
锂电池富锂层状氧化物正极材料结构退化起源

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/18719.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！

锂电池富锂层状氧化物正极材料结构退化起源。2022年6月8日，北京大学深圳研究生院潘锋团队与美国阿贡实验室Amine教授/陆俊团队合作在国际顶尖学术期刊Nature上发表了题为Origin of structural degradation in Li-rich layered oxide cathode的研究工作。

该工作经过团队历时5年的持续努力，通过纳米尺度的原位X射线相干衍射成像技术，揭示了微观晶格应变是导致富锂层状氧化物正极材料发生结构退化和氧流失的原始驱动力。结合多尺度的表征技术，研究组进一步揭示了材料中二种LiTMO₂相和Li₂MnO₃相异质纳米畴区结构在电化学脱锂时呈现不均匀性膨胀导致应力不断积聚引发的晶格应变，当超过临界点时会发生原子迁移与流失从而导致相结构演化与持续的退化。

论文第一作者是刘同超、刘嘉杰、Luxi Li；通讯作者是陆俊、潘锋、Khalil Amine。

随着人类对清洁能源的需求与日俱增，清洁能源的存储愈发凸显其重要性，为此需要发展更高能量密度的锂离子电池来满足人们日益增长的储能需求。富锂锰基层状氧化物（LMR）是一种兼具阴离子氧化还原和阳离子氧化还原的低成本的锂电池材料，将其作为正极可以极大地提升锂离子电池的能量密度，然而其固有的电压衰减问题会持续地导致电池的能量损失，阻碍了这一材料的大规模商业化。为了理解和解决电压衰减问题，学术界已经建立了一些盛行的理论，包括过渡金属迁移、过渡金属价态降低，以及不可逆相变等，但衰减最终被归结于晶格氧的热力学不稳定和氧气释放。前期许多研究工作通过尝试不同的解决方案来提高晶格氧的稳定性，然而这些策略的作用非常有限，导致这个问题至今仍未得到解决。为此需要从根本上重新审视这一问题，其结构退化的起源至今没有找到妥善的答案。

近日，北京大学潘锋团队与阿贡实验室Amine教授/陆俊团队通力合作，通过纳米尺度的原位X射线相干衍射成像技术，揭示了微观晶格应变是导致富锂氧化物正极材料发生结构退化和氧流失的原始驱动力。结合多尺度的表征技术，进一步揭示了材料中二种LiTMO₂相和Li₂MnO₃相异质纳米畴区结构在电化学脱锂时呈现不均匀性膨胀导致应力不断积聚引发的晶格应变，当超过临界点时会发生原子迁移与流失从而导致相结构演化与持续的退化。

该研究以单晶LMR颗粒为研究对象，X射线粉末衍射（XRD）和透射电镜（TEM）分别从宏观和微观上揭示了LMR的两相复合结构，其中的LiTMO₂相和Li₂MnO₃相以纳米畴区的形式相互复合，共用一套晶格，其电化学曲线表现出了明显的电压衰减行为。

