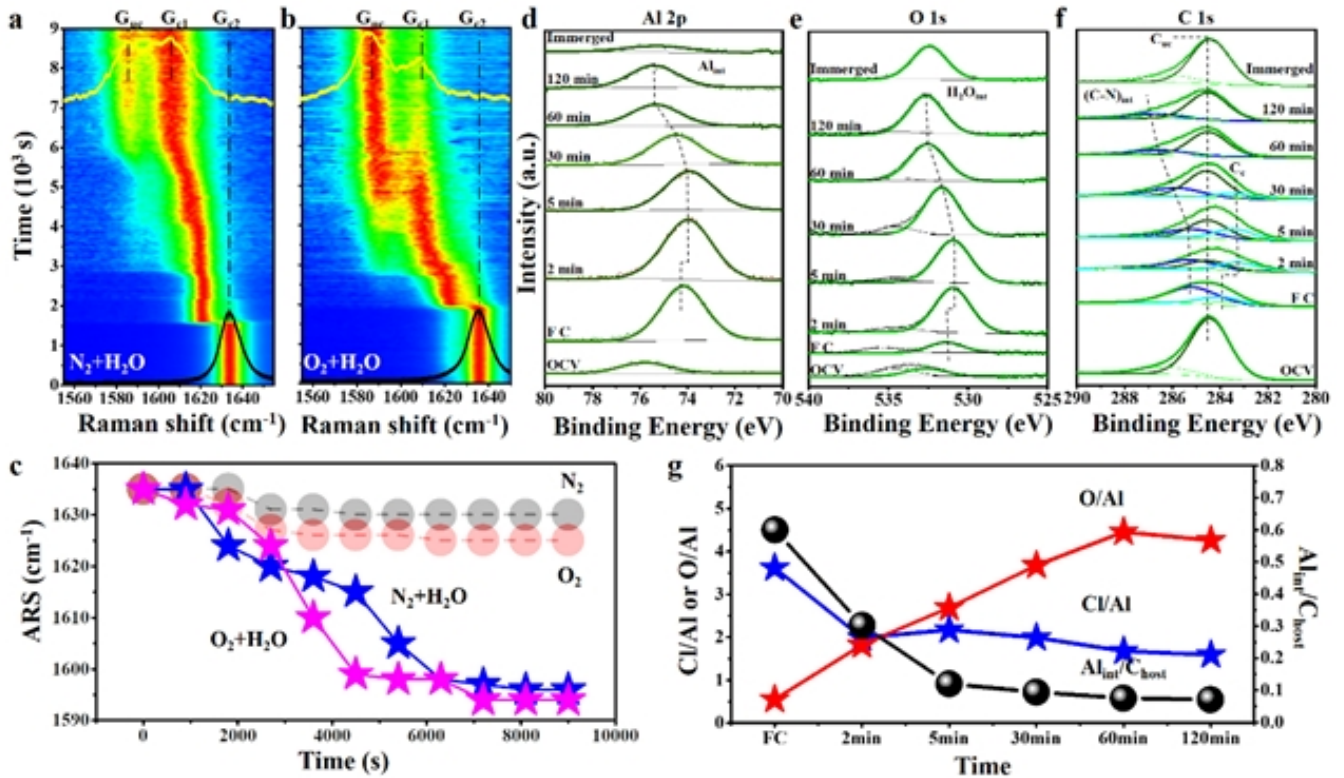


图3：含水气氛下失效过程的原位Raman (a-c)，XPS (d-g) 研究

当电池暴露在含水气氛下后，原位Raman表明其阶结构转变和空气中一致，均在短时间内由stage-1转化成更高阶结构（图3 a-c），表明水是诱导器件失效的主要因素。同样，利用原位XPS表征可以发现：在暴露含水气氛后，O 1s低结合能部分显著升高，表明气氛中的水分子会插层到石墨电极层间（图3 e）。根据原位XPS信号的定量分析，确定插层的水分子会和层间离子发生水解反应（图3 g）。经过水插层和水解反应后，插层离子的XPS结合能（图3 d）会向高结合能移动至接近开路状态，石墨电极XPS信号同样显示转变成未充电（ C_{vc} ）状态（图3 f）。证明暴露水后由于水分子的插层以及水解反应导致了插层离子和石墨电极的去耦合及相应阶结构退化。

