
电池正极材料中定向相域的形成机理及影响

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20665.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！

电池正极材料中定向相域的形成机理及影响。

2022年10月24日，美国伊利诺伊大学香槟分校的陈倩教授、左建民教授团队合作在Nature Materials期刊上发表了一篇题为Formation and impact of nanoscopic oriented phase domains in electrochemical crystalline electrodes的新研究。

该成果报道了电池的正极材料在固溶相变中虽然有均匀的化学成分，微观结构上却会出现不同的晶体取向。晶体取向的异质性会导致材料中产生机械应变和晶粒结构，从而进一步影响正极材料中的离子扩散系数达10倍以上。透射电子显微镜的关联成像技术首次运用到了电池正极材料中进行成分和结构的同步分析。

论文通讯作者是陈倩、左建民;第一作者是陈文翔。

了解晶体中微观结构的变化对于材料工程的发展和进步至关重要。由特定方向的相排列形成的精细的微观结构，或者称为定向相域，控制着材料的物理和机械性能。当物质的对称性在相变中发生变化时，特定方向的相域会广泛出现在相变固体中。材料中的微观结构直接决定了材料的性质，比如铝或其他合金中的纳米沉淀物强化、形状记忆合金中孪晶马氏体的形状记忆、铁电体中取向的切换等。微观结构的变化也存在于几种广泛采用的电池正极材料中。正极材料在电化学循环中涉及了大量的相变和对称性的变化，例如尖晶石结构中的立方到四方相变，层状氧化物中的菱面体-单斜晶转变，和在层状氧化物中形成的尖晶石结构。然而，相域的性质和它对正极材料电化学性能的影响却不为人们所知，尽管最近的研究通过理论计算、电子衍射和高分辨率电子显微镜表明层状电极和尖晶石正极材料中存在有序相的结构。以前的电化学相变的研究主要集中在正极材料中纳米级化学成分的不均匀性。研究方法包括了同步辐射的X射线显微镜和分析透射电子显微镜。这种成分异质性主要归因于扩散或反应受限的机制。相比之下，与对称性变化相关的结构上异质性很少受到关注。

近日，美国伊利诺伊大学香槟分校的陈倩教授、左建民教授团队用球差校正电子显微镜中的四维扫描电子显微镜(4D-STEM)和电子能量损失谱(EELS)成像技术观测了电池正极材料($\text{Li}-\text{MnO}_2$)在固溶相变中所形成的定向相域结构。该相域结构的异质性所产生的应变梯度对材料中离子扩散系数会产生多达十倍以上的影响。

