

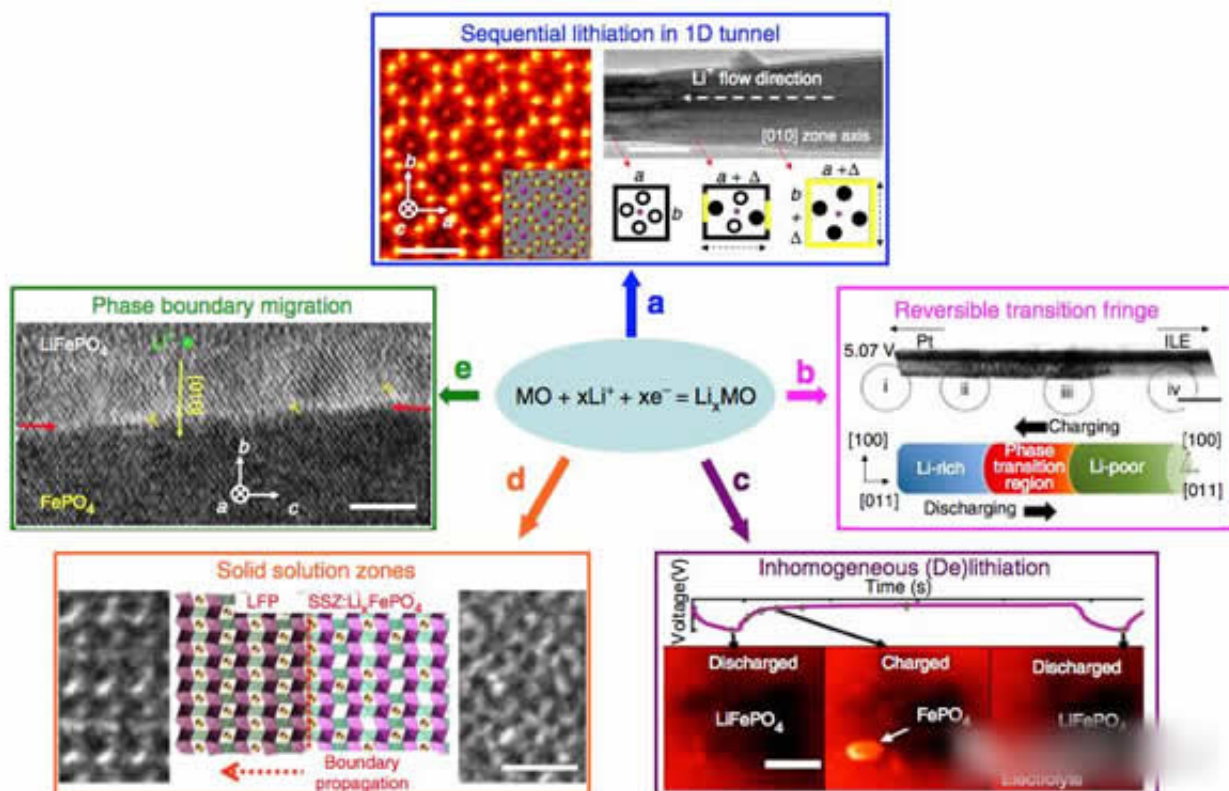


对于嵌入反应而言，理想的情况下，在Li<sup>+</sup>嵌入到活性物质材料内部时，材料的结构应该不会发生显著的变化，但是在实际情况中，正极材料在嵌锂的过程中往往会导致局部结构的不稳定，引起结构坍塌，导致容量快速衰减。以MnO<sub>2</sub>为例，MnO<sub>2</sub>内部具有一维的Li<sup>+</sup>扩散通道，由于John-