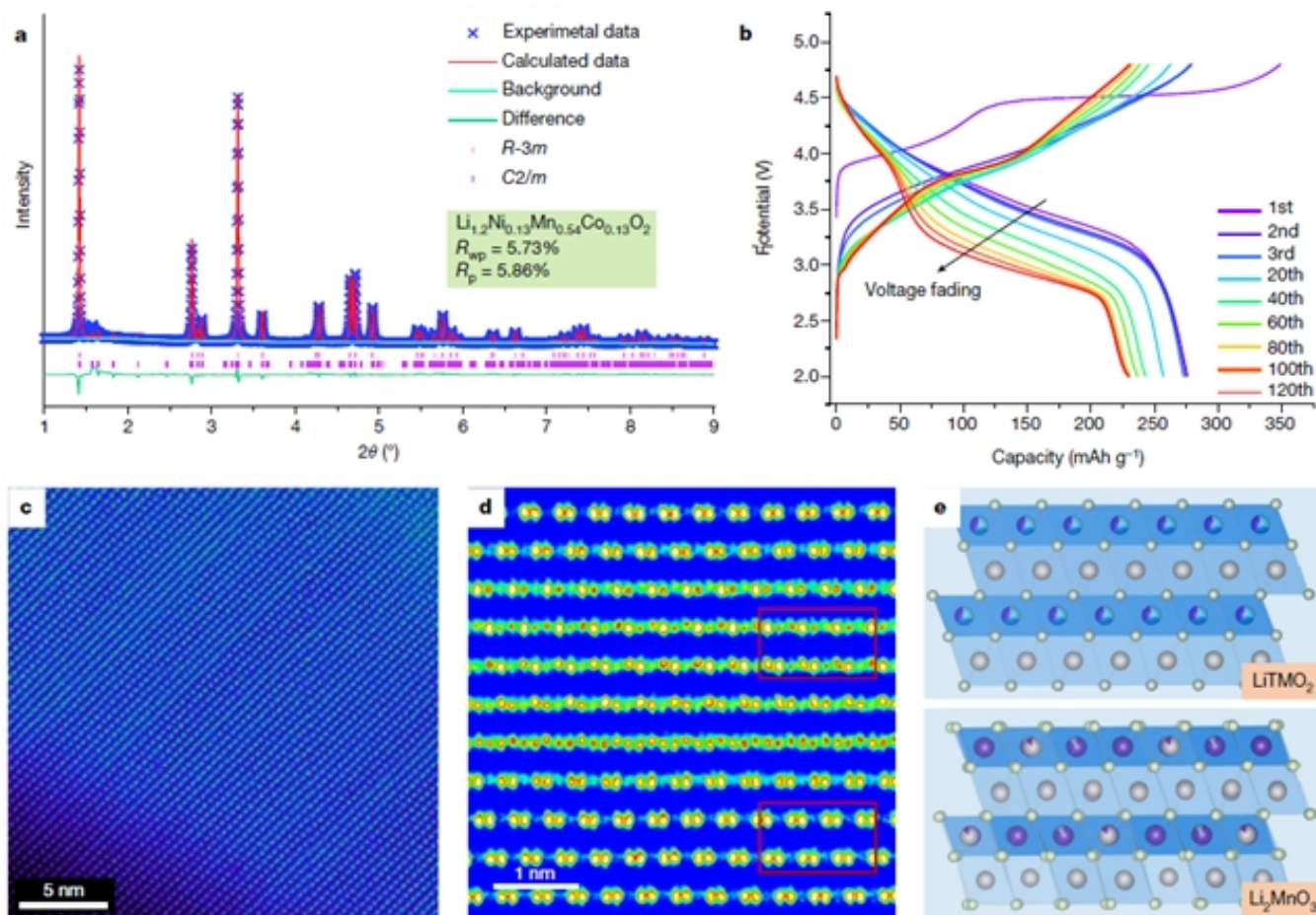


图1：LMR的宏观/微观结构与电压衰减行为

采用原位的布拉格相干X射线衍射成像技术（BCDI）对单个LMR颗粒在首次充电过程中的晶格应变演化过程进行了研究，结果表明颗粒的晶格应变在充电过程中并不是呈现单调变化：在 LiTMO_2 纳米畴区脱锂的电压区间内（4.43

V以下），晶格应力逐渐积累达到应力极限；而在 Li_2MnO_3 纳米畴区脱锂的电压区间内（4.43 V以上），晶格应力逐渐释放。这一结果与通过微分电化学质谱（DEMS）得到的LMR在首次充电过程中的产气结果相吻合，表明晶格应变与氧流失之间存在密切关联。密度泛函理论计算（DFT）进一步表明拉伸应变会降低 Li_2MnO_3 纳米畴区中氧空位的形成能，从而诱发氧流失。