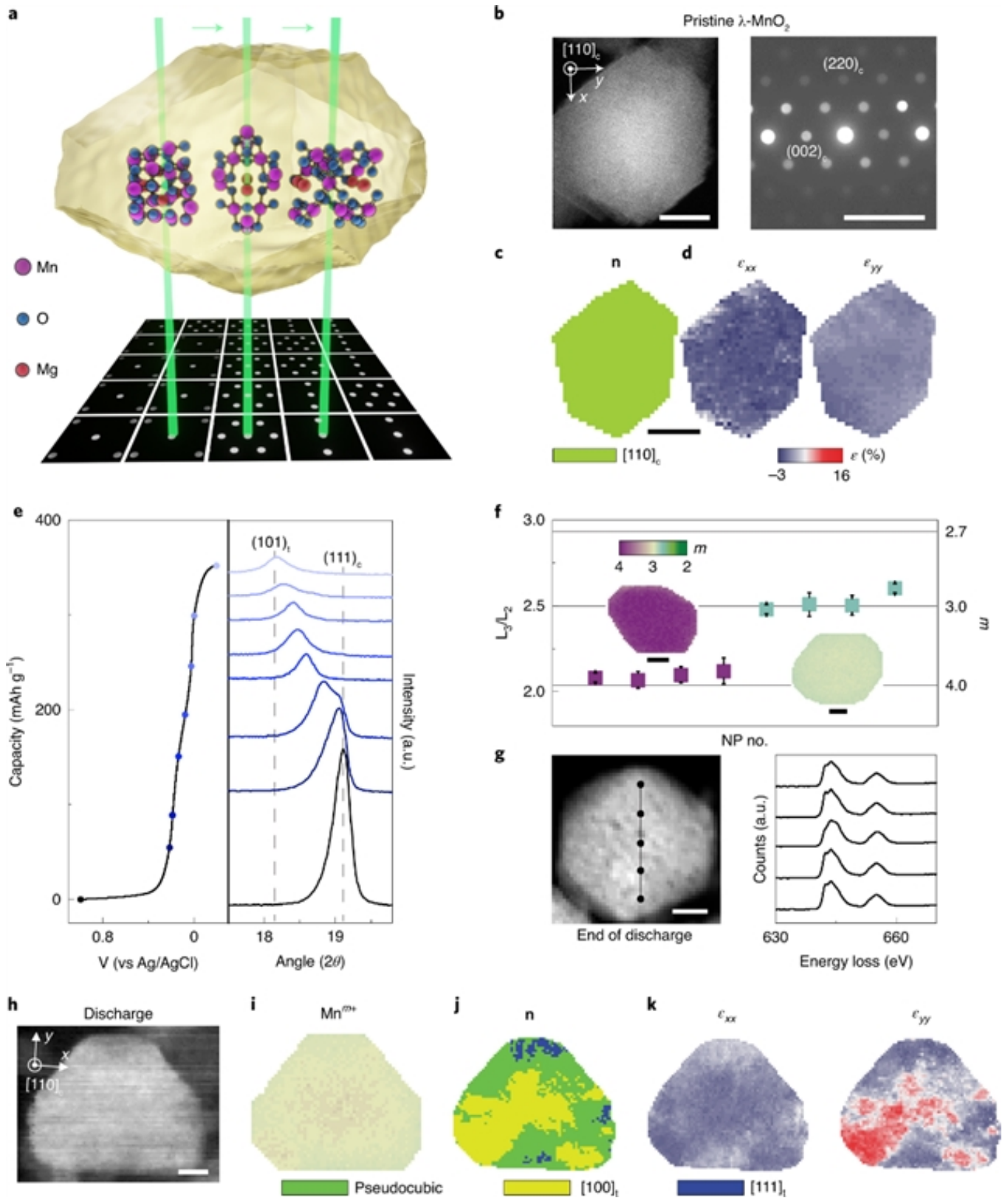


图1：电池的正极材料在固溶相变中有较均匀的化学成分，但微观结构上却出现不同的晶体取向和机械应变。（图片来源：Nature Materials）

电池正极材料中的定向相域的形态和起源。尖晶石结构 λ - MnO_2 纳米颗粒作为镁离子电池正极材料有高达 273 mAh/g 的电极容量。在放电过程中， Mg^{2+} 的嵌入会引起尖晶石结构从立方到四方的

相变。在此，4D-STEM和EELS相关联的成像技术被用来研究相变过程。结果显示，在放电结束时，嵌入的Mg²⁺在尖晶石纳米颗粒中保持较均匀的化学分布，但是它们却造成了不均匀的机械应变。更深入的数据挖掘技术显示机械应变来自于Mg²⁺嵌入过程中所产生的定向相域结构。该定向相域结构有着相似化学成分但是不同的晶粒取向。该定向相域结构是由于相变过程中物质的对称性遗失所导致的。

