

锂电池钴酸锂正极材料中的孪晶界引发的裂纹失效



领拓仪器
Link-Victor Tycoon



直播回放 ||



锂电池钴酸锂正极材料中的孪晶界引发的裂纹失效

闫鹏飞

北京工业大学

固体微结构与性能研究所

内容简介 ||

钴酸锂是目前应用最为广泛锂离子电池正极材料之一，尤其是在便携设备和移动电子设备中的锂离子电池中，这得益于其优越的体积能量密度和稳定的循环性能。然而，其实际所用的能量密度仅占其理论能量密度的一半，仍然有很大的发展提升空间。提高能量密度最常用的办法是提升充电电压，利用更多的锂源，但这样做会迅速加快钴酸锂正极材料的失效，造成电池性能快速衰退，以及安全性问题。这其中的衰退机制繁多而且复杂，裂纹就是其中之一。本报告中，将介绍我们利用电子显微镜相关的分析技术，研究裂纹在钴酸锂正极材料中晶界处的形核和扩展机制，并探讨循环条件不同时，裂纹产生机制的相同和不同之处。为深入理解裂纹，这一普遍存在于层状正极材料中的失效机制，提供从原子尺度的理解认知，这一工作将有助于寻找合适的途径来抑制裂纹的产生。

讲师介绍 ||

闫鹏飞

北京工业大学教授

入选国家青年人才计划

2010年博士毕业于中科院金属研究所，2010-2013在日本NIMS从事博士后研究，2013-2017在美国太平洋西北国家实验室（PNNL）从事锂电池相关的透射电子显微学研究。于2017年10月加入北京工业大学固体微结构与性能研究所。研究领域是利用透射电子显微学研究锂（钠）离子电池材料的失效机理，基本结构和离子的传输机理。在相关领域发表SCI论文70余篇，包括9篇ESI高被引论文，论文总引用4000余次。以第一/通讯作者发表Nat. Mater., Nat. Energy, Nat. Nanotechnol., Nat. Commun.等在内学术论文20余篇。

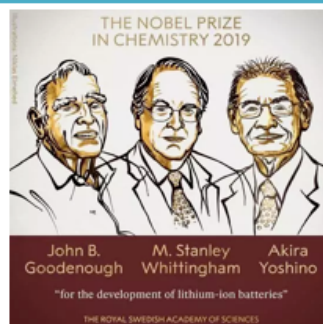
直播内容概要

钴酸锂是成熟的第一代锂离子电池正极材料，是Goodenough于八十年代在剑桥大学发现，也因此他获得了2019年诺贝尔化学奖。由于钴酸锂很好的电化学储能性能表现，主要是其体积能量密度，目前在小型储能移动设备被广泛应用，尤其是IT设备上，几乎是统治性的。研究钴酸锂，主要是提高其利用率，目前利用率还不到60%，研究目的是提高其理论容量到80-90%。

锂离子电池和钴酸锂正极材料

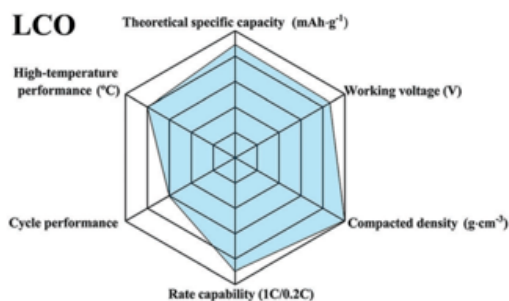


大规模储能电站



2019 Nobel Prize in Chemistry

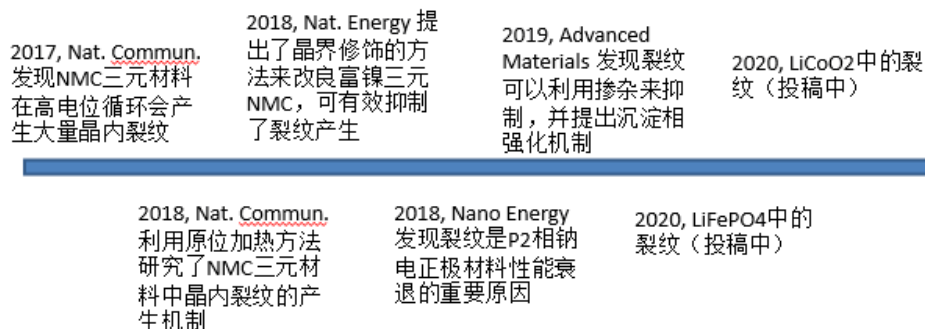
第一代锂离子电池: LiCoO_2 cathode + Graphite anode + Carbonate electrolyte