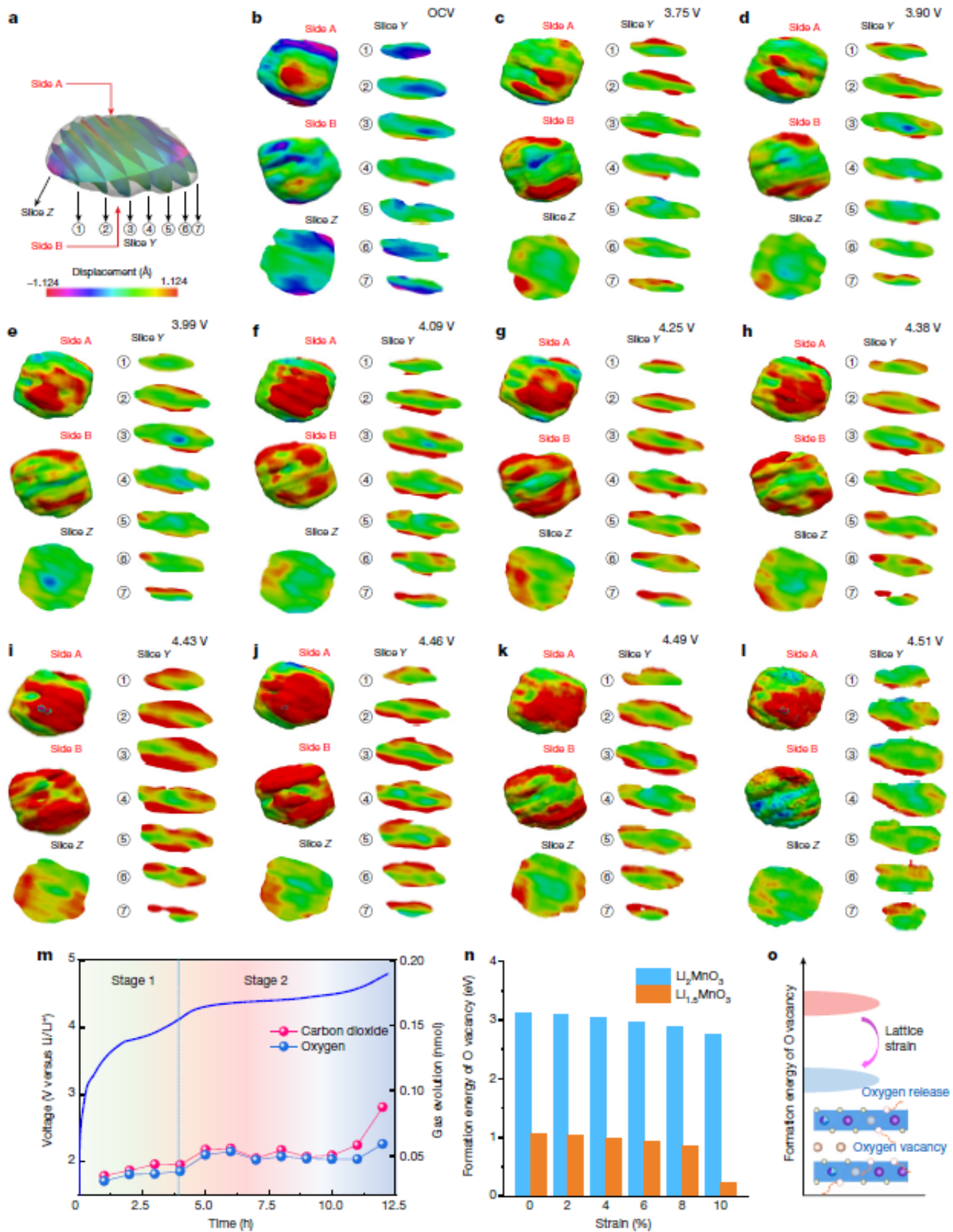


图2：LMR首次充电过程中的晶格应变演化过程及其与氧流失的关系

除了单颗粒的BCDI技术，多颗粒的相干X射线多晶衍射技术（CMCD）和宏观的XRD技术也被用来跨尺度地研究LMR的结构演化与晶格应变之间的关联。原位CMCD的结果表明，LMR在4.47 V以下表现出单一的层间距（D₁），而在4.47 V以上出现了另一个稍大的层间距（D₂），这一行为也与BCDI的结果相吻合。分析表明，在4.47 V以下LiTMO₂纳米畴区会发生脱锂并伴随层间距的增大，而由于共晶格的Li₂MnO₃纳米畴区不脱锂保持了其层间距起到了钉扎作用，LMR依然表现出单一的层间距（D₁），但其内部随着脱锂不断积累晶格应力。当LiTMO₂纳米畴区完全脱锂时（4.47 V），晶格应力积累到极限时，进一步升高电压会导致Li₂MnO₃纳米畴区在晶格应变的作用下发生氧流失，同时释放原本被钉扎的层间距（D₂），这一过程也伴随着晶格应力的同时释放。高分辨XRD的结果表明，所有与层间距相关的衍射峰都在4.47 V以上发生了特异性展宽，这与CMCD的结果很好地吻合。此外，CMCD捕捉到LMR放电初期形成了一个短暂存在的Li₂Mn₂O₄相（D₃），表明氧流失过程伴随着过渡金属的迁移和不可逆的结构相变。