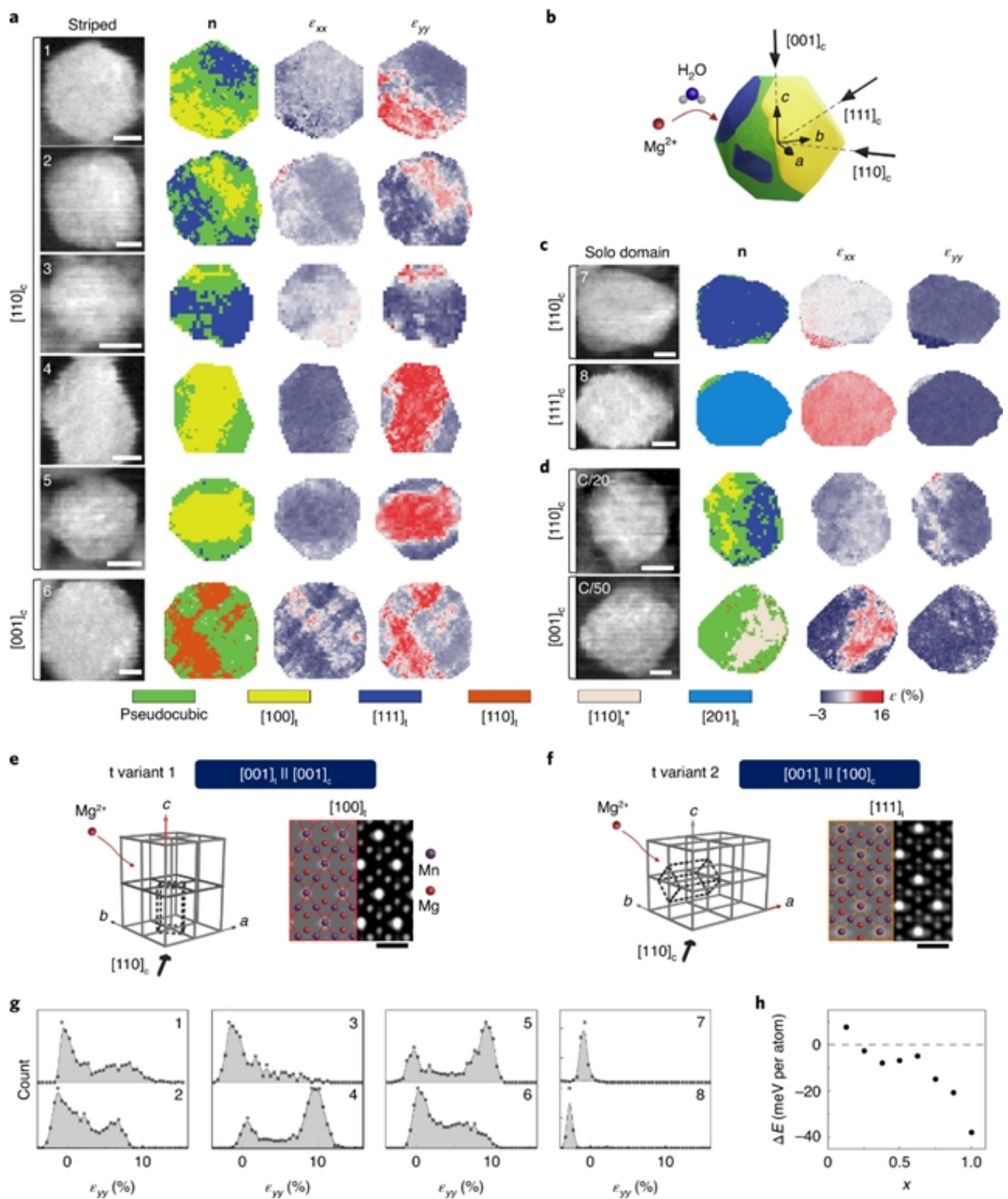


图2：电池正极材料中的定向相域的形态和起源。(图片来源：Nature Materials)

电池正极材料中的定向相域的形成过程和机理。在 Mg^{2+} 嵌入过程中的成像结果显示，在放电过程中，正极材料内单位面积的定向相域数量先增加，然后减少。而定向相域在正极材料内所占的面积是一直增加的。结果表明，定向相域结构在相变中遵循成核、生长和合并的形成过程。进一