Portable small devices

钴酸锂的性能衰退机制有多种，主要是由于价态变化，成分改变和晶格畸变而引起的。本课题组主要从电子显微学来研究其失效机制。主要分两大类：体材料失效机制和界面失效机制。

裂纹的电子显微学研究



裂纹是电极材料失效的重要形式之一

重点要提一下徕卡的三离子束切割设备，用这个设备，我们做到了很多用别的设备完成不了的工作，主要是EBSD看孪晶。我们发现用徕卡的氩离子束，加工面积特别大；通过与其它设备做对比，与FIB对比，通过EBSD观察，我们发现氩离子束对样品的损伤层确实比较好。

实验设备和样品处理

材料：钴酸锂（深圳科晶）

电池测试设备：蓝电、新威

半电池：钴酸锂 + Li金属 + EC/EMC（3:7）+ 1 M LiPF₆

分析设备：FIB/SEM, TEM



三离子束切割抛光仪TIC 3X

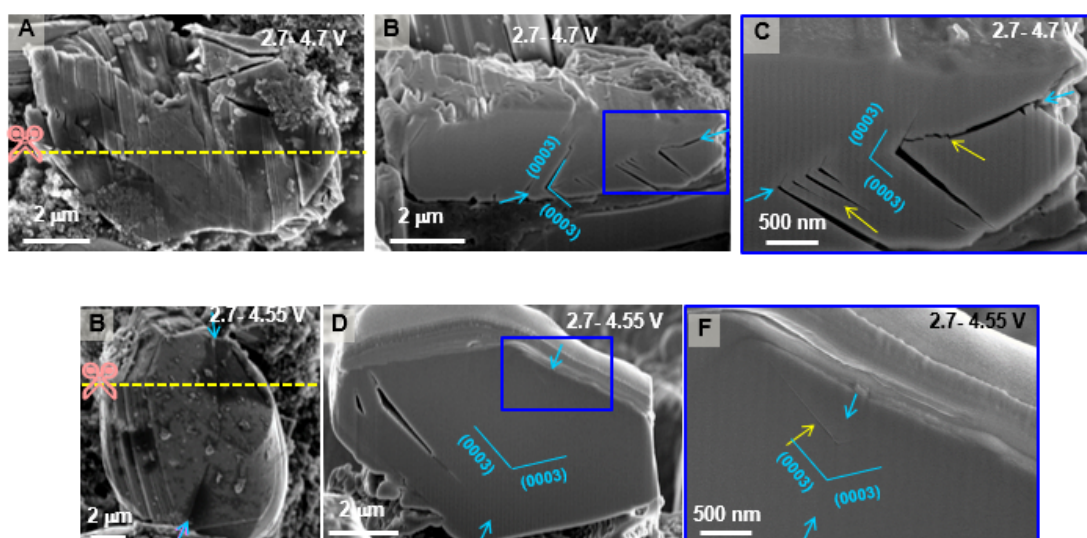


徕卡离子切割仪TIC 3X应用及突出特色



- 1、便捷操作：**独特样品转载对中设计，仪器观察窗口标配徕卡原装高端体视显微镜，方便样品装载和实时观测加工过程！
- 2、导热性能优异：**截面切割时，三把宽束离子枪加工，样品无需摆动，使得样品导热性能提高，使用标准台，也可控制样品加工区域在70摄氏度以下。即使高分子材料都可常温加工！
- 3、超大样品装载尺寸和加工面积：**可装载样品尺寸和加工区域很大：50 mm x 50 mm x 10mm；徕卡TIC3X截面切割的尺寸可达7mm x 1.6mm
- 4、离子束损伤小：**采用三把宽束离子枪切割，样品加工表面离子损伤小，极少出现离子划痕现象。

