

# 锂离子电池电极材料原子尺度结构表征\*

肖东东 谷林<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理实验室 北京 100190)

2014-06-25 收到

<sup>†</sup> email: Lgu@aphy.iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20140806

## Uncovering the atomic-scale structure of electrode materials for lithium ion batteries

XIAO Dong-Dong GU Lin<sup>†</sup>

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**摘要** 材料显微结构与性能之间的关联是材料科学领域的基本问题。球差校正透射电子显微镜的成功问世为表征材料原子尺度精细结构、揭示材料结构和性能的关系提供了重要机遇。文章主要从作者自身的研究工作出发,综述了原子分辨球差校正扫描透射成像技术在研究锂离子电池电极材料不同电化学状态下的表/界面结构及其反应机理方面的应用,探讨了电极材料原子尺度结构与性能之间的内在联系。

**关键词** 扫描透射电子显微术, 电极材料, 原子结构, 电化学反应机理

**Abstract** The correlation between microstructure and properties is a fundamental issue in material science. The success of aberration-corrected transmission electron microscopy has provided an unprecedented opportunity to characterize the atomic-scale structure of materials and to elucidate the relationship between microstructure and performance. In this paper, we review the recent progress in investigations of the surface and/or interface structure of electrode materials after electrochemical cycling and their reaction mechanisms through atomic-resolved spherical aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. The inherent correlation between the atomic-scale structure of electrode materials and their performance is also discussed.

**Keywords** scanning transmission electron microscopy, electrode materials, atomic-scale structure, electrochemical reaction mechanism

## 1 引言

电极材料是决定锂离子电池性能(如能量密度、循环寿命和安全性)的关键因素。进一步提高电池的性能,以满足日益增长的社会需求,需要对电极材料反应机理和性能演化规律有深刻的认识<sup>[1,2]</sup>。锂离子电池的充放电过程伴随着锂离子在

正负极之间往返穿梭。锂离子的嵌入和脱出往往引起电极材料原子结构的显著变化,表征不同脱/嵌锂状态下材料的原子尺度结构,不仅有助于深入理解材料的储锂机制,正确而又清晰地认识结构与性能的关联,同时又能为优化材料的组分与结构以提高其电化学性能提供重要参考。

工欲善其事必先利其器,揭示不同电化学状态下电极材料的原子尺度结构需要先进的表征手段。普通的衍射和光谱技术,如X射线衍射(XRD)、

\* 国家自然科学基金(批准号: 11174334)、中国科学院百人计划资助项目

中子衍射(ND)、X射线吸收光谱(XAS)等虽能给出材料中的原子占位、组成元素的价态和周围化学环境,但受限于空间分辨率的不足,这些方法所获得的信息只能反应材料整体的结构特征<sup>[3-5]</sup>。而对于电极材料而言,局部结构(如表面、界面)往往是影响材料电化学性能的重要因素<sup>[6-8]</sup>。因此,解析局部原子结构对认识电极材料性能变化规律和指导材料改性具有重要意义。高分辨透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)是分析材料微结构特征的重要手段。球差校正透射电镜的成功问世进一步提升了对于物质的空间分辨水平,实现了亚埃尺度下的物质结构分析<sup>[9, 10]</sup>。这不仅是电子显微学发展的里程碑,同时也为材料结构研究带来了重大机遇。尽管如此,球差校正透射电镜在表征锂离子电池电极材料原子结构方面仍面临着一个重要的技术难题,即如何在原子尺度直接观测电极材料中对散射电子能力较弱、但扮演重要角色的轻元素,如Li和O。负球差成像技术<sup>[11]</sup>和欠焦系列波函数重构方法<sup>[12]</sup>虽能成功地观察到复杂氧化物中的O和Li原子,但是前者对样品厚度要求高(小于10 nm),而后者需要复杂的图像处理,难以成为观察轻元素的常用手段。高角环形暗场扫描透射电子显微方法(high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)能够在较大的样品厚度范围内获得可直观解释的高分辨像<sup>[13]</sup>,但是图像的衬度强烈依赖于原子序数 $Z$ (与 $Z$ 的1.7次方成正比<sup>[14]</sup>),无法用于直接观察轻元素。球差校正环形明场扫描透射电子显微成像技术(annular bright field STEM imaging, ABF-STEM)的出现,为解决轻元素难以在原子尺度上直接观察的难题提供了一条全新的途径<sup>[15]</sup>。通过环形探头收集明场区域内特定角度范围内的电子成像,ABF-STEM成像技术不仅可以得到可直接解释的高分辨像,同时图像的衬度仅与原子序数 $Z$ 的1/3次方成比例,这就大大地降低了原子序数对图像衬度的影响,可同时确定轻重元素的空间位置<sup>[16]</sup>。借助这一方法,目前已成功地实现了对轻元素O, N, C, B, Li, 甚至H的直接成像<sup>[16-19]</sup>。

由于在轻元素成像方面的优势, ABF-STEM技术已成为表征锂离子电池电极材料原子结构的重要手段,为深入理解材料的电化学反应机理、结构-性能关系提供了重要信息。文章结合本课题组的研究工作,综述了球差校正扫描透射电子显微方法(HAADF和ABF成像技术)在研究锂离子电池几种关键电极材料的原子尺度表/界面结构和反应机制方面的工作进展,并讨论了未来探索电极材料原子尺度结构与性能关系所面临的问题和挑战。