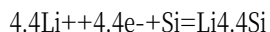
在实际使用过程中的容量发挥。

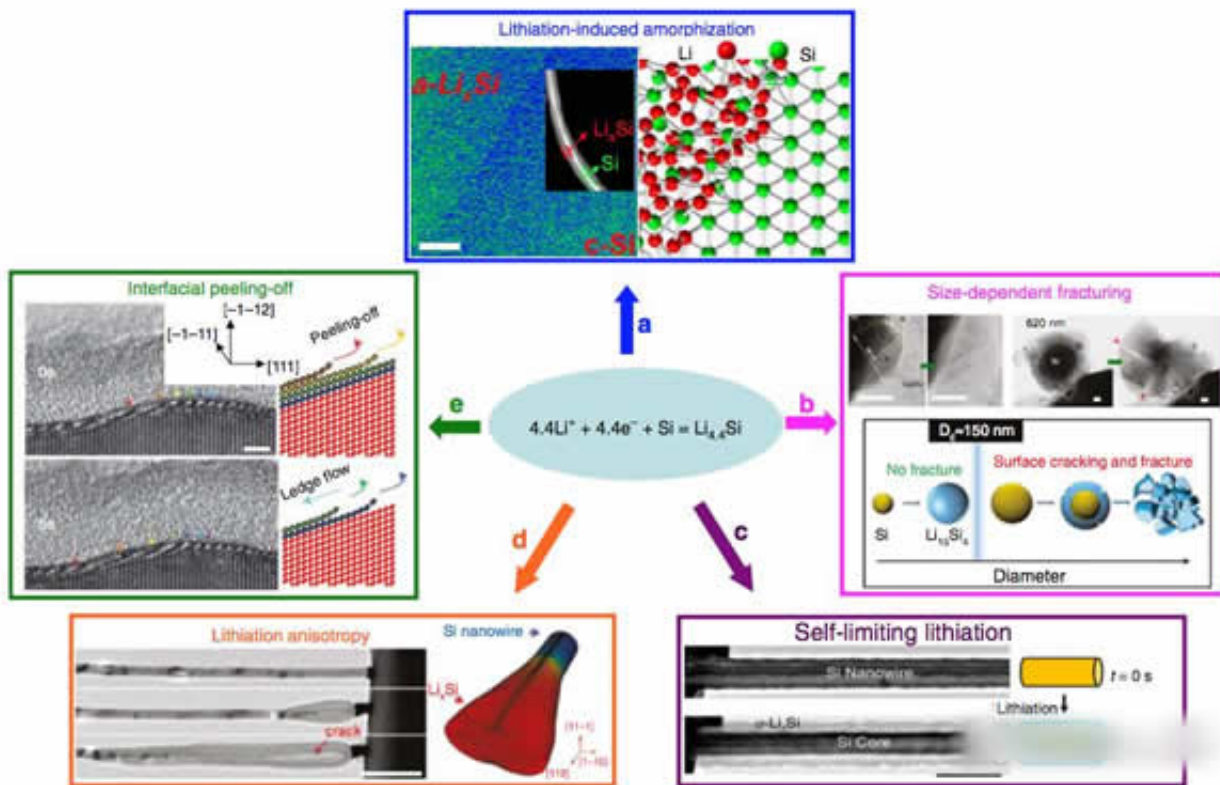
我们常见的LiFePO<sub>4</sub>

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。



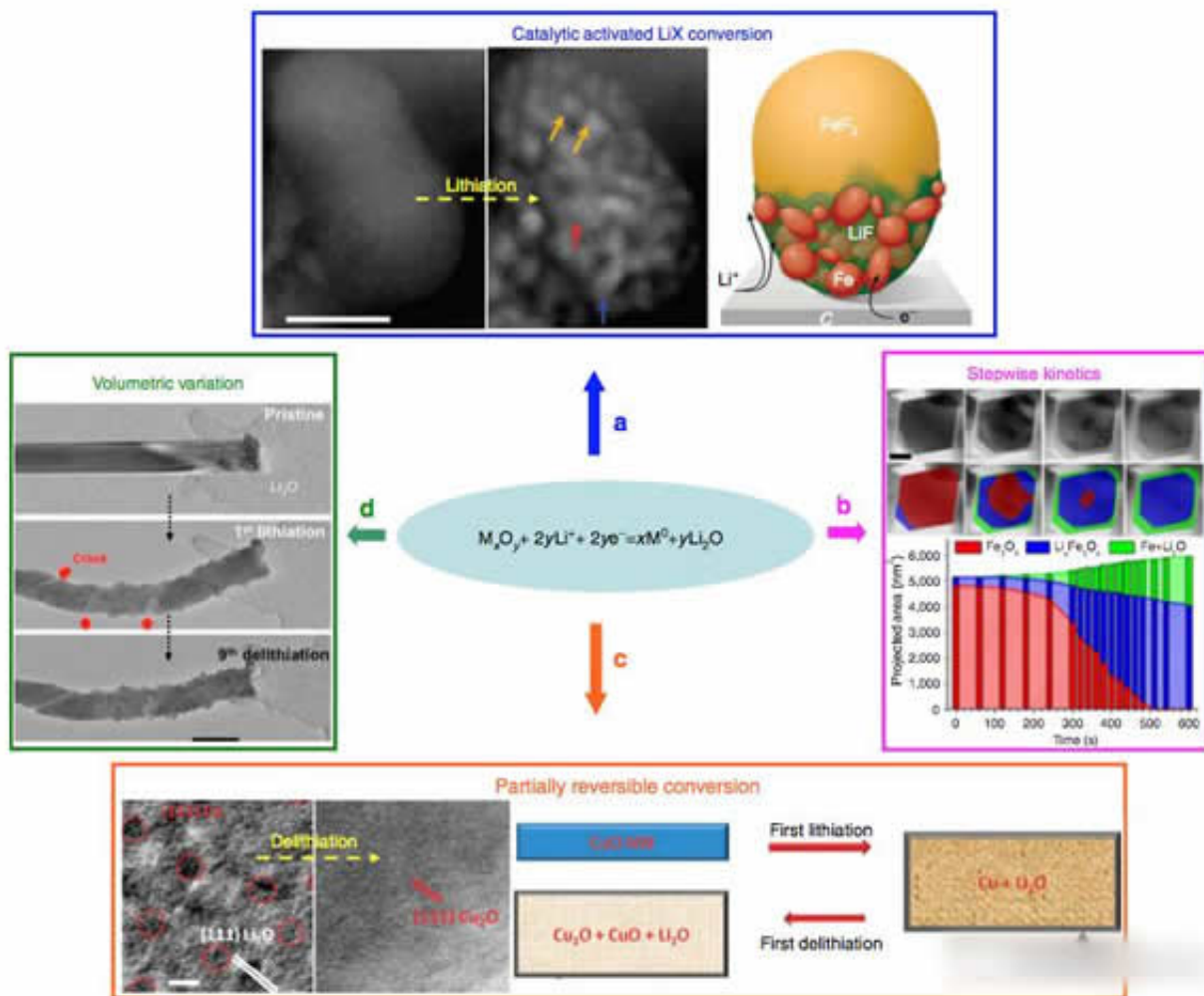
合金化反应最为常见的就是Si负极，通过Li与Si的合金化反应，可以获得4200mAh/g的容量，但是硅材料还面临着粉化掉料和容量衰减等问题。原位透射电镜技术为我们很好的揭示了Si材料的失效机理，导致Si材料失效的机理包含嵌锂导致的无定形化，材料的破碎、自限制嵌锂、不均匀嵌锂和界面的嵌锂分层剥落等，这些发现为高稳定性合金化负极的设计提供了新的思路，通过表面改性和纳米化技术，Si合金负极的结构稳定性和容量保持率都已经有了很大的提升。





