

锂离子电池材料的中子衍射研究

李西阳¹, 王芳卫^{1,2,3}

(1 北京凝聚态物理国家实验室 中国科学院物理研究所 100190; 2 中国科学院高能物理研究所
东莞分部 523803; 3 东莞中子科学中心 523808)

历史上每一次人类社会的重大进步都伴随着能源的变革。化石能源的利用给人类社会带来极大便利的同时,也对我们赖以生存的自然环境造成了巨大破坏,发展绿色、清洁、高效的可替代能源是当代科技工作者肩负的重要使命。当前,各国都在加大对核能、太阳能、风能、生物能、水能等清洁能源的开发力度,大量的人力和物力投入到这一能源变革之中。但是,无论是传统的化石能源,还是这些可替代的清洁能源的有效利用,都离不开能量收集和存储装置。锂离子电池在能量的存储和输运过程中发挥着巨大的作用。虽然锂离子电池是目前研究最为广泛的商用二次电池,然而如何生产廉价高性能的锂离子二次电池仍是摆在科技工作者面前的重要难题。中子衍射技术以其独特的优势在解决这一难题的过程中发挥着重要的作用。

中子(neutron)是一种电中性的粒子,自旋为 $1/2$,磁矩约为 $-1.9\mu_N$ (μ_N 为核磁子),质量与质子几乎相等。1932年,英国剑桥大学卡文迪许实验室的物理学家詹姆斯·查德威克(James Chadwick)发现了中子,1935年被授予诺贝尔物理学奖。1938年的诺贝尔物理学奖则授予给了著名的物理学家恩里克·费米(Enrico Fermi),以表彰他在证明中子辐照可以产生新放射性元素以及有关慢中子引发的核反应方面的贡献。1942年,在芝加哥,费米指导下设计和建造出来的核反应堆首次运行成功,这标志着原子时代的真正开端,因为这是人类第一次成功地进行了核链式反应。费米一生做了大量中子物理学的研究工作,被誉为“中子物理学之父”。为了纪念这位伟大的物理学家,100号化学元素镆(Fermium)以他的名字命名。1994年的诺贝尔物理学奖授予了伯特伦·布罗克豪斯(Bertram Brockhouse)和克利福德·沙尔(Clifford

Glenwood Shull),以表彰他们在中子频谱学和中子衍射技术方面做出的贡献,他们是真正把中子散射技术应用于凝聚态物理的开拓者。瑞典皇家科学院在通报中说,他们的贡献在于:“沙尔帮助解答了原子在在哪里的问题,而布罗克豪斯帮助解答了原子在做什么的问题。”

衍射法可以“拍摄”到材料的微观结构,研究材料中的原子或分子的行为。衍射法结构分析的依据是散射强度及其分布规律中包含有散射体的结构信息,通常利用衍射数据进行傅里叶分析就可以得出这些结构信息。通用的X射线衍射、电子衍射、电镜等实验技术的作用原理是作为探针的光子或电子与原子的核外电子相互作用,核外电子数越多相互作用强度越强,因此它们都较难对锂离子电池材料中核外电子数较少的锂离子进行精确的探测。原因在于,当材料中存在大原子序数的原子时,小原子序数原子成的像就会被淹没在大原子序数原子像的强背景中。与此不同,中子衍射的原理是中子与原子的原子核发生相互作用,这是一种短程交互作用,作用范围一般在万分之一波长尺度内(10^{-15} m),遵循量子力学的散射原理,其散射长度随原子序数没有固定的变化规律,对特定的原子核是特定值(实际数值主要由目标原子的核表面的边界条件所决定),这是由于中子与原子核作用时,在有规律的势散射变化上叠加了核共振散射的随机效应。各原子的中子散射长度如图1。第一份各原子的中子散射长度数值表是由沙尔(Shull)和沃伦(Wollan)编制,1951年公布,某些数据至今没有变动而且通常无从校验,由于目前我们关于核结构的知识还不能完全计算这些原子核的边界条件,理论上有效计算各原子的中子散射长度数值的方法还没有建立起来。从物理图像上讲,X射线或中子对原子的可见度正比于该