## 2 Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>中的“二阶(staging II)”结构

橄榄石结构的LiFePO<sub>4</sub>作为锂离子电池正极材料,最早是由Goodenough课题组于1997年提出来的<sup>[20]</sup>。因原材料丰富,安全性能高,循环寿命长,倍率性能好等优点, LiFePO<sub>4</sub>已发展成为一种重要的正极材料,并开始用于电动汽车。尽管如此, LiFePO<sub>4</sub>的基础研究仍存在一些基本的科学问题有待解决,其中最重要的是LiFePO<sub>4</sub>的脱/嵌锂机制。早期的研究发现, LiFePO<sub>4</sub>的充放电曲线呈现出一个非常明显的电位平台,由此提出LiFePO<sub>4</sub>脱/嵌锂过程中发生了两相分离反应:  $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ 。为了描述该两相反应的微观机制,提出了多种脱/嵌锂模型,如核-壳(core-shell)模型<sup>[20]</sup>、马赛克(mosaic)模型<sup>[21]</sup>、新核-壳(new core-shell)模型<sup>[22]</sup>、多米诺(domino-cascade)模型<sup>[23]</sup>。尽管这些模型对新相成核与生长的描述存在差异,但都面临一个共同的问题即如何描述两相界面结构。Chen等<sup>[24]</sup>利用传统的HR-TEM研究发现LiFePO<sub>4</sub>和FePO<sub>4</sub>之间在 $a$ - $c$ 平面内存在无序的界面区域。Laffont等<sup>[22]</sup>通过电子能量损失谱(EELS)分析认为纳米尺度的界面区域是由LiFePO<sub>4</sub>和FePO<sub>4</sub>两相组成,而不是固溶体。谷林等<sup>[18]</sup>利用ABF成像技术,首次在部分脱锂的LiFePO<sub>4</sub>中观测到了锂离子隔行脱出的现象(如图1所示,由于ABF像表现出“吸收型衬度”,图中的暗点代表原子位置),形成类似于石墨插层化合物中出现的单相“二阶(staging-II)”结构,与之

前提出的各类两相反应模型相悖。单相结构的存在也被随后的理论计算与实验观察所证实<sup>[25-27]</sup>，这也从另一个角度解释了低电子和离子电导的LiFePO<sub>4</sub>可以实现快速充放电的原因。

此后的研究进一步发现，“阶”结构主要存在于LiFePO<sub>4</sub>和FePO<sub>4</sub>两相之间<sup>[28]</sup>(如图2所示)，形成LiFePO<sub>4</sub>/“阶”界面相/FePO<sub>4</sub>共存结构。并且“阶”结构界面存在明显的尺寸效应<sup>[28, 29]</sup>：

当颗粒尺寸由100 nm减少至70 nm时，界面区域的大小由2 nm增加到15 nm。而且在Li位的掺杂不会对“阶”结构的出现产生明显的影响，表明两相界面处的“阶结构”是本征的亚稳相或中间相<sup>[29]</sup>。它的存在不仅可以“缓冲”LiFePO<sub>4</sub>脱锂形成FePO<sub>4</sub>所引起的体积形变(约6%)，同时也可能成为电子或锂离子运输的通道，这对于理解LiFePO<sub>4</sub>反应机制和相边界迁移动力学有重要意义。为了阐明LiFePO<sub>4</sub>脱锂时“阶”结构出现的内在机理，孙洋等<sup>[30]</sup>通过密度泛函理论计算研究了“阶”结构的形成机制，结果表明，两相分离反应在热力学上是有利的，而Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>氧化

还原电对与Li<sup>+</sup>相互作用，使得Li<sup>+</sup>只能隔行脱出，这时形成的“阶”结构在动力学上处于优势地位。热力学与动力学影响因素的相互竞争导致LiFePO<sub>4</sub>在脱锂过程中出现LiFePO<sub>4</sub>/“阶”界面相/FePO<sub>4</sub>三相共存结构，比较满意地解释了实验现象。

### 3 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>中的相界面结构

尖晶石结构的Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>是一种长寿命、高功率型锂离子电池负极材料，在规模储能和电动汽车领域展现出广阔的应用前景。Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>优异的

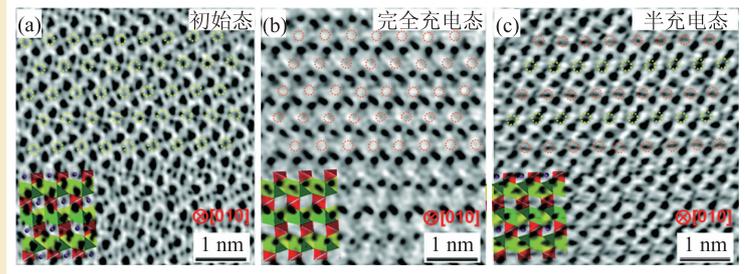


图1 不同充电状态下LiFePO<sub>4</sub>沿[010]方向的ABF像 (a)初始状态；(b)完全充电状态；(c)半充电状态。图中黄色圈和橘色圈分别表示锂占据和脱出的位置<sup>[18]</sup>