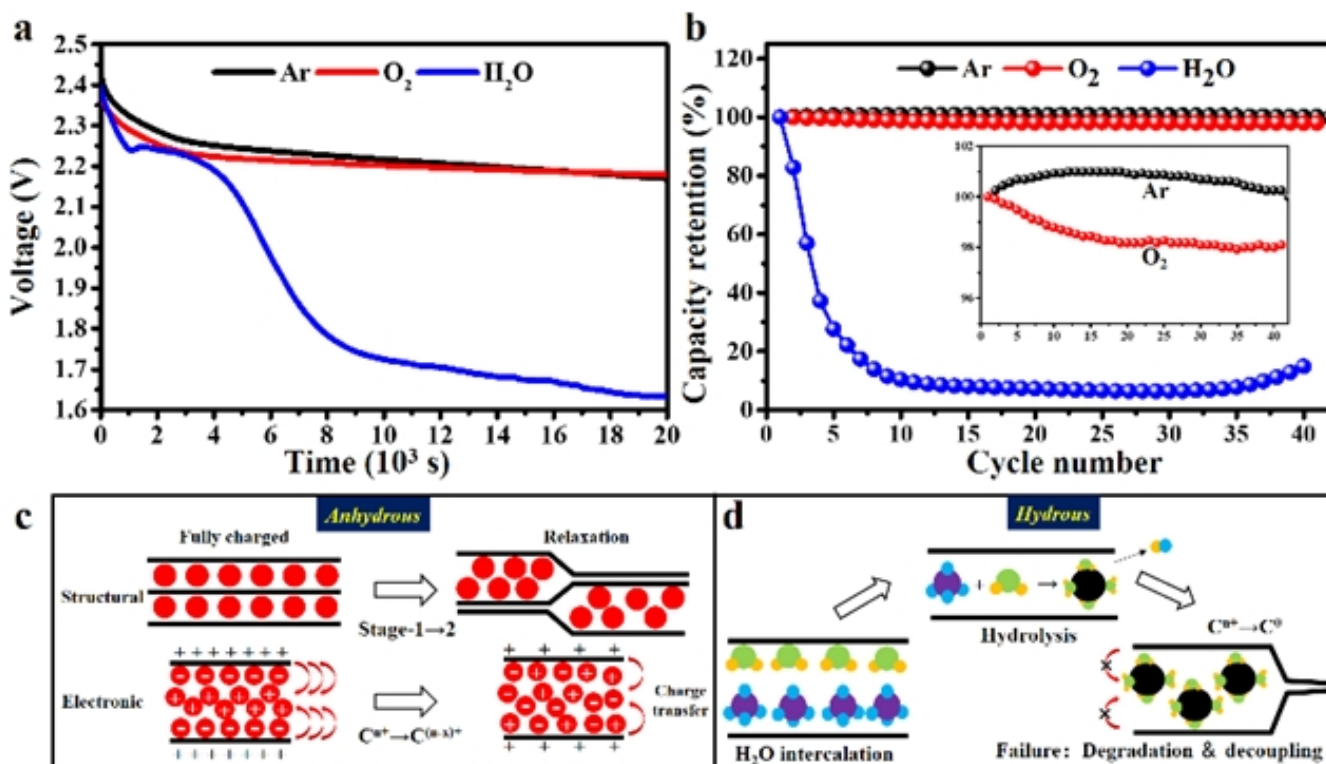


图4：不同气氛下的实际电池电化学性能（a-b）以及气氛诱导弛豫和失效机制示意图（c-d）

上述模型器件上的原位表征结果在实际电池性能测试中得到了很好的印证（图4a-b）。在无水气氛下，开路电压会发生缓慢下降，而暴露含水气氛后开路电压快速下降，短时间内达到未充电电池的开路电压。在相同条件的长循环过程中Ar气氛下未发现容量衰减；而由于O₂对弛豫效应的促进作用会产生~2%的容量衰减。一旦暴露在含水气氛下时，电池容量会发生快速接近100%的衰减。综合原位表征以及性能测试结果，电池气氛下的弛豫和失效机制如图4c-d所示：无水气氛下，电极表现为阶结构和电子态弛豫，机制为层间阴阳离子重新分布。而在含水气氛下，水分子插层到石墨电极层间，与层间离子发生水解反应导致阶结构退化以及电子态去耦。

本工作提出了一种基于表面方法学原位研究器件气氛相关的弛豫和失效机制的新策略。未来可以拓展到其他领域，如锂离子电池、超级电容器中弛豫失效机制，金属-空气电池的复杂界面反应机理等。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.1c09429>

作者：傅强等 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](http://iikx.com)转发