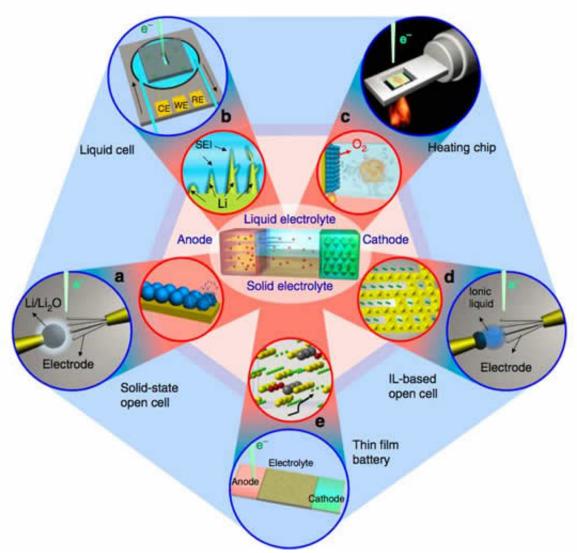
链接:www.china-nengyuan.com/tech/114080.html

来源:新能源Leader

洞察锂离子电池反应机理的利器——原位透射电镜技术

锂离子电池自发明至今已经进入到了我们生活的各个领域,对我们的现代生活产生了深刻的影响。锂离子电池主要是由正极、负极和电解液等关键部分组成,在充电的过程中,Li从正极脱出,经过电解液扩散到负极表面,并嵌入到负极的晶体结构之中,放电的过程则正好相反。虽然锂离子电池经过多年的发展,仍然面临很多的挑战,例如负极的锂枝晶问题、正极的热稳定性问题等,包括近年来新出现的全固态金属锂电池、薄膜锂离子电池等在使用过程中都面临着各种各样的问题,但是因为锂离子电池是封闭体系,我们对锂离子电池内部的这些问题产生的机理缺乏强有力的研究工具,因此我们对这些问题的认识更多的是停留在理论研究的基础上,近几年出现的原位检测技术为我们研究锂离子电池内部这些问题的产生机理打开了一扇崭新的窗口。

原位透射电镜技术是近年来兴起的研究锂离子电池内部反应机理的强有力工具,特别是对于正负极材料的结构、热稳定性和电极、电解液界面的稳定性研究方面具有独到的优势。



一般而言,Li+在锂离子电池内的存储机理主要分为三类:1)嵌入;2)合金化;3)转化反应。嵌入反应,主要是指的Li+嵌入到活性物质内部,而不引起显著的结构变化。合金化,主要是指的Li与金属元素A(如Si、Ge、Sn等)直接反应生成Li-A合金。转化反应指的是Li与二元化合物MX(M主要指的是过渡金属元素Fe、Co、Cu等,X主要是S、O、F等元素)反应生成MO和LiX。三种反应机理不同,因此涉及到的活性物质材料也非常不同,原位透射电镜技术能够帮助我们更好的理解上述的三种反应的机理。

链接:www.china-nengyuan.com/tech/114080.html

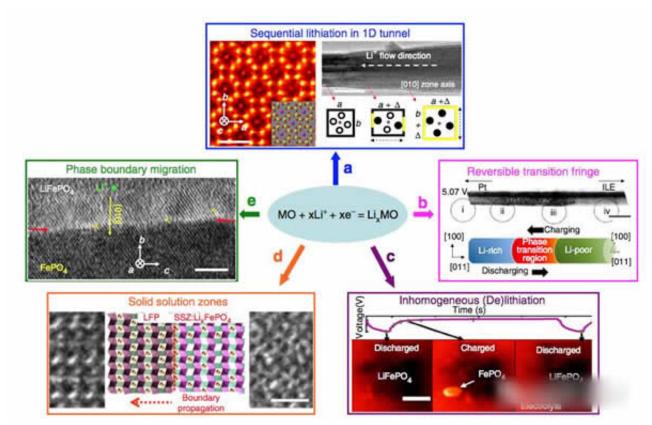
来源:新能源Leader

对于嵌入反应而言,理想的情况下,在Li+嵌入到活性物质材料内部时,材料的结构应该不会发生显著的变化,但是在实际情况中,正极材料在嵌锂的过程中往往会导致局部结构的不稳定,引起结构坍塌,导致容量快速衰降。以 N_0 , N_0

。在实际使用过程中的容量发挥。

我们常见的LiFePO 4

材料在嵌锂过程中通常存在反应不均匀的现象,原位透射电镜研究发现,在部分嵌锂的LFP材料中发现存在许多的溶解区或者两相区(LFP / FP)边界,这会导致LFP的循环性能变差,这也是在改善LFP材料性能中需要注意的问题。



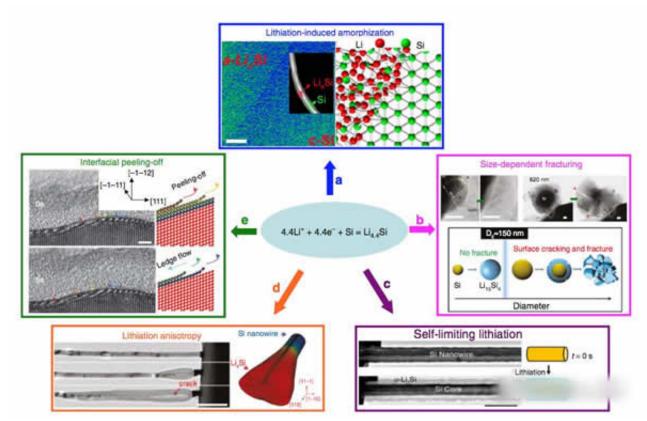
合金化反应最为常见的就是Si负极,通过Li与Si的合金化反应,可以获得4200mAh/g的容量,但是硅材料还面临着粉化掉料和容量衰降等问题。原位透射电镜技术为我们很好的揭示了Si材料的失效机理,导致Si材料失效的机理包含嵌锂导致的无定形化,材料的破碎、自限制嵌锂、不均匀嵌锂和界面的嵌锂分层剥落等,这些发现为高稳定性合金化负极的设计提供了新的思路,通过表面改性和纳米化技术,Si合金负极的结构稳定性和容量保持率都已经有了很大的提升。