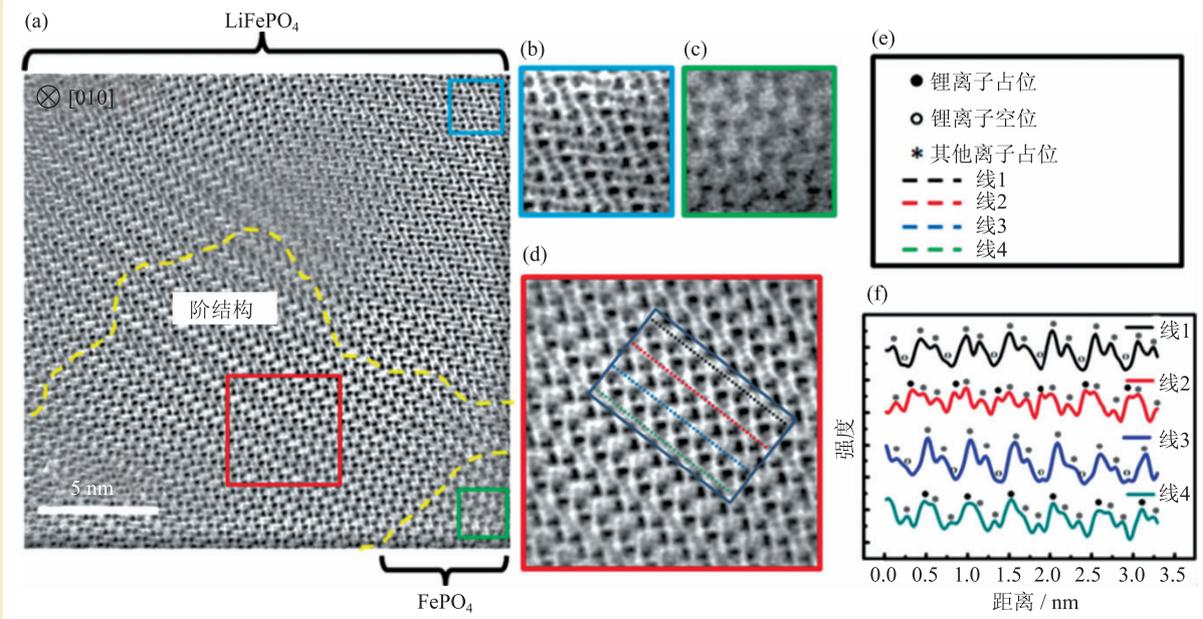


图2 (a)部分脱锂的LiFePO<sub>4</sub>沿[010]方向的ABF像，“阶”结构区域由黄色虚线标示；(b—d)分别是LiFePO<sub>4</sub>、FePO<sub>4</sub>、界面“阶”结构的放大图像。(e—f)对应区域ABF像的衬度曲线<sup>[28]</sup>

性能一方面是源于它具有比商用石墨负极材料更高的嵌锂电位，可以有效地避免表面固体电解质界面膜(solid-electrolyte interface, SEI)的形成<sup>[31]</sup>；

另一方面是由于其“零应变(zero-strain)”反应特性(即嵌/脱锂过程中晶格常数基本保持不变)<sup>[32]</sup>，具有非常好的循环性能。与LiFePO<sub>4</sub>类似，

Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>充放电曲线也表现出一个非常平坦的电压平台，表明锂离子在Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>晶格中脱嵌是一个典型的两相反应<sup>[32]</sup>： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。虽然对于该两相反应已有诸多报道，但是对于Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>嵌/脱锂过程中涉及到的原子尺度结构变化，特别是两相界面结构，仍缺乏直观的了解。借助ABF成像技术，卢侠等<sup>[33]</sup>首次在原子尺度上，直接观察到了部分锂化的纳米颗粒中Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>与Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的两相共存结构(如图3所示)，进一步证实了Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>两相反应机制。由于其零应变反应特性，Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(区域1)和Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(区域2)两相之间形成原子尺度晶格界面，如图3(a)和(d)中黄色曲线所示。但在界面处Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>中的锂离子会偏离16c平衡位置(图3(d)中黑点所示)，倾向于邻近的O原子(图3(e))。至此，结合ABF技术和第一性原理计算，就可以清晰地揭示两相界面精细原子结构。同时，两相的相对分布并不是如核-壳模型所描述的Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>完全包裹Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub><sup>[34]</sup>，而是Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>在颗粒表面局部区域向内部延伸，表明锂离子扩散倾向于浓度梯度驱使的无序方向运动。此外，从图3(a)中可以发现，颗粒表面存在一层与体相不一样的结构(如绿色平行线所标示)。虽然目前仍不清楚它的具体原子结构，但它也许是导致Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>在实际应用过程中胀气