步的空间关联性分析显示，相域之间可能存在弹性相互作用，而且它有利于在相域附近形成同方向的相域。

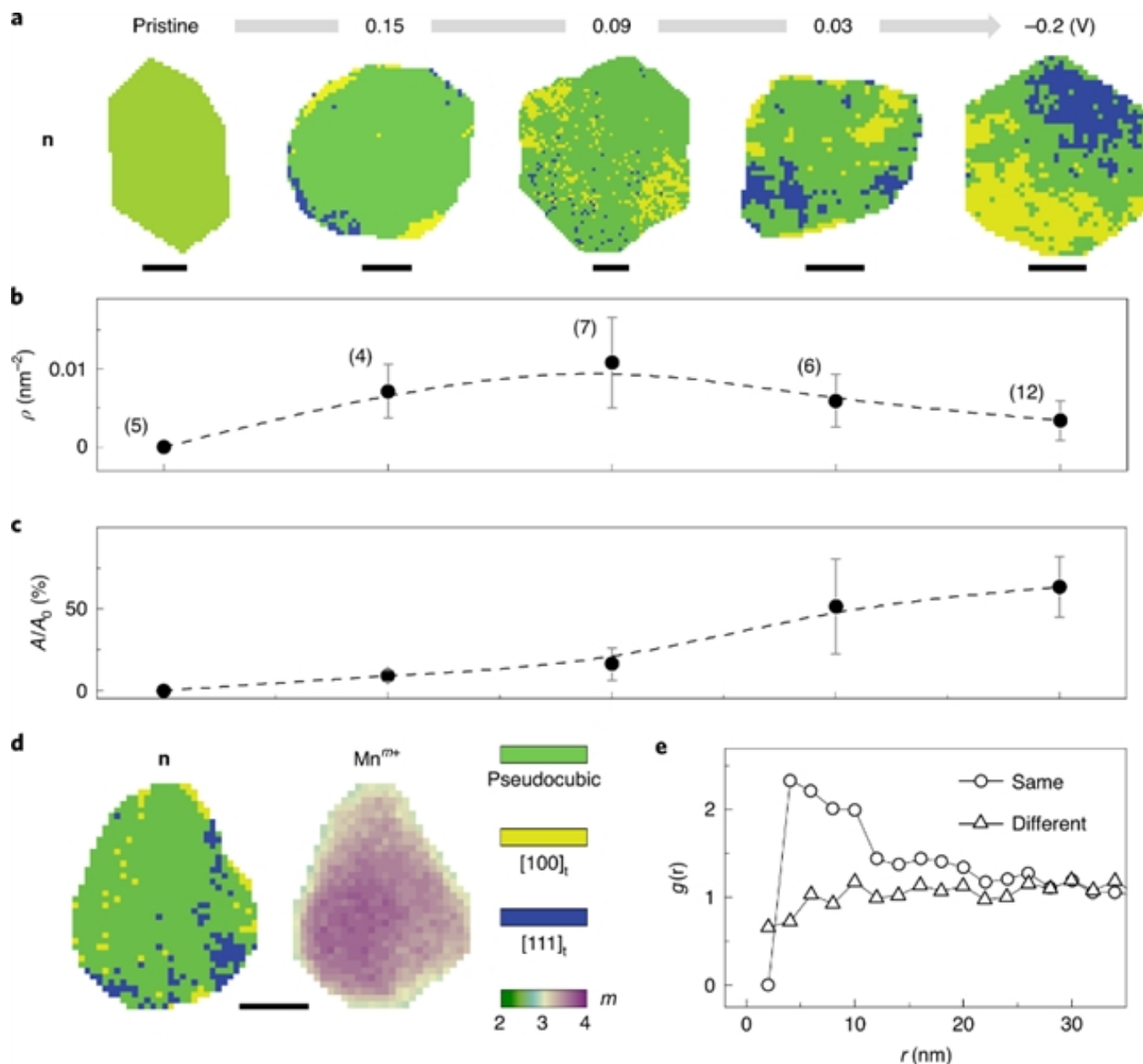


图3：电池正极材料在放电过程中定向相域的形成过程。(图片来源：Nature Materials)

定向相域对离子扩散系数的影响。在放电过程中使用不同的电解质会造成正极材料中定向相域结构形成不同的形貌(岛屿形貌与群岛形貌)。在放电过程中选择不同的电解质可以促进或阻碍相域的合并过程。此外，较大的应变梯度通常出现在定向相域的边界处。材料中的应变梯度随着相域的形貌的改变而变化。应变梯度的分布会导致材料中的离子扩散系数变化十倍或者更多。