4.4Li++4.4e-+Si=Li4.4Si



链接:www.china-nengyuan.com/tech/114080.html

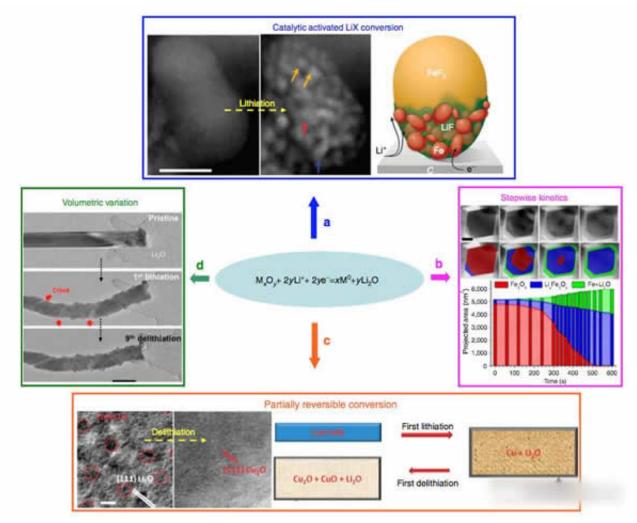
来源:新能源Leader



过渡金属氧化物、硫化物材料MX(如MoS2等)也是近年来新兴的高容量负极材料,但是由于嵌锂反应生成的LiX 具有很高反应活性,会导致多相反应,从而会引起库伦效率低和极化电压大、容量衰降快等问题,阻碍了其广泛应用 。原位透射电镜对MX材料的嵌锂机理研究显示,在嵌锂过程中,会形成过渡金属元素M的纳米颗粒,但是在逆反应 的过程中,M纳米颗粒往往不能氧化到初始的价态,这也造成了MX材料的首次库伦效率很低。同时在反复的嵌锂和 脱锂的过程中,会导致材料产生碎片,从而造成材料的容量持续衰降。

链接:www.china-nengyuan.com/tech/114080.html

来源:新能源Leader

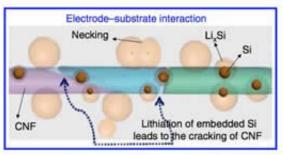


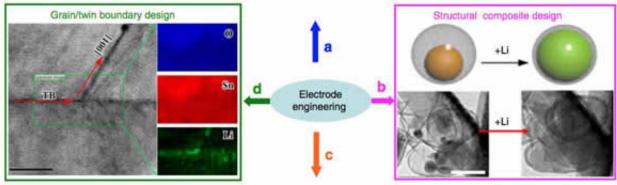
材料的复合化和结构改造是目前提升电极材料性能的有效方法,但是我们对这其中的机理研究还不够深入,而原位透射电镜技术为我们研究这些改性方法的作用机理提供了非常强有力的工具。

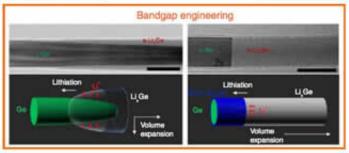
例如Si-C复合材料技术是目前制备高性能Si材料的常用技术,利用原位透射电镜的研究显示,该方法的作用机理主要由两个:首先,复合材料能够很好的抑制Si材料的体积膨胀,保持SEI膜的稳定,其次复合材料还为e-/Li+扩散提供了更好的扩散通道。

链接: www.china-nengyuan.com/tech/114080.html

来源:新能源Leader







随着锂离子电池能量密度的不断提高,热稳定性也就成为了我们的关注的焦点,特别是动力电池,热稳定性对于电 池的安全性具有直观重要的影响,因此对于电极材料热失效机理的研究就显的尤为重要。

以目前常见的NCA(LiNi0.8Co0.15Al0.05O2)为例,利用高温原位透射电镜技术发现当加热到450 时,材料内部的晶体结构出现了层状向盐岩结构转变,颗粒表面出现微孔和活性O的释放,进一步的研究显示活性O的释放主要是因为Ni的还原,这还进一步导致了Mn和Co元素的稳定性降低。

界面问题是限制锂离子电池电化学性能和安全性能的重要问题,利用原位透射电镜技术可以对SEI膜和Li镀层、枝晶的生长问题进行研究。例如针对SEI膜的研究显示,SEI膜在电解液中形成并不是均匀的,而是首先生成枝晶状产物,并伴随着Li镀层而持续生长,SEI膜的生长受到电解液成分和电极的分解产物的影响。这些研究为我们理解Li沉积和SEI膜生长提高了重要的信息,为解决相关问题,提高锂离子电池寿命提供了新的思路。

原位透射电镜技术的发展,为我们理解锂离子电池内各种反应的机理提供了强有力的工具,对反应机理的理解反过来也能帮助我们持续提高电极材料的性能。

原文地址: http://www.china-nengvuan.com/tech/114080.html