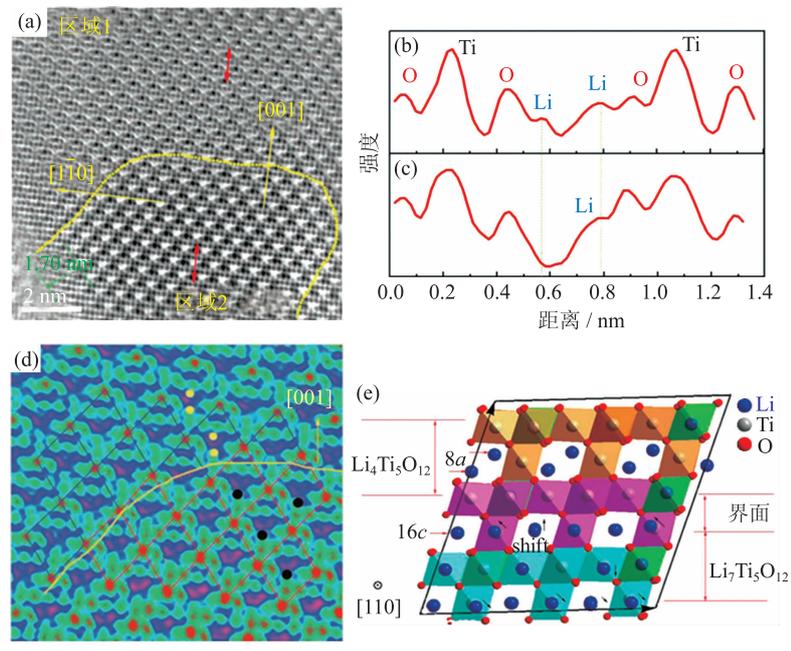


图3 (a)Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>两相共存区沿[110]方向的ABF像(其中黄色线表示两相界面，绿色平行线标示了不同于体相的表层结构)；(b)和(c)分别对应于Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>与Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的衬度曲线；(d)放大的两相界面结构ABF像；(e)第一性原理计算得到的Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>两相界面结构示意图(黑色箭头表示原子偏离(shift)平衡位置方向，图中16c和8a中的a和c表示空间群中等效的Wyckoff位置，16和8表示等效数目)<sup>[33]</sup>

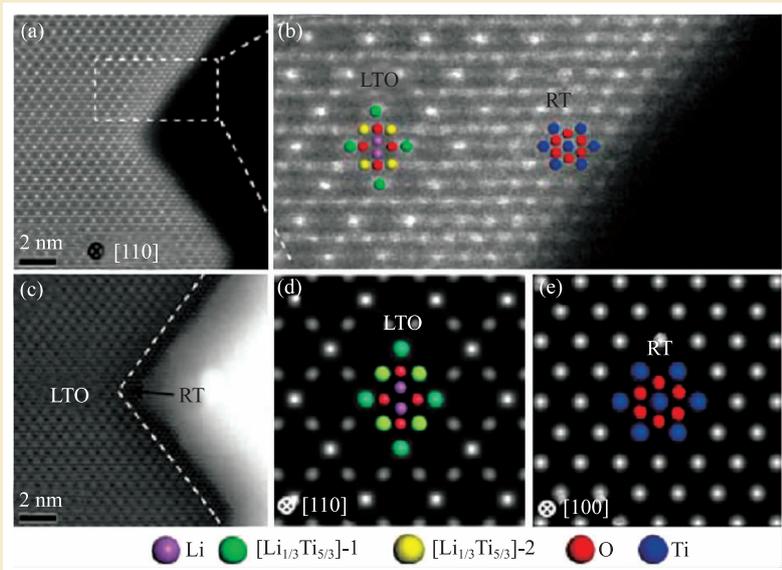


图4 金红石TiO<sub>2</sub>包覆的Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>纳米片的原子结构。(a)，(b)为沿[110]方向的HAADF像；(c)为与(a)图对应的ABF像；(d)，(e)分别为Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>和TiO<sub>2</sub>模拟的HAADF像<sup>[36]</sup>