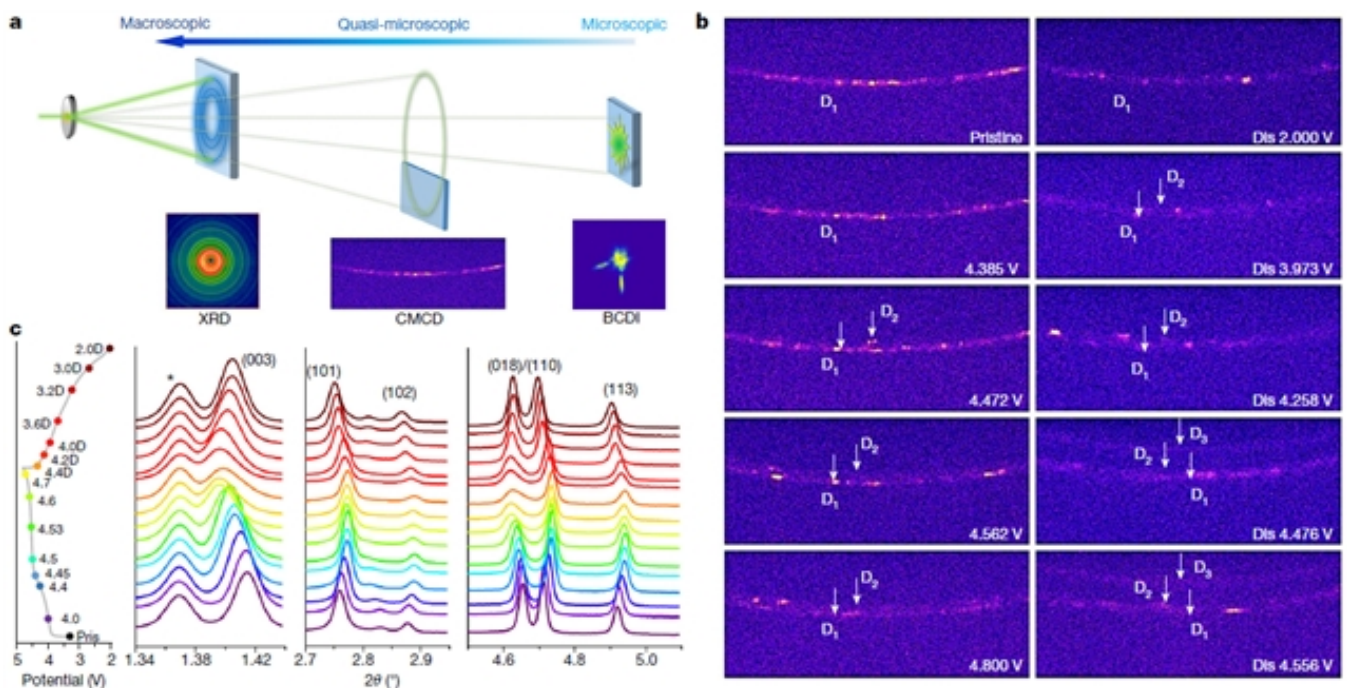


图3：跨尺度的X射线表征：原位相干X射线多晶衍射与非原位X射线粉末衍射

为了进一步印证跨尺度X射线衍射技术中看到的信息，TEM被用来更加直观地观测LMR在充电态下的晶格应变、不可逆相变和氧流失。其中TEM观测到了LMR在4.47 V下的晶格扭曲，三维电子衍射技术（3D-rED）观测到了LMR在4.5 V下的晶格应变和尖晶石相变，电子能量损失谱（EELS）观测到了LMR在4.8 V下界面的氧流失及过渡金属还原，进一步证明了氧流失会诱发过渡金属的迁移和不可逆的结构相变。

