

高能所等应用同步辐射多尺度成像技术定量研究锂离子电池的退化机制

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/5525.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！

高能所等应用同步辐射多尺度成像技术定量研究锂离子电池的退化机制。中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置副研究员张凯等人和国内外课题组合作，利用同步辐射多尺度成像技术，在锂离子电池的化学-力学相互作用的衰退机制的定量研究方面取得进展，研究成果近期发表在《先进能源材料》(Advanced Energy Materials)杂志上。

随着科技的进步，各行各业对能源有着日益增长的迫切需求。与此同时，人们也面临着能源危机以及传统能源所带来的环境问题。因此，人们不断地寻找价格低廉、环境友好、性能优异且安全的新能源材料。其中，以锂电池为代表的高效储能器件已成为新能源研究的重要方向之一。作为典型的复合多尺度异质系统，虽然锂离子电池体系基本的离子迁移发生在原子尺度，但是最重要的器件性能指标，例如能量密度、高速充/放电能力和材料寿命等都取决于多个不同尺度的联合效应。因此，如何实现多尺度的成像手段以便在微观、介观到宏观尺度范围内研究复合电极的三维形貌结构以及晶相等信息，对理解器件内离子和电荷的迁移从而研发高效率、高稳定性的电池材料至关重要。

近年来，得益于同步辐射光源技术的使用以及成像理论和光学元件制作加工工艺的发展，同步辐射X射线显微成像技术可以实现从纳米分辨到微米分辨的多尺度三维无损结构成像。此外，该技术和近边吸收谱技术结合起来形成的同步辐射X射线谱学成像技术可以在原位环境下无损重构锂电池中电极材料的三维形貌、元素分布和价态不均性等信息。这使得同步辐射X射线显微成像技术成为研究复合电极材料的多尺度三维形貌结构和性能关联性的最直接、最有效的方法，为认识电极材料的微观世界打开了一扇新的窗户。

张凯等人与国内外合作团队利用同步辐射成像技术对中尺度(次级粒子)和宏观尺度(电极级)的锂电池材料内部的化学-力学相互作用进行了定量分析，相关研究成果近期发表在Advanced Energy Materials 杂志上(Adv. Energy Mater. 2019, 1900674)。杨阳(欧洲同步辐射光源)、徐蓉(普渡大学)、张凯(北京同步辐射光源)为论文的共同第一作者，赵克杰(普渡大学)、林峰(弗吉尼亚理工学院)和刘宜晋(斯坦福同步辐射光源)为论文的共同通讯作者。

他们首先利用纳米分辨(30纳米)谱学成像技术研究了10微米直径的富镍 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC)二次颗粒，发现了锂电池颗粒在充放电过程中会产生大量裂纹，其中包括形成初期的裂纹和发展成熟的裂纹，如图1(i)中绿色箭头和红色箭头所示。进一步通过X射线谱学成像发现发展成熟的裂纹表面呈现出更高的氧化态，如图1(j)所示。这是由于液体电解质的渗透，在新的固液界面让锂离子析出而造成的。而初期的裂纹由于缺乏液体电解质浸润，因此这些区域的镍氧化价态与

整个电池颗粒的其它体相区域相比并没有发生明显的变化，如图1(k)Ni的k边能量分布图所示。

在此基础上，为了研究电池颗粒内部裂纹的发展变化对于锂电池性能的影响，研究人员利用X射线相位衬度成像技术对整个电极材料中的上千个电池颗粒的化学-力学相互作用进行了成像实验研究，系统地分析了在介观、宏观尺度上电池颗粒的非均匀损伤所反映的局部电导率和离子电导率的不平衡。研究发现在快速充电条件下，整个电极表面都发生了显著的重构(如图2c.d)，电极顶部(靠近隔膜)经历了更严重的局部相变，从层状结构转化为尖晶石和岩盐结构的混合物，大多电池颗粒的三维形态结构都受到了严重的破坏;而电极片底部颗粒的三维形态结构获得了相对更好的保存，如图2d.f所示。上述观察结果表明在电极尺度上存在着反应的不均性，这种不均性在深度方向和横向都非常明显。

这项作为研究人员了解锂电池正极材料的性能衰减机制提供了重要信息，进而可帮助人们建立电池材料的宏观性质和微观物质结构之间的相互联系。这些信息不仅从应用角度有助于材料科学家进一步改进电池材料的性质，而且对电池材料失效机制的基础科学研究也有着重要的价值。研究中所采用的多尺度成像技术，对利用大科学装置开展的前沿研究的众多学科领域都具有重要的借鉴意义。