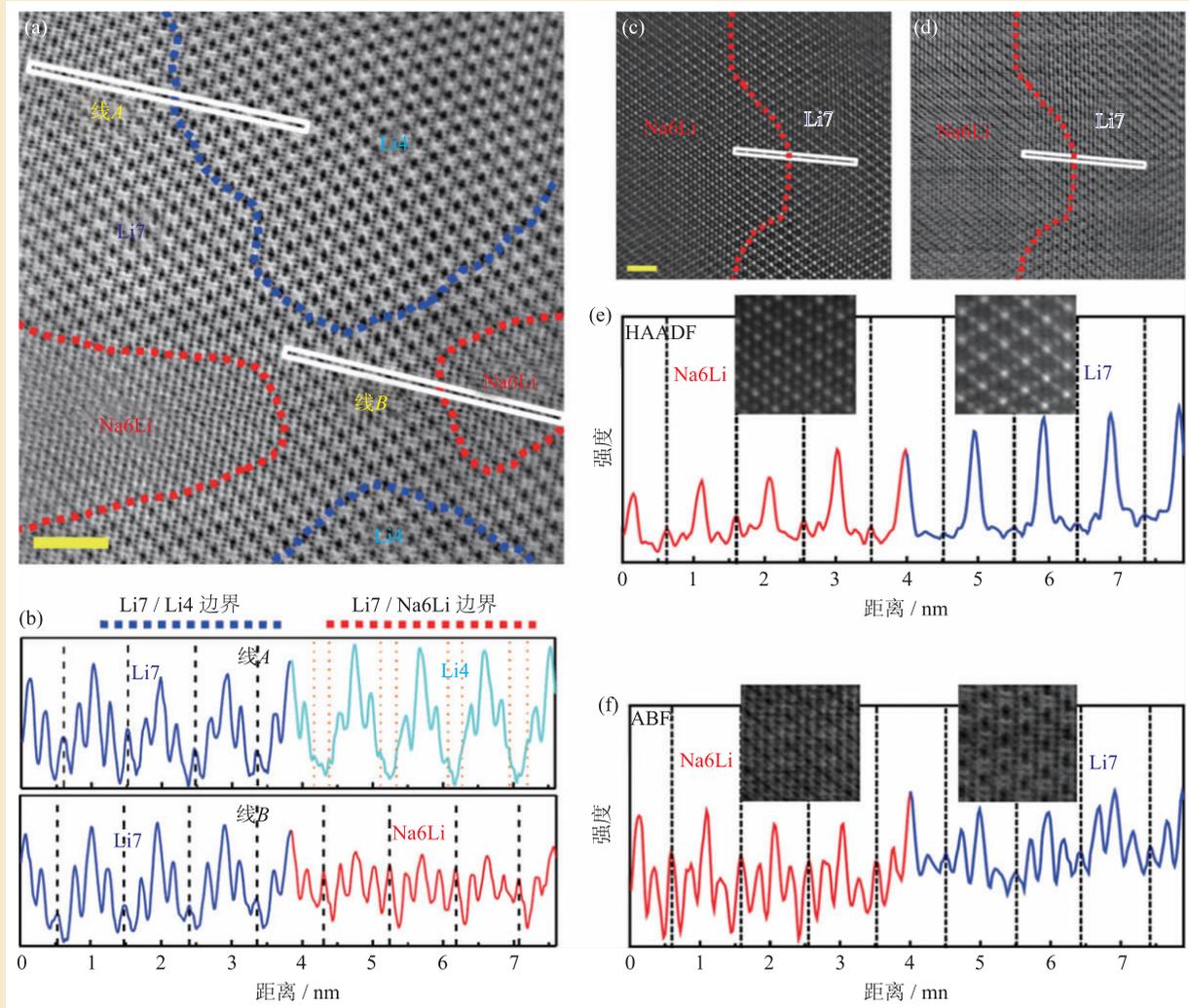


图5 (a)部分嵌钠的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 沿 $[110]$ 方向的ABF像及其对应的衬度曲线(b); 完全嵌钠的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 沿 $[110]$ 晶向的HAADF像(c)和ABF像(d)及其分别对应的衬度曲线(e), (f), 图中 $\text{Li}_4$ 、 $\text{Li}_7$ 、 $\text{Na}_6\text{Li}$ 分别表示 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_6\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 相<sup>[38]</sup>

的原因<sup>[35]</sup>。利用表面修饰的概念，王永庆等<sup>[36]</sup>合成了金红石 $\text{TiO}_2$ 包覆的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片，发现表层的 $\text{TiO}_2$ 沿 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}[001]$ 方向外延生长(如图4所示，在HAADF像中，亮点代表原子位置)。电化学测试表明，金红石 $\text{TiO}_2$ 表面包覆的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表现出更加优异的动力学特性，说明表面结构的控制可以有效地改善电极材料的电化学性能，这也为解决 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 胀气问题提供一条思路。

作为零应变的储锂负极材料， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 不仅在锂离子电池领域表现出巨大的应用潜力，同时也是一种潜在的室温钠离子电池用的负极材料<sup>[37]</sup>。在嵌钠的过程中， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 不仅可以保持稳定的尖晶石结构，而且表现出全新的三相嵌钠机制：

$2\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 6\text{Na} \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12} + \text{Na}_6\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ <sup>[37]</sup>。借助ABF技术，孙洋等<sup>[38]</sup>直接观察了不同嵌钠状态下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的原子结构(图5所示)，发现在部分嵌钠的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中形成三相共存结构(如图5(a), (b)所示)，分别形成 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 界面、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Na}_6\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 界面，而且 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{Na}_6\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 并不直接相连。这也是首次从原子尺度上证实了该三相反应机制，这不仅有助于进一步理解锂离子和钠离子在尖晶石相中的嵌入机制，而且也研究相界面结构形成的普适规律和界面推移提供了重要线索。由于 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶格失配非常小(约0.1%)，两者之间形成原子尺度的共格界面。虽然 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{Na}_6\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 之间存在约12.5%的体

