

科研动态

- > 上海硅酸盐所在超高介微波...
- > 上海硅酸盐所提出快充负极...
- > 上海硅酸盐所等在功能陶瓷...
- > 上海硅酸盐所大尺寸阻燃“...
- > 上海硅酸盐所等发现铁电材...
- > 上海硅酸盐所组织召开国家...
- > 上海硅酸盐所在铅基高温压...
- > 上海硅酸盐所在多功能自组...
- > 英国伦敦大学学院唐军旺教...
- > 上海硅酸盐所在高熵超高温...
- > 上海硅酸盐所在Science发...
- > 上海硅酸盐所研制的多项关...
- > 上海硅酸盐所在二维纳米材...
- > 上海硅酸盐所在超快钠存储...
- > 上海硅酸盐所等在过渡金属...

现在位置: 首页 > 新闻动态 > 科研动态

上海硅酸盐所提出高镍三元正极颗粒重构的液相爆破策略

发布时间: 2022-10-18 17:27 | 【小中大】 【打印】 【关闭】

为提高锂离子电池的能量密度,高镍三元正极材料(如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, NMC811)由于其理论比容量高(>250 mAh/g)和低钴含量的成本优势而受到广泛关注。然而,商业上的高镍材料多表现为颗粒团聚的球状二次颗粒形貌,在深度充放电过程中,由晶格畸变产生的应力将导致多晶NMC正极颗粒内部形成微裂纹,进而造成二次团聚颗粒结构的破碎、坍塌等问题,这会损害颗粒间界面电学接触,造成活性物质从电极脱落,从而导致电池阻抗和极化的增大以及容量的损失。微裂纹蔓延导致的结构破损也可能增大正极比表面积,进一步加剧界面副反应,形成钝化层,阻碍锂离子界面迁移的动力学性能。

针对高镍三元材料的微裂纹问题,中国科学院上海硅酸盐研究所李驰麟研究员团队提出了一种基于“液体炸药渗透-爆破”的预粉化策略,实现了NMC811二次颗粒体系向一次颗粒体系的转变。这一颗粒重构过程通过六氯环三磷腈($\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$, PNCL)的“熔化-渗透-气化”机制辅助实现,PNCL的界面残留和包覆进一步削弱了一次颗粒之间的结合力,有利于电解液引起的界面副反应的抑制。NMC811一次颗粒体系的构建可避免团聚颗粒体系所面临的微裂纹蔓延问题,且可实现高分散的活性颗粒与导电/粘结组分的更均匀充分接触,优化整体电极网络在长期循环中的电学接触。相关成果以“Pre-pulverizing Ni-Rich Layered Oxide Cathodes via “Liquid Explosive” Infiltration toward Highly Endurable 4.5 V Lithium Batteries”为题发表于国际能源/材料类期刊Energy Storage Materials 50 (2022) 819–828上。

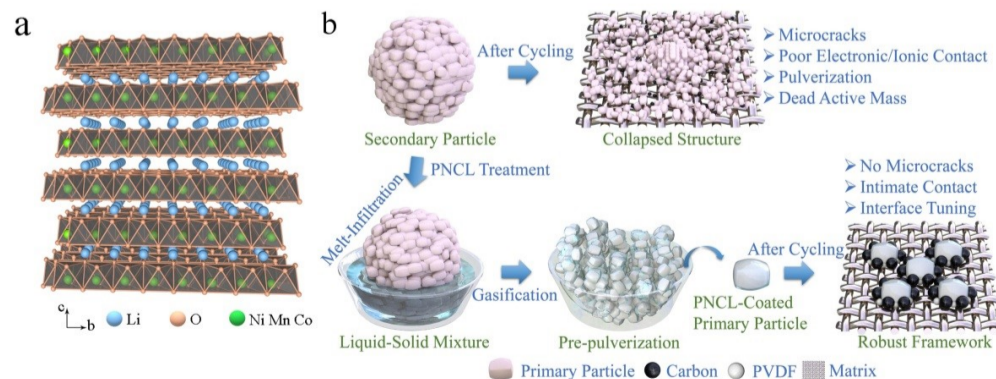
NMC811的球状二次颗粒体系具有均匀的孔隙,有利于低熔点($\sim 115^\circ\text{C}$)PNCL液体炸药的熔融渗透。在 120°C ,熔化的PNCL沿孔隙从表面渗透到NMC811二次颗粒内部,当热处理温度高于PNCL的沸点(127°C)时,气化的PNCL分子在外溢过程中将团聚的二次颗粒“爆破”分解成分散的一次颗粒。