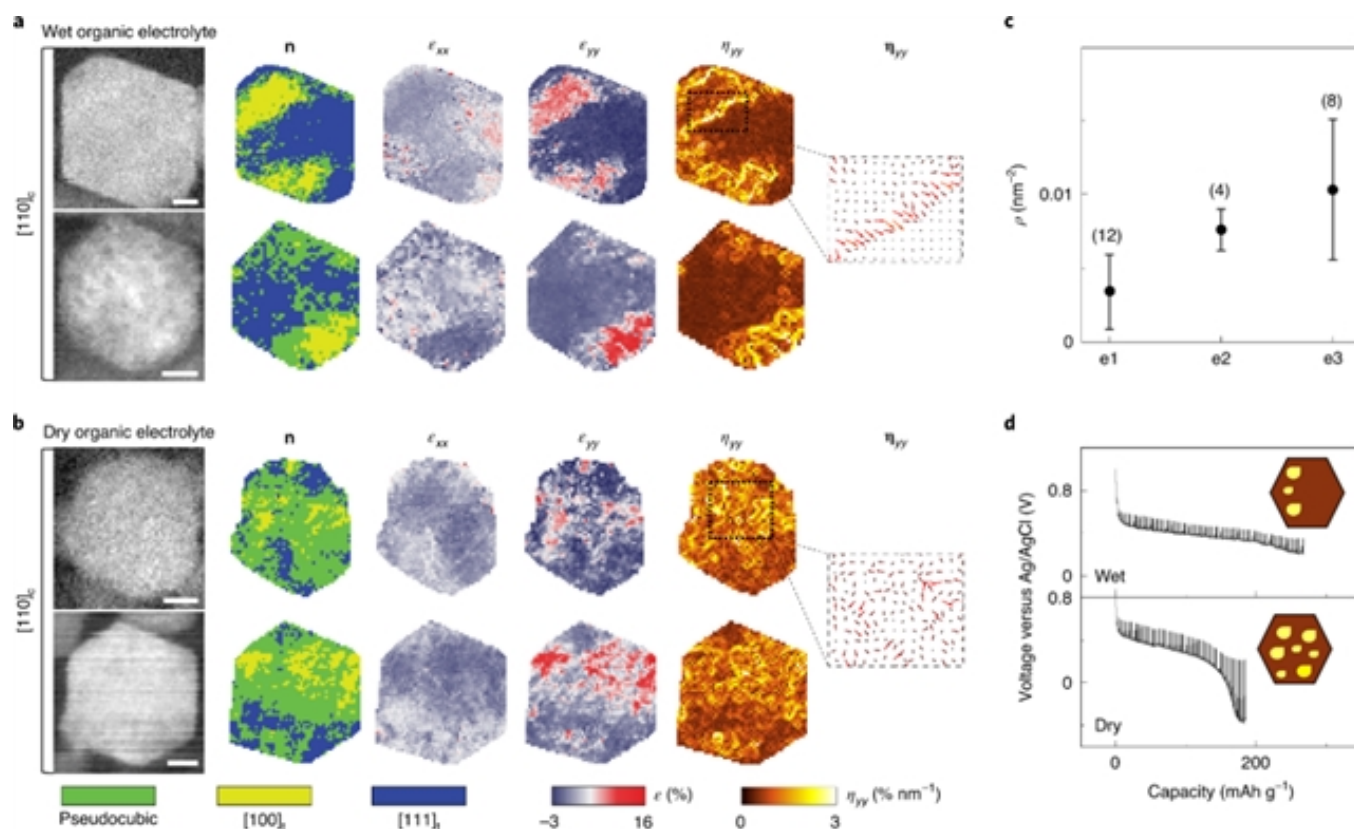


图4：不同电解质的条件下正极材料中所形成的定向相域及应变梯度和它们对离子扩散系数的影响。(图片来源：Nature Materials)

该研究结果为正极材料微观结构的形成机制提供了重要的见解，并且阐述了微观结构对离子嵌入过程的影响，为发展新的储能材料提供了思路。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41563-022-01381-4>

作者：陈倩等 来源：《自然—材料》

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