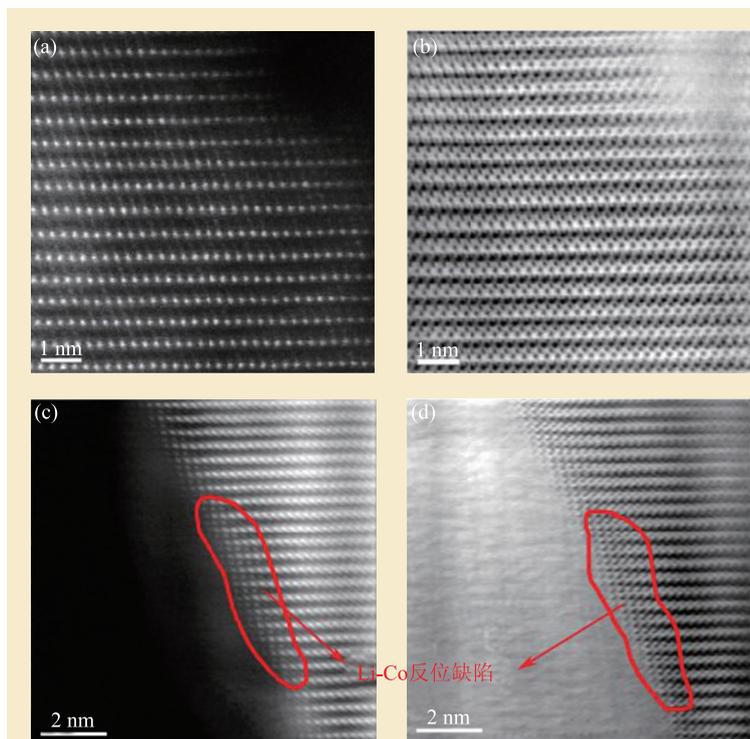


图6 LiCoO<sub>2</sub>纳米颗粒充放电前后沿[010]方向的HAADF像和ABF像。(a)和(b)为初始状态；(c)和(d)为第一次放电至3.0 V<sup>[42]</sup>。

位缺陷(Li-Co antisites defect), 引起表面Li层的衬度相比于体相明显增加(如图6所示), 材料的表面结构也从原来的层状结构转变成盐岩结构(与层状结构具有相同的氧原子堆垛方式, 但是金属原子占位不一样)。表面Co原子占据Li层中的八面体位置会导致表面层间距与体相存在差异, 阻碍锂离子在Li层的迁移, 从而影响材料的倍率性能。除LiCoO<sub>2</sub>之外, 随后的研究发现, 其他重要的层状正极材料(如LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub><sup>[40]</sup>, LiNi<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub><sup>[41]</sup>, LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub><sup>[43]</sup>, Li(Li<sub>y</sub>Ni<sub>1-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-2x</sub>)O<sub>2</sub><sup>[7, 39]</sup>)均存在由于过渡金属离子迁移所导致的表面结构相变, 尤其是在较高的充电截止电压(>4.3 V)条件下。这也表明, 表面结构相变可能是层状材料的一个共同特性, 但是具体的相变动力学以及影响因素还有待系统的研究。由相变导致的表面结构退化不

仅会增加第一次充放电后的不可逆容量, 同时也会降低材料的倍率性能和循环性能, 甚至引起电压衰退现象<sup>[44]</sup>。

积膨胀, 但仍能形成锐利的两相界面(如图5(c), (d)所示)。其原因可能是: (1)样品尺寸小(约50 nm), 可以产生明显的应力弛豫效应; (2)含钠相能够容纳大的点阵应变, 但具体的应变容纳机制仍有待进一步研究。

#### 4 表面结构相变

除了层状结构的正极材料之外, 另一类值得关注的正极材料是具有尖晶石结构的LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。由于其具有低成本、高功率密度、高安全性能和环境友好等特点, 已成功地应用于电动汽车<sup>[45]</sup>。尽管如此, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在电化学循环或长时间存储过程中存在严重的容量衰退现象, 限制了它的使用寿命<sup>[45]</sup>。目前普遍认为, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面Mn的溶解是导致容量衰退的主要原因, 但是对于Mn溶解机理<sup>[46, 47]</sup>, 以及为什么Mn的溶解速率会随LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>电极中锂含量的减少而增加等问题仍有待深入研究<sup>[48, 49]</sup>。由于Mn的溶解是一个与材料表面密切相关的现象, 因此研究充放电过程中LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面结构的变化是深入理解这一现象的关键。唐代春等<sup>[50]</sup>利用球差校正HAADF技术研究了不同电化学状态下LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的表面结构, 首次在原子上观察到LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>充放电时的表面结构相变(如图7所示)。在脱锂的LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表

电极材料的电化学性能不仅取决于材料的体相性质, 同时也强烈地依赖于材料的表面特性。在锂离子电池充放电过程中, 电极表面与电解液之间存在不同程度的相互作用, 材料表面结构的变化会直接影响电池的倍率性能(即不同充放电速率下电池的性能)、循环性能和安全性<sup>[39-41]</sup>。因此, 研究充放电过程中材料表面原子结构的变化将有助于从更深层次上理解材料的性能演化规律, 同时也可以为材料表面改性提供重要参考。最近, 卢侠等<sup>[42]</sup>利用球差校正STEM方法研究发现, LiCoO<sub>2</sub>纳米颗粒经过第一次充放电后, 表面Co原子从过渡金属层迁移至Li层, 形成Li-Co反

