

锂离子电池高能量密度富锂锰基层状氧化物正极材料

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/1682.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！

层状氧化物正极材料(LiTMO_2 ，TM为3d过渡金属)是实现300Wh/kg以上高能量密度锂离子电池的关键材料。特别是由岩盐结构单元 Li_2MnO_3 与六方层状结构单元 LiTMO_2 形成的富锂锰基层状氧化物正极材料($\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ ，或者可以写为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$)，由于具有两倍于第一代锂离子电池正极材料 LiCoO_2 的可逆储锂容量而倍受关注(达到300 mAh/g)。但是该类材料在电化学循环过程中出现持续的电压衰减(Voltage fade)，成为限制其实际应用的主要瓶颈。由于富锂锰基材料具有复杂的结构和化学组成，在电化学过程中发生复杂的电荷补偿并伴随着缓慢的结构变化，对电压衰减的机制一直缺乏准确的认识和确凿的实验证据。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心清洁能源重点实验室E01组副研究员禹习谦与美国布鲁克海文国家实验室博士Enyuan Hu、研究员Xiao-Qing Yang、Huolin Xin，美国阿贡国家实验室研究员Jun Lu、Kahlil Amine和美国国家标准与技术研究院相关研究人员合作，利用原位X射线吸收光谱和透射电镜三维成像等先进表征手段细致研究了富锂锰基层状氧化物正极材料的电压衰减机制(图1)，阐明了晶格氧离子参与氧化还原反应的不稳定性与电压衰减的本质关联以及不同元素对电压衰减的影响，并提出了相应的解决方案。该研究结果近日发表在《自然-能源》上(Nature Energy, 2018, 3, 690-698)，文章题为Evolution of redox couples in Li- and Mn-rich cathode materials and mitigation of voltage fade by reducing oxygen release。

研究团队利用同步辐射X射线吸收光谱技术并结合特殊设计的模拟电池(图2)，原位研究了锂离子电池富锂锰基层状氧化物正极材料($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$)在不同充放电周期的氧化还原反应机制，发现过渡金属阳离子Ni、Co、Mn和晶格氧阴离子同时参与了氧化还原反应，贡献储锂容量并且随着电化学循环发生演化(图3)。其中晶格氧离子参与反应贡献大量储锂容量但不稳定，Mn和Co随着电化学循环逐渐活化参与电化学反应(被还原导致电压衰减)并补偿由于氧参与反应不稳定带来的容量损失。上述研究结果清楚揭示了晶格氧参与反应提供高容量的反应机制与富锂锰基材料电压衰减之间的本质关联。进一步通过透射电镜三维成像技术证实了材料在电化学循环过程中逐渐失氧，并且发现电解液与电极材料反应会加剧材料失氧并导致更严重的电压衰减(图4)。该研究表明抑制富锂材料电压衰减需要提高材料中晶格氧离子在高电压充电时的稳定性，而材料中不同元素对电压衰减存在不同的影响。这些信息为设计具有高容量且结构稳定无电压衰减的富锂层状氧化物锂电池正极材料提供了思路和实验依据。此外，这也是首次利用同步辐射实验技术原位实时研究锂离子电池材料长循环过程中价态演化及性能衰减机制的实验工作。该方法和实验设计对于未来研究电池及电池材料长循环寿命周期中的失效机制具有重要的参考价值。

同步辐射光源可以提供多种非破坏性原位研究电池材料电化学过程反应机理的实验技术，禹习谦

及所在物理所清洁能源实验室E01课题组研究团队多年来一直致力于发展用于电池研究的原位实验方法，取得了系列研究成果。最近受邀和国际同行一起在Chemical Reviews(2017, 117, 13123-13186)和Accounts of Chemical Research(2018, 51, 290-298)等期刊上撰写综述文章介绍同步辐射应用于电池材料研究的实验方法。相关工作得到科技部重点研发计划(2016YFA0202500)、基金委创新群体基金(51421002)、中科院百人计划和中组部青年千人计划项目支持。