PNCL的另一重要作用是对一次颗粒进行界面修饰,抑制界面副反应的发生。残留PNCL能够释放N、Cl和P等有益元素,它们被植入到正极-电解质界面(CEI),可锂化成 Li_3N 、 LiCl 和 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 等锂离子导体组分,增强CEI的稳定性和锂离子透过能力。在高截止电压(4.5 V)条件下,改性的NMC811基锂电池表现出超长的循环寿命(在1 C下至少1100次循环)和极小的容量衰减率(每次循环0.043%),这一耐用的离散颗粒型电极网络有利于高载量软包电池的实现。为解决三元材料的微裂纹问题,目前的方法多聚焦于单晶颗粒体系的定向合成,而改工作提出的“液相爆破”策略可直接对商业原材料进行处理,无需高温步骤,更为简便且可规模化操作,这一自上而下(top-down)的方法为高镍三元正极单颗粒化提供了新的思路。

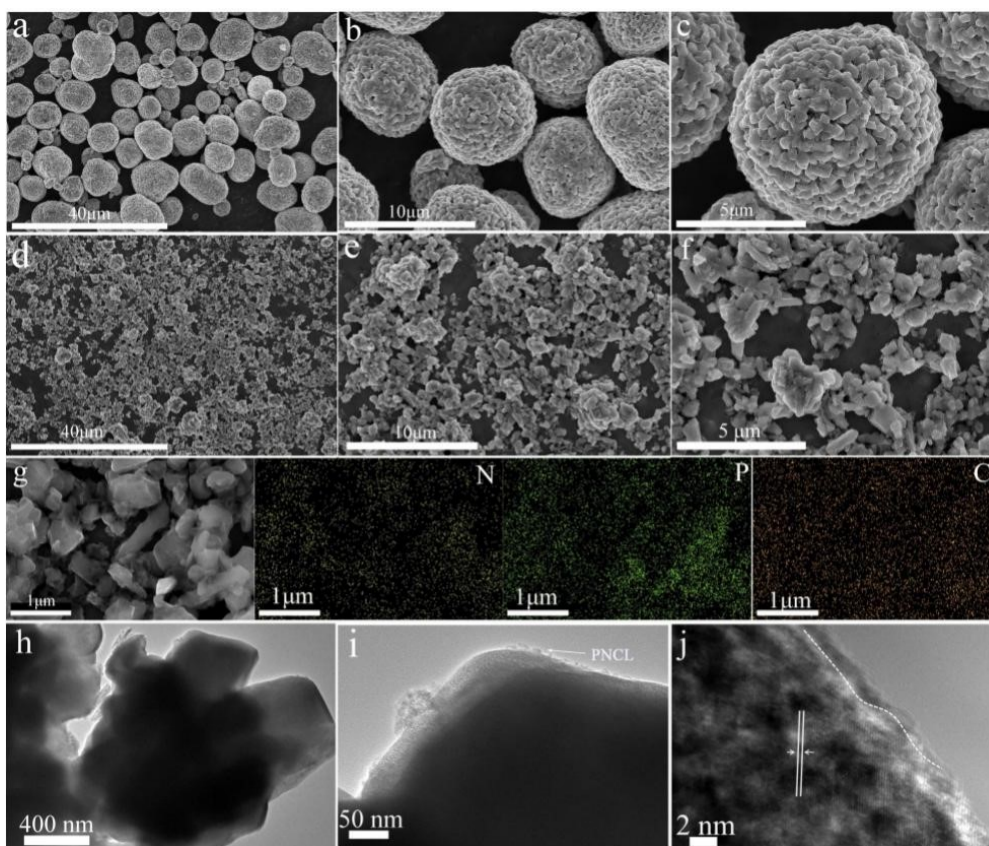
论文第一作者是上海硅酸盐所博士研究生杨启凡,相关研究得到了国家自然科学基金委和上海市科委等项目的资助和支持。

论文链接:

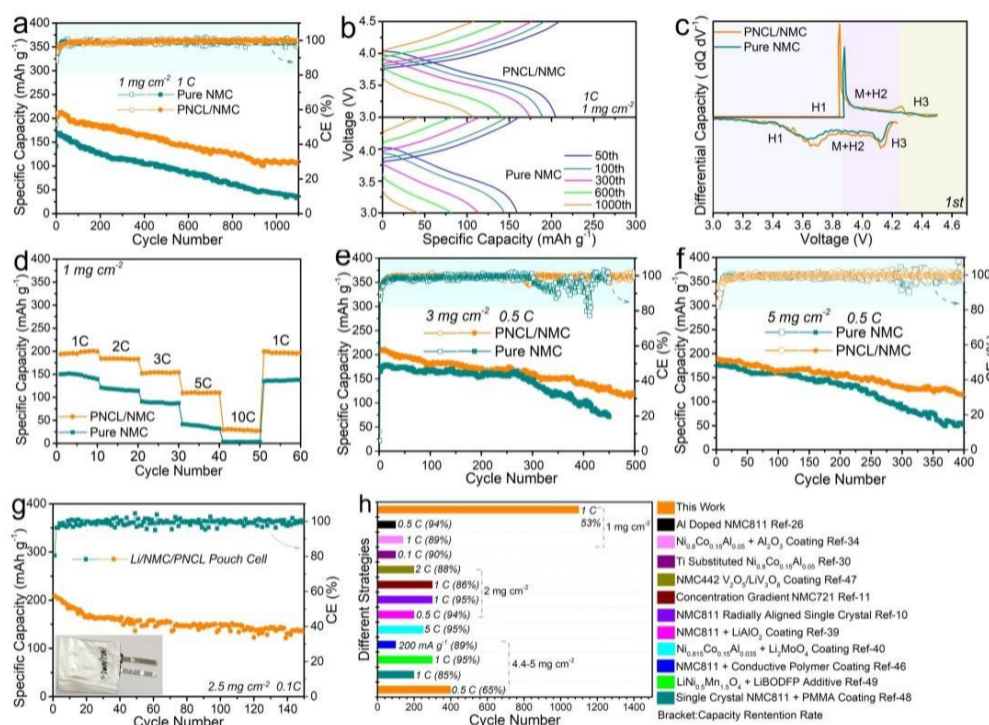
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2405829722003105>



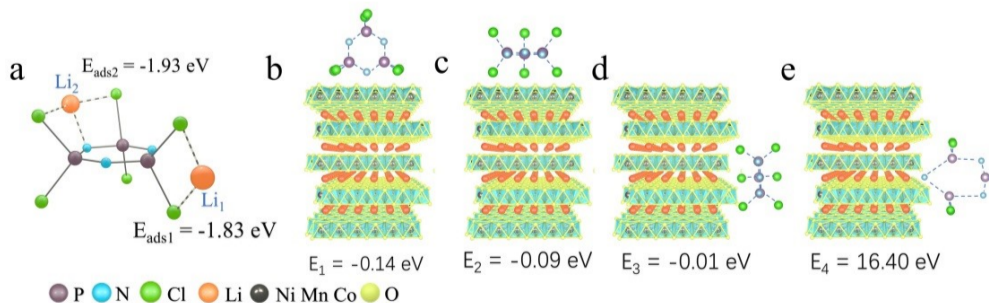
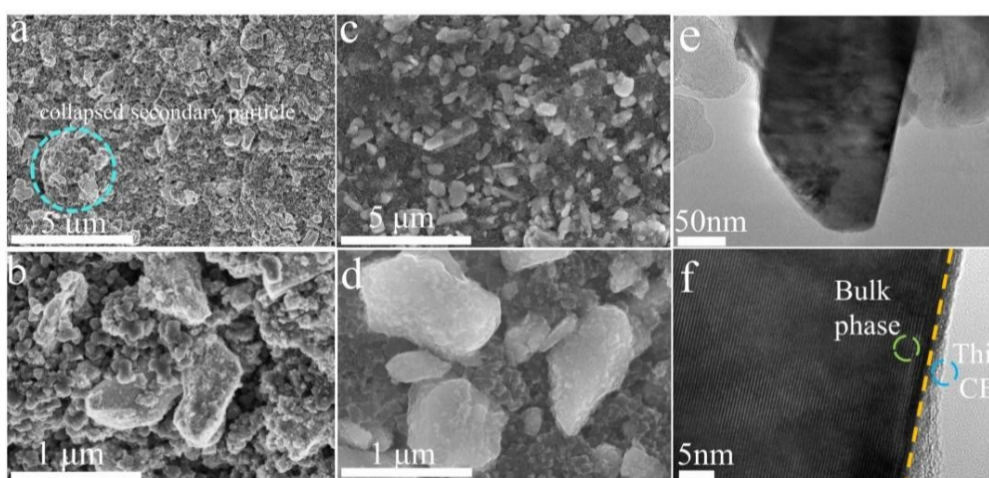
“液体炸药渗透-爆破”的预粉化策略示意图



一次颗粒化与界面包覆的电镜表征



改性的NMC811基锂电池的电化学性能



电化学循环后电极网络的电镜表征和PNCL在正极界面的吸附计算