不仅会增加第一次充放电后的不可逆容量, 同时也会降低材料的倍率性能和循环性能, 甚至引起电压衰退现象<sup>[44]</sup>。

除了层状结构的正极材料之外, 另一类值得关注的正极材料是具有尖晶石结构的LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。由于其具有低成本、高功率密度、高安全性能和环境友好等特点, 已成功地应用于电动汽车<sup>[45]</sup>。尽管如此, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在电化学循环或长时间存储过程中存在严重的容量衰退现象, 限制了它的使用寿命<sup>[45]</sup>。目前普遍认为, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面Mn的溶解是导致容量衰退的主要原因, 但是对于Mn溶解机理<sup>[46, 47]</sup>, 以及为什么Mn的溶解速率会随LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>电极中锂含量的减少而增加等问题仍有待深入研究<sup>[48, 49]</sup>。由于Mn的溶解是一个与材料表面密切相关的现象, 因此研究充放电过程中LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面结构的变化是深入理解这一现象的关键。唐代春等<sup>[50]</sup>利用球差校正HAADF技术研究了不同电化学状态下LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的表面结构, 首次在原子上观察到LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>充放电时的表面结构相变(如图7所示)。在脱锂的LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表

面, Mn原子从16d位置迁移至原来Li所占据的8a位置, 形成 $Mn_3O_4$ 相(如图7(a)所示)。而且相变的程度依赖于充电状态, 随着充电电压升高, 表面相转变区域明显扩大(如图7(b)所示)。在随后的放电过程中, 表面 $Mn_3O_4$ 相会逐渐减少, 当放电至3.0 V时基本消失, 表面与体相表现出完全相同的结构(如图7(c)和图7(d)所示)。据此, 唐代春等<sup>[50]</sup>提出了表面 $Mn_3O_4$ 两种可能的分解路径: (1)仅 $Mn_3O_4$ 中四面体位置的 $Mn^{2+}$ 溶于电解液中, 得到与体相类似的结构; (2) $Mn_3O_4$ 完全分解, 溶于电解液中。这也说明, 处于脱锂态的 $LiMn_2O_4$ 表面发生结构相变, 形成 $Mn_3O_4$ 相是导致Mn溶解和活性材料损失的重要因素, 抑制Mn溶解的关键在于, 通过有效的表面改性手段稳定表面晶体结构。该研究结果不仅有助于从原子尺度上揭示 $LiMn_2O_4$ 表面Mn溶解机制, 同时也为理解其他正极材料(如 $LiNi_{0.3}Mn_{1.5}O_4$ 、富锂锰基固溶体)中过渡金属Mn的溶解机制提供了重要见解。

## 5 结束语和展望

球差校正透射电子显微学的发展, 为人们在亚埃尺度下研究材料原子结构与性能的关系提供了重要机遇。利用球差校正扫描透射电子显微技术, 在原子尺度直接观测锂离子电池电极材料充放电过程中表面和界面结构变化, 将我们对材料反应机理、结构与性能关联的认识推进到原子水平。但是, 锂离子电池材料研究仍存一些基本科

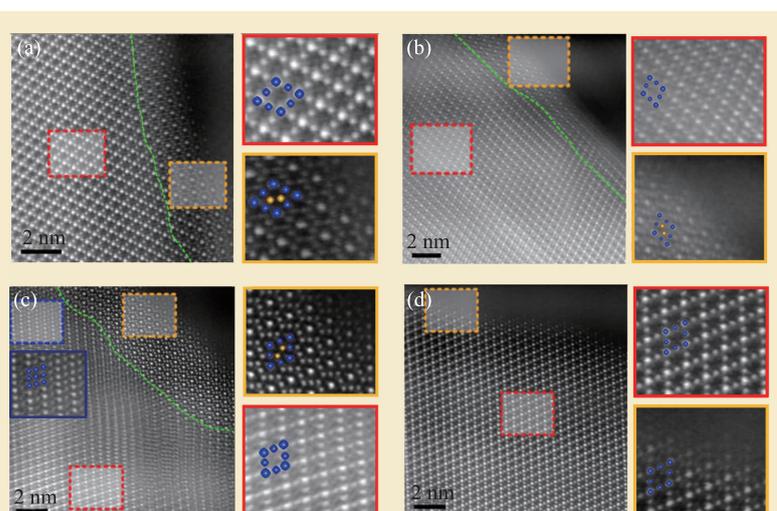


图7 不同充放电状态下 $LiMn_2O_4$ 沿[110]带轴的HAADF像 (a)充电至4.1 V; (b)充电至4.3 V; (c)放电至4.0 V; (d)放电至3.0 V。在所选择区域的放大图像中, 位于16d和8a位置的Mn原子列衬度分别用蓝色和橙色球表示, 表面相变区域与体相的边界由绿色虚线标示<sup>[50]</sup>

学问题有待解决。例如, 在过渡金属氧化物正极材料中, 人们往往更多地关注过渡金属的电子结构和原子结构的变化, 而对于氧点阵结构在电极材料中所扮演的角色缺乏深入的理解, 而这恰恰是认识一些高容量、高电压正极材料的关键(如富锂层状正极材料、尖晶石 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正极材料); 其次, 对于一个两相甚至三相电化学反应体系, 相界面是如何推移的, 与电子输运和离子输运存在何种关系; 此外, 由于电极材料通常都是在非平衡条件下工作, 充放电后的结构分析有时候未必能真实地反映材料本征的电化学过程, 需要发展高空间分辨、时间分辨的原位电子显微实验方法, 用它来研究电极材料的动力学过程(如锂离子输运、相界面迁移和表面结构的演化), 以求更加真实地揭示材料电化学反应机制。挂一漏万, 相信这些基本问题的澄清将为电极材料的优化与改性, 提高电池的性能奠定坚实的基础。