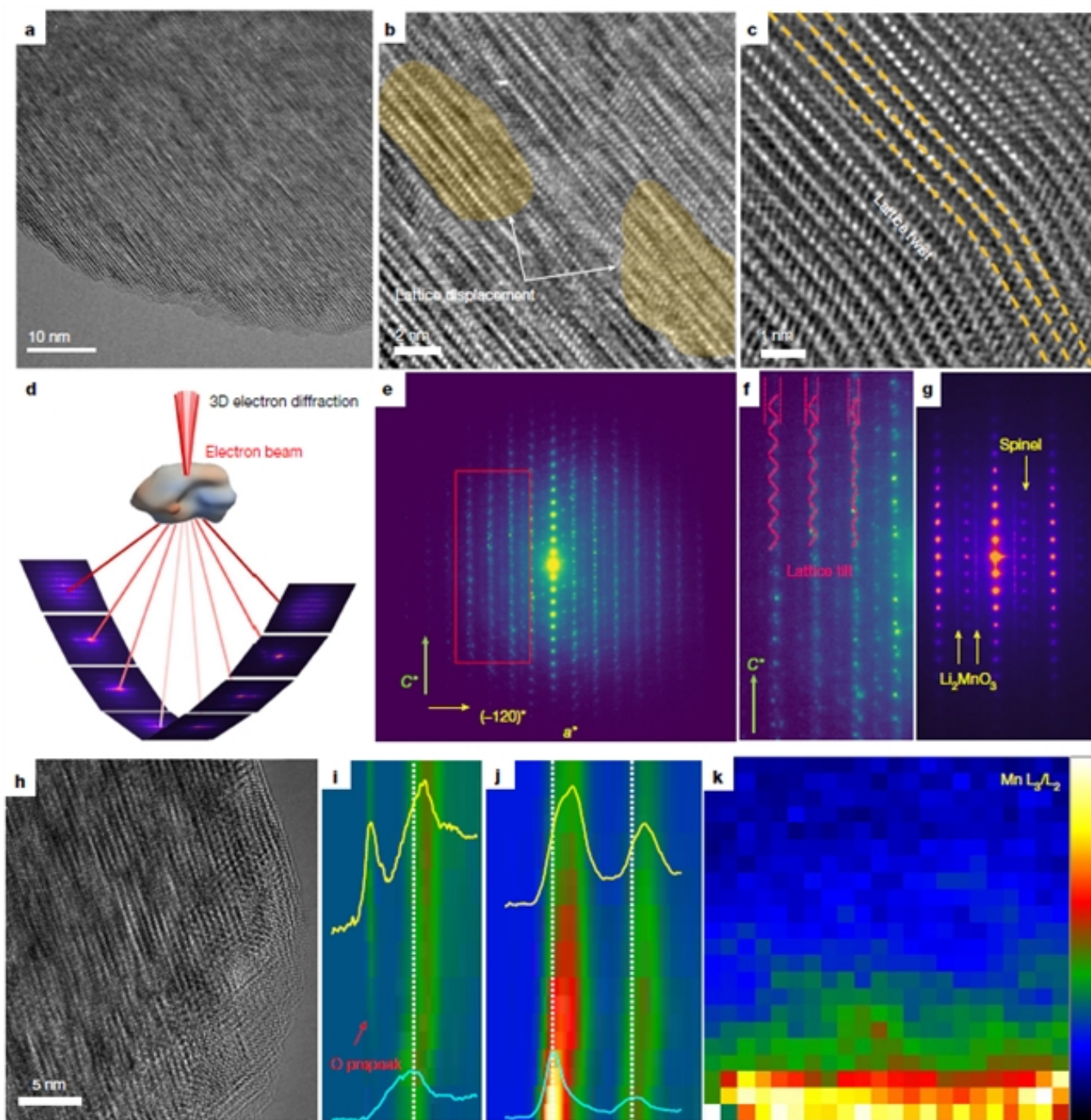


图4：LMR颗粒充电态下的微观结构表征与表面价态分析

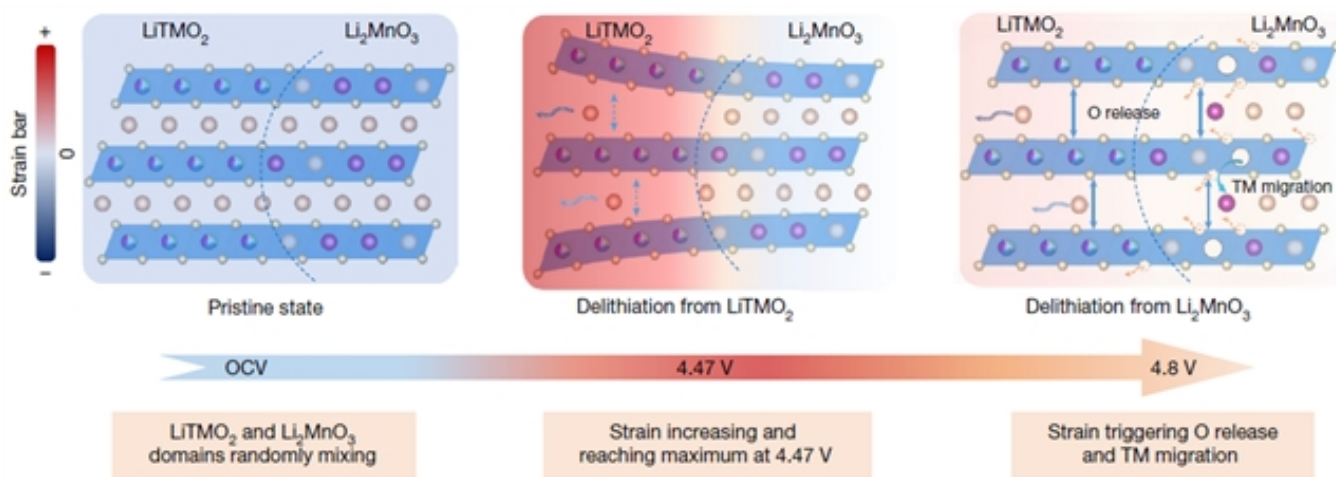


图5：LMR晶格应变的演化及其与氧流失、过渡金属迁移关系的示意图

最后，该研究对LMR晶格应变的演化过程及其与氧流失、过渡金属迁移的关系进行了总结，指出晶格应变产生的根源在于其固有的二种异质纳米畴区结构，并提出可以通过消除结构异质性来根本性地解决LMR的氧流失与电压衰减问题。该工作对开发低成本高储能密度的富锂层状氧化物正极材料和设计高性能电池有普遍意义。该研究得到国家重点研发计划项目、广东省重点实验室和深圳创新委科研项目的支持。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-022-04689-y>

作者：潘锋等 来源：《自然》

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