文章链接：

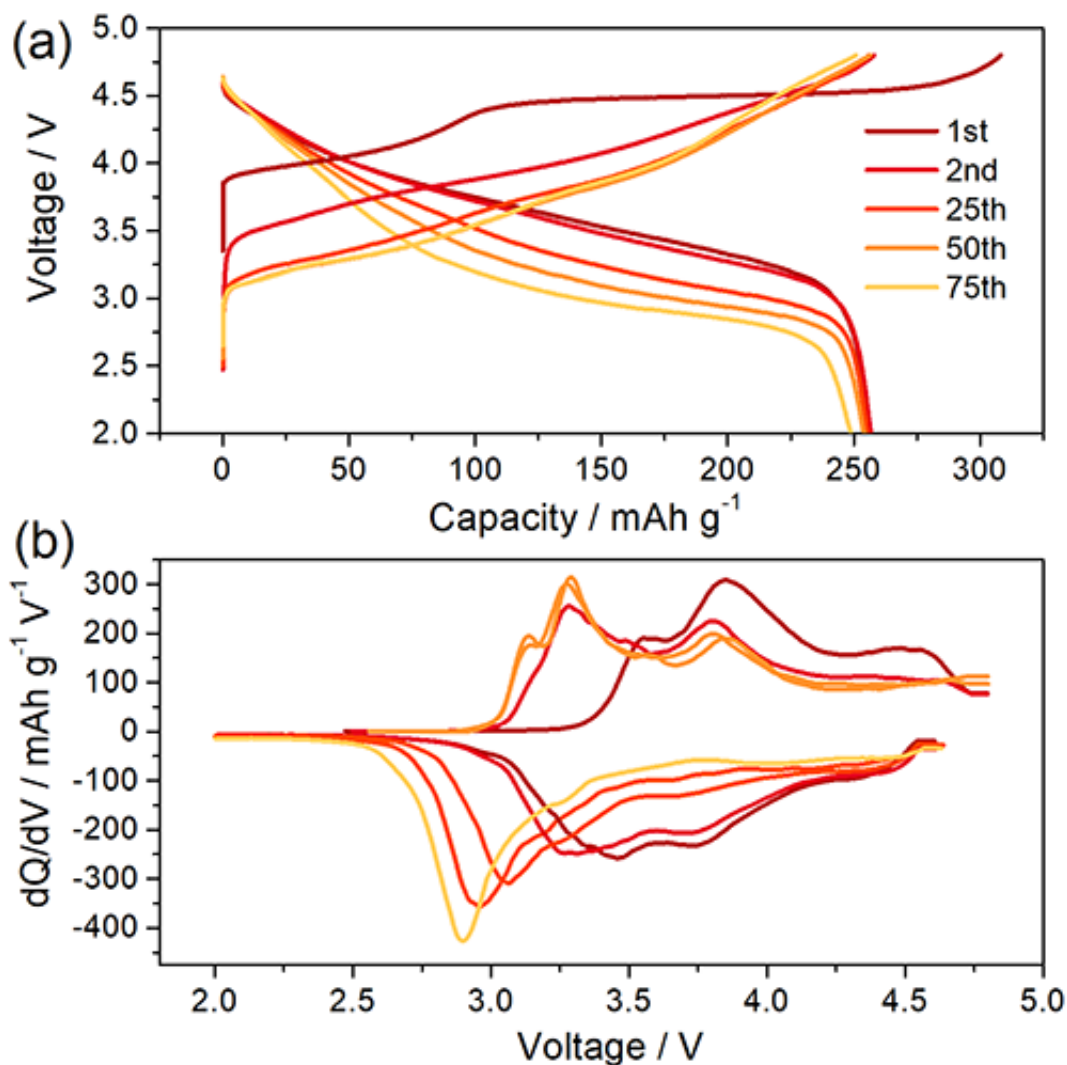


图1 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 不同充放电周次的(a)充放电曲线和(b)循环伏安曲线。