## 参考文献

- [1] Goodenough J B, Kim Y. *Chem. Mater.*, 2010, 22: 587
- [2] Thackeray M M, Wolverton C, Isaacs E D. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5: 7854
- [3] Reimers J N, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: 2091
- [4] Sharma N, Peterson V K, Elcombe M M *et al.* *J. Power Sources*, 2010, 195: 8258
- [5] Yoon W S, Grey C P, Balasubramanian M *et al.* *Chem. Mater.*, 2003, 15: 3161

- [6] Abraham D P, Twisten R D, Balasubramanian *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2002, 4: 620
- [7] Xu B, Fell C R, Chi M *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 2223
- [8] Liu X H, Wang J W, Huang S *et al.* *Nat. Nanotech.*, 2012, 7: 749
- [9] Haider M, Uhlemann S, Schwan S *et al.* *Nature*, 1998, 392: 768
- [10] Batson P E, Dellby N, Krivanek O L. *Nature*, 2002, 418: 617
- [11] Jia C L, Lentzen M, Urban K. *Science*, 2003, 299: 870
- [12] Yang S H, Croguennec L, Delmas C *et al.* *Nat. Mater.*, 2003, 2: 464
- [13] Pennycook S J, Jesson D E. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 64: 938
- [14] Hillyard S, Silcox J. *Ultramicroscopy*, 1995, 58: 6
- [15] Okunishi E, Ishikawa I, Sawada H *et al.* *Microsc. Microanal.*, 2009, 15(Suppl 2): 164
- [16] Findlay S D, Shibata N, Sawada H *et al.* *Ultramicroscopy*, 2010, 110: 903
- [17] Lin Y R, Ho C Y, Hsieh C Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104: 121909
- [18] Gu L, Zhu C B, Li H *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 4661
- [19] Ishikawa R, Okunishi E, Sawada H *et al.* *Nat. Mater.*, 2011, 10: 278
- [20] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 1188
- [21] Anderson A S, Thomas J O. *J. Power Sources*, 2001, 97, 98: 498
- [22] Laffont L, Delacout C, Gibt P *et al.* *Chem. Mater.*, 2006, 18: 5520
- [23] Delmas C, Maccario M, Croguennec L *et al.* *Nat. Mater.*, 2008, 7: 665
- [24] Chen G Y, Song X Y, Richardson T J. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, 9: A295
- [25] Malik R, Zhou F, Ceder G. *Nat. Mater.*, 2011, 10: 587
- [26] Liu X S, Liu J, Qiao R M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 13708
- [27] Orikasa Y, Maeda T, Koyama Y *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135: 5497
- [28] Zhu C B, Gu L, Suo L M *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24: 312
- [29] Suo L M, Han W Z, Lu X *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14: 5363
- [30] Sun Y, Lu X, Xiao R J *et al.* *Chem. Mater.*, 2012, 24: 4693
- [31] Aricò A S, Bruce P, Scrosati B *et al.* *Nat. Mater.*, 2005, 4: 366
- [32] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 1431
- [33] Lu X, Zhao L, He X Q *et al.* *Adv. Mater.*, 2012, 24: 3233
- [34] Lu W, Belharouak I, Liu J *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154: A114
- [35] He Y B, Li B H, Liu M *et al.* *Sci. Rep.*, 2012, 913: 1
- [36] Wang Y Q, Gu L, Guo Y G *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 7874
- [37] Zhao L, Pan H L, Hu Y S *et al.* *Chin. Phys. B*, 2012, 21: 028201
- [38] Sun Y, Zhao L, Pan H L *et al.* *Nat. Commun.*, 2013, 4: 1870
- [39] Zheng J M, Gu M, Xiao J *et al.* *NanoLett.*, 2013, 13: 3824
- [40] Jung S K, Gwon H, Hong J *et al.* *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4: 1300787
- [41] Lin F, Markus I M, Nordlund D *et al.* *Nat. Commun.*, 2014, 5: 3529
- [42] Lu X, Sun Y, Jian Z L *et al.* *NanoLett.*, 2012, 12: 6192
- [43] Zheng S J, Huang R, Makimura Y *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158: A357
- [44] Bettge M, Li Y, Gallagher K *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160: A2046
- [45] Park O K, Cho Y, Lee S *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 1621
- [46] Hunter J C. *J. Solid State Chem.*, 1981, 39: 142
- [47] Jang D H, Shin Y J, Oh S M. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 2204
- [48] Wang L F, Fang B J, Chen J S. *J. Power Source*, 2005, 150: 1
- [49] Chen J S, Wang L F, Fang B J *et al.* *J. Power Source*, 2006, 157: 515
- [50] Tang D C, Sun Y, Yang Z Z *et al.* *Chem. Mater.*, 2014, 26: 3535

#### 读者和编者

## 《物理》有奖征集封面素材

均有稿酬及全年《物理》杂志相送。

请将封面素材以附件形式发至: [physics@iphy.ac.cn](mailto:physics@iphy.ac.cn); 联系电话: 010-82649470; 82649029

期待您的参与!

为充分体现物理科学的独特之美,本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投寄与物理学相关的封面素材。封面素材要求图片清晰,色泽饱满,富有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。被选用的封面素材提供者,

《物理》编辑部