LiCoO₂中的孪晶界与裂纹



孪晶两侧产生了大量裂纹

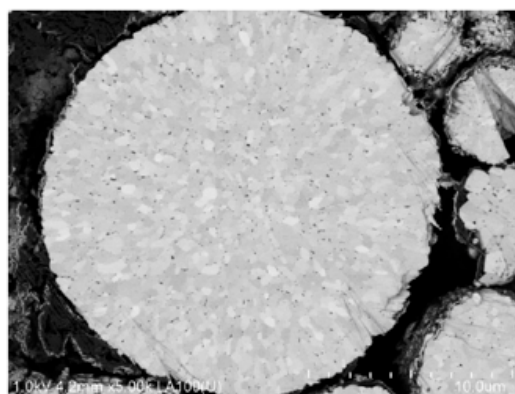
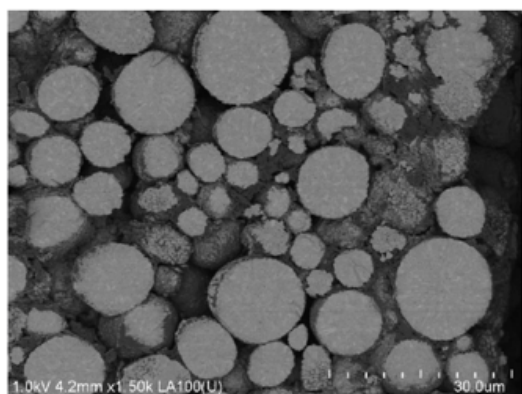


如何实现对LiCoO₂颗粒大面积、大数量的统计性观察？
以确定孪晶界是否为普遍存在的缺陷结构

我们想到了EBSD的方法，但EBSD需要样品非常平整，我们遇到了一个制样的难题，就是如何获得一个大量颗粒的平整样品？我们首先想到了FIB。但是FIB制样，最大的束流也只能切一个几十微米的区域。用FIB大束流高压，有经验的人都知道FIB会产生很大的电荷累积效应。不能满足我们的要求，其一是它不能满足我们对数量的要求，其二它表面平整度不够，或表面损伤度太大，我们用

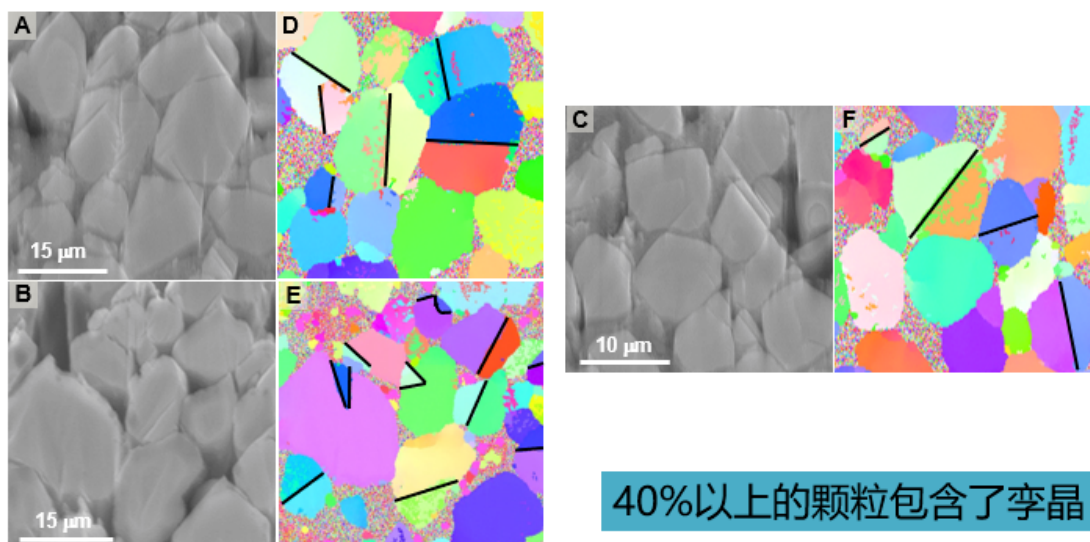
EBSD分析，看不出晶格取向。我们也用机械抛光的办法，做了半年时间，都没有成功。然后我们想到了氩离子束切割技术，偶然引进了徕卡，确实切出了不错的样品，切了五六个样品，目标达成。

三束氩离子切割技术



三元正极材料颗粒

EBSD确定包含孪晶的晶粒



通过统计发现，在钴酸锂里面孪晶占比至少达到40%，孪晶含量或出现频率是非常高的。对高电压循环性能，孪晶会产生很大影响，这给钴酸锂材料学界产生了一个新的信息，因为之前大家认为钴酸锂是单晶，或没有意识到它是孪晶。如果不做成单晶，由于孪晶界的存在，它很容易造成高电压性能的衰退，这是我们对钴酸锂认识的提升。