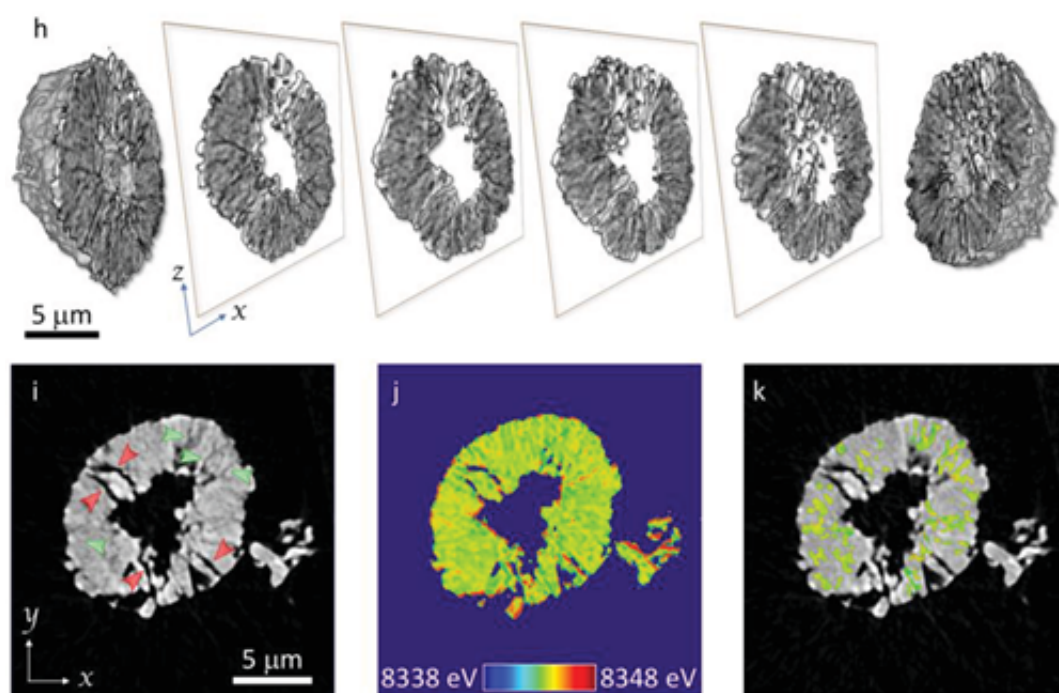


图1 NMC622电池颗粒在纳米尺度下的结构缺陷分布。(h)X射线纳米分辨谱学成像获得的单个NMC622电池颗粒在不同断层(ZX方向)位置上结构分布信息(i)NMC622电池的断层切片图像(YX方向)，红色箭头显示为发展成熟的裂纹，绿色箭头显示为形成初期的裂纹。(j)为Ni的K边能量在NMC622电池的断层切片图像(i)上的分布图像(k)为发展成熟的裂纹附近Ni的K边能量分布。

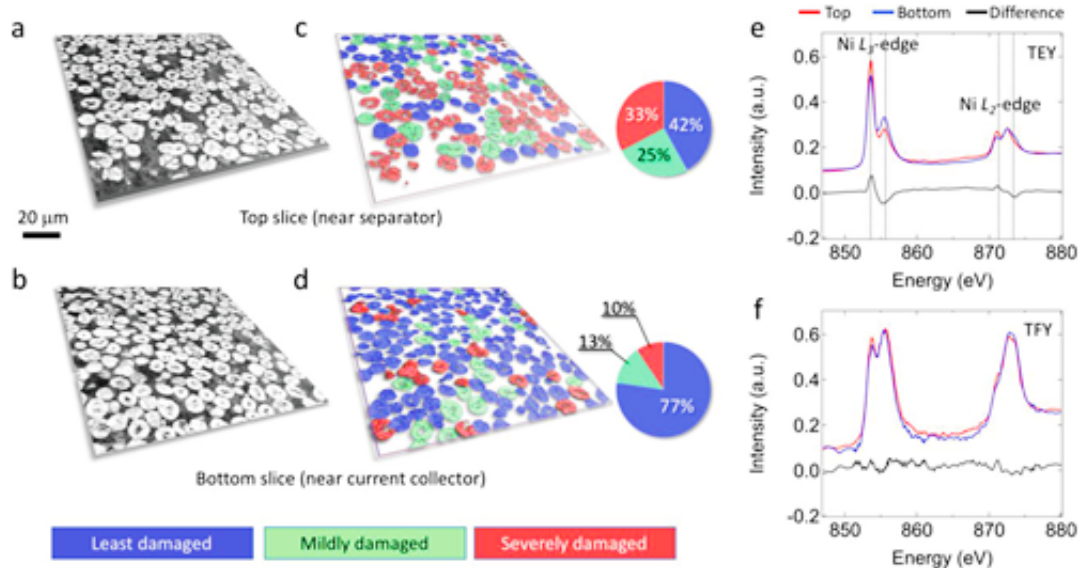


图2 NMC622电极材料经过10次快速充放电(充电速率5C)后，顶部断层切片和底部断层切片的形貌对比。(a) NMC622电极材料顶部断层切片图像。(c) NMC622电极材料顶部断层切片图像经过图像分割后切片图像。(b) NMC622电极材料底部断层切片图像。(d) NMC622电极材料底部断层切片图像经过图像分割后切片图像。(e)(f)针对NMC622电极材料底部(蓝色曲线)和顶部(红色曲线)分类采用TEY和TFY模式获得的软X射线吸收谱测试结果。

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