原子对它们的散射截面，散射截面定义为散射粒子向外的流量与入射粒子的通量的比值，数学上其值等于以 X 射线的原子散射因数或中子散射长度为半径的球表面积。从图 1 中可以看出，锂离子的中子散射长度为 -1.90 fm ，负值是由于中子与锂核相互作用过程中产生了半波损造成的。锂离子的中子散射长度在大多数原子的中子散射长度中处于中间值，因此，中子探测锂离子相对更敏感，更适合于对锂离子电池材料中的锂离子进行成像，相比 X 射线衍射它给出的锂离子

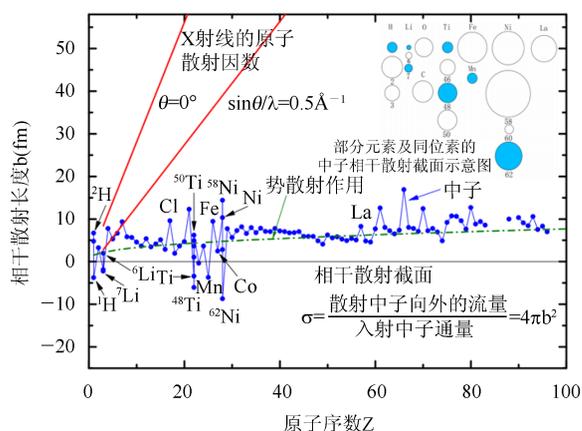


图 1 中子相干散射长度随原子序数的不规则变化，有规律的势散射作用（势散射作用对应的有效散射长度恒为正值，等于核半径，上图中核半径取自等效均匀半径的近似公式 $R=r_0 \cdot A^{1/3}$ ，其中 r_0 为核半径参数，近似取值为 $r_0 \sim 1.2 \text{ fm}$ ， A 为核子数，核子数与原子序数之间的关系近似取为稳定核素的 β 稳定线 $z=A/(1.98+0.0155A^{2/3})$ ）叠加上核共振散射的随机效应造成了这一不规则的变化。作为对比，图中左上角给出 X 射线的原子散射因数的增长规律（因 X 射线的原子散射因数数值随衍射角 θ 变化，图中给出了 $\sin\theta/\lambda=0$ 和 0.5\AA^{-1} 的值）。图中右上角是某些元素及同位素的中子能见度（正比于中子散射截面，浅蓝色阴影表示其中子散射长度为负值）。（图中中子散射长度数值取自 *Neutron News*, Vol. 3, No. 3, 1992, pp. 29-37.）

在晶格中的信息具有更高的准确度。

中子衍射在确定材料的晶体结构上比 X 射线衍射更具有说服力的一个原因是，在粉末衍射中，X 射线衍射存在形状因子，即随着衍射角度的增大，衍射峰的强度会降低，这样就会造成部分高衍射角度信息的丢失而衍射数据是实空间中的三维结构信息在二维平面上的投影，得到的是倒空间（傅里叶空间）的信息，它们之间存在一个傅里叶变换关系，因此，高角度数据的丢失会导致我们结构解析时进行傅里叶变换

过程中积分强度的计算误差增大，这在很大程度上增大了数据处理的难度和误差；而在中子衍射中就不存在这一问题，这主要是因为形状因数的由来与电子的分布有关（形状因数和电子分布之间存在傅里叶变换关系），在非磁性材料中，可以说电子云对中子是透明的。因此，粉末中子衍射在很高的衍射角度（ 2θ 可达 160° ）也能获得较高质量的测量数据，这在后期材料的结构解析中，可以降低数据解析难度，增大结构解析精度。中子衍射在确定材料的晶体结构上比 X 射线衍射更具有说服力的另一个原因是，由于中子衍射是中子直接与原子核进行相互作用，X 射线衍射是光子与原子的核外电子发生相互作用，我们知道材料中原子的电子云分布较原子核更为弥散（原子半径通常是原子核半径的 10^5 倍，且电子云分布较易受晶体场影响），所以中子对材料中的原子定位更为准确。此外中子穿透能力强，可以对整个商品化的电池进行原位研究（*Sci. Rep.*, 2012, 2, 7471-7477）。中