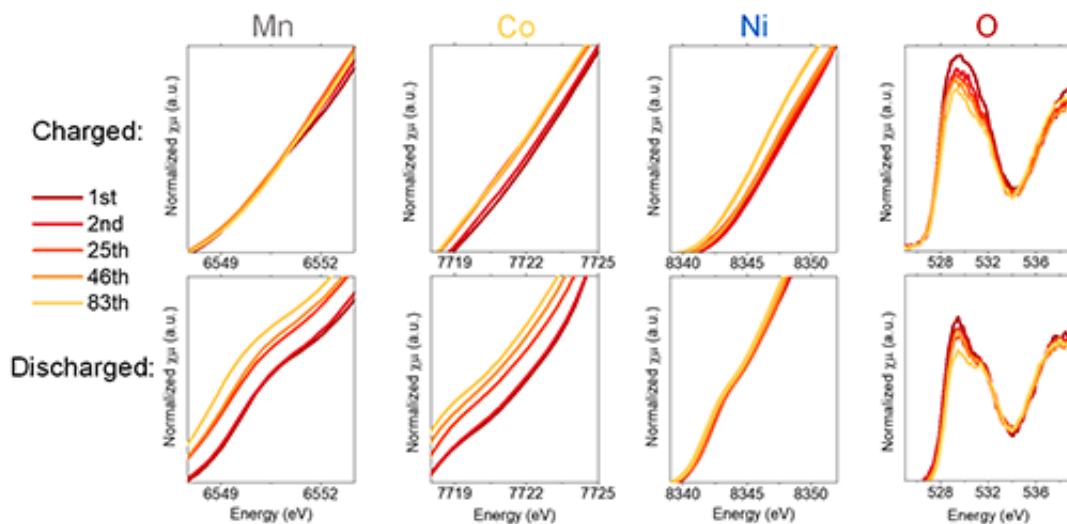


图2 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 中不同元素在不同充放电周次的X射线吸收光谱。

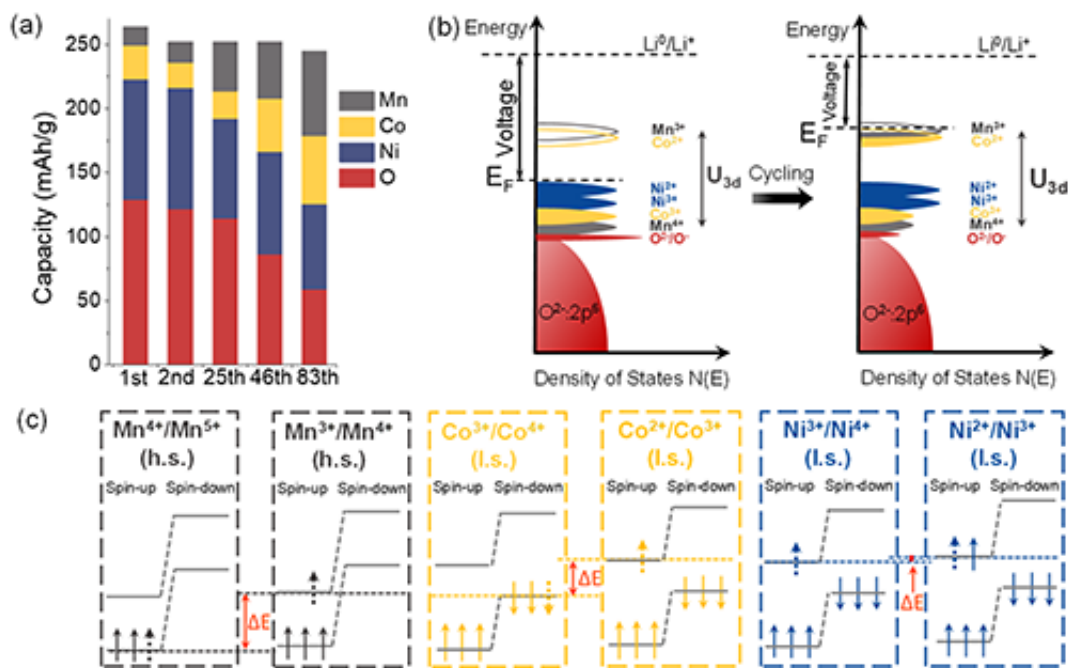


图3 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 不同充放电周次的氧化还原反应(a)不同元素在不同充放电周次对容量的贡献;(b)电子结构变化带来的锂离子储存电势的变化;(c)不同过渡金属氧化还原电对能级差异与电压衰减关联。

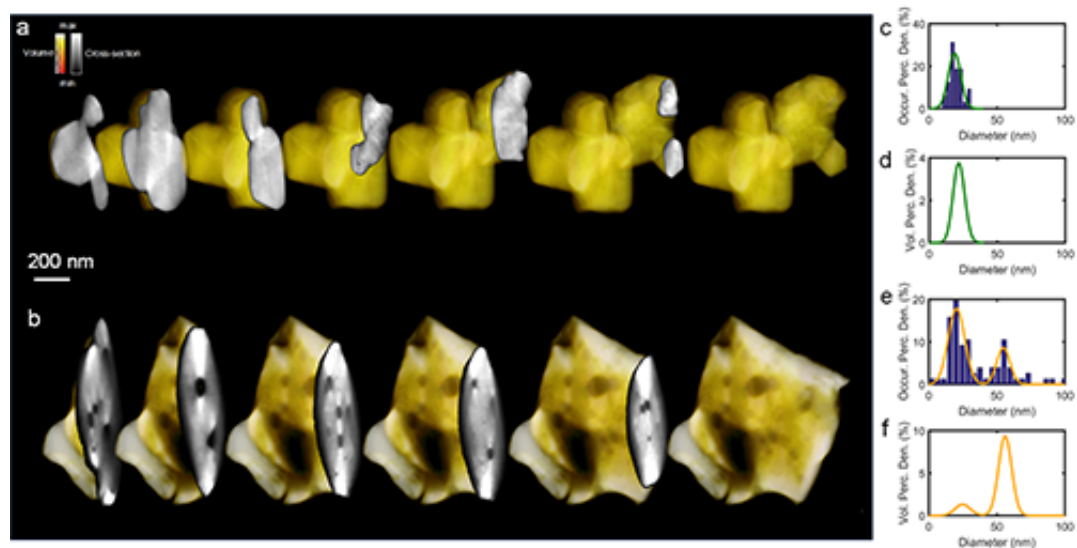


图4 (a)和(b)电极颗粒在电化学循环前后的三维形貌图;(c)和(d)循环前材料颗粒中内部微孔孔径分布统计;(e)和(f)循环后材料颗粒中内部微孔孔径分布统计。

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](https://www.iikx.com)转发