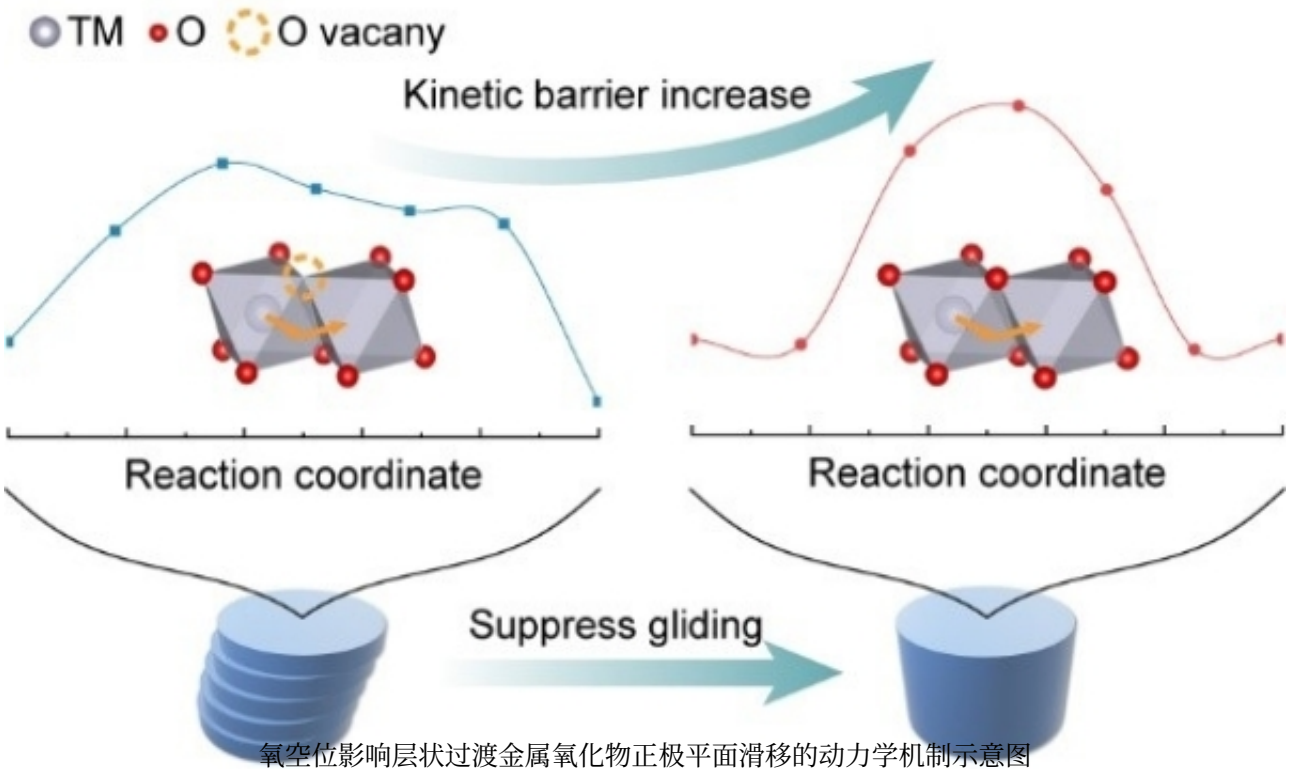
化学所等在单晶高镍正极材料机械化学失效研究方面取得进展

实现“双碳”目标的时代背景下迫切需要发展高效电能存储技术，锂离子电池作为最先进的电化学能源储存器件之一，在便携式电子设备及电动汽车等领域得到广泛应用。其中高镍正极材料由于具有高容量和低成本的特点，是最有前景的高比能锂离子电池正极材料之一。然而高镍正极材料严重的界面副反应与充放电过程的体积形变导致容量衰减快、安全性差与机械失效等问题，严重限制了其大规模商业应用。纳米晶粒长大成微米级单晶颗粒，不仅能够降低材料比表面积、减少界面副反应提高安全性，而且还能消除多晶二次球颗粒晶间裂缝问题，使高镍正极材料的安全性得到提高。

中国科学院化学研究所分子纳米结构与纳米技术院重点实验室万立骏/郭玉国课题组近年来在单晶高镍正极材料研究中不断取得突破。针对单晶高镍正极材料动力学缓慢问题，系统研究了单晶高镍正极材料Li+扩散机制，提出了高价态过渡金属离子表面梯度掺杂以提高Li+扩散动力学方法（Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 26535）。针对高镍正极严重界面副反应问题，建立了界面化学反应以实现均匀浸润的表面包覆方法，开发了多种单晶正极材料界面稳定化技术，如利用磷钼酸与表面残锂发生反应，在单晶颗粒表面构筑了Li4MoO5离子导体包覆层（Nano Energy. 2021, 87, 106172）；利用Al(NO3)3、(NH4)2HPO4和表面残留锂反应，构筑Li3PO4-AlPO4双功能复合包覆层方法（Nano Energy. 2022, 94, 106901）。针对传统液相界面改性工艺流程长、复杂且成本高的问题，提出气相界面处理方法，成功在高镍正极材料表面构筑了厚度可控的致密无定形Li2CO3纳米包覆层，并发现电化学循环过程中Li2CO3与电解液反应原位转化成稳定的无机富氟正极/电解质界面相，显著提高了材料的电化学性能（Adv. Mater. 2022, 34, 2108947）。

除上述问题以外，由于高镍正极所属的层状过渡金属氧化物正极的晶体结构特点，机械化学失效（滑移、裂缝和扭折）成为其商业应用面临的另一重要科学问题。近日，该课题组与中科院物理研究所肖东东等合作在高镍单晶正极的机械化学行为研究方面取得进展。通过对高镍单晶正极在充放电过程中的滑移现象进行深入研究，研究人员在原子尺度上揭示了滑移的不同表现形式和过渡金属离子层内迁移的运动过程。基于实验与理论计算，研究提出了减少氧空位以提高位错运动势垒，进而抑制材料层间滑移和裂缝的改性方法。低氧空位单晶高镍正极材料表现出更优异的电化学性能，实验验证了该方法的可行性，为设计构筑高性能单晶高镍正极材料提供了有益参考。相关研究成果近期发表在J. Am. Chem. Soc.上。



氧空位影响层状过渡金属氧化物正极平面滑移的动力学机制示意图

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/186891.html