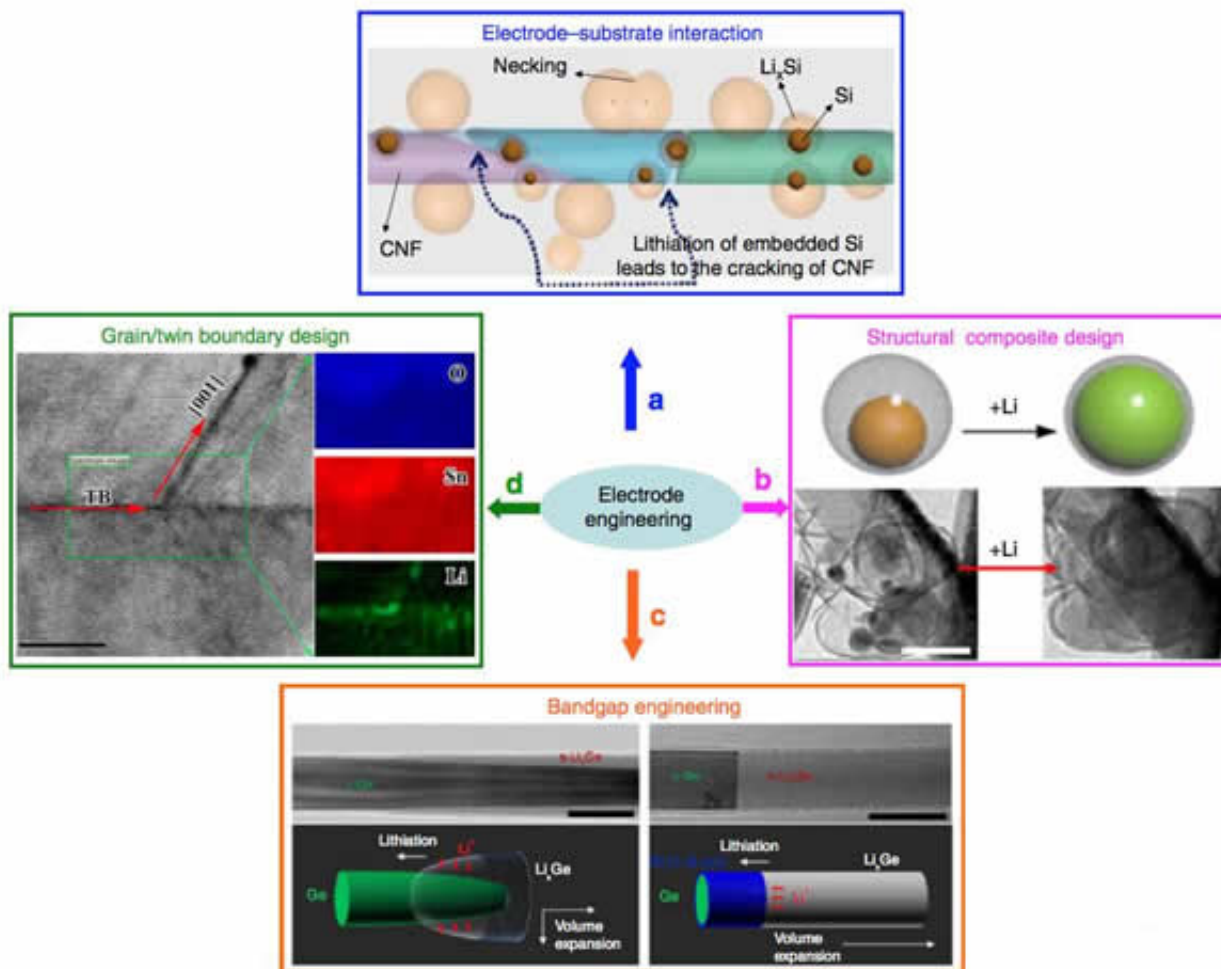
过渡金属氧化物、硫化物材料MX（如MoS<sub>2</sub>等）也是近年来新兴的高容量负极材料，但是由于嵌锂反应生成的LiX具有很高的反应活性，会导致多相反应，从而会引起库伦效率低和极化电压大、容量衰减快等问题，阻碍了其广泛应用。原位透射电镜对MX材料的嵌锂机理研究显示，在嵌锂过程中，会形成过渡金属元素M的纳米颗粒，但是在逆反应的过程中，M纳米颗粒往往不能氧化到初始的价态，这也造成了MX材料的首次库伦效率很低。同时在反复的嵌锂和脱锂的过程中，会导致材料产生碎片，从而造成材料的容量持续衰减。





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 $\text{e}^-/\text{Li}^+$ 扩散提供了更好的扩散通道。



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 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) 为例，利用高温原位透射电镜技术发现当加热到 $450^\circ\text{C}$ 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-nengyuan.com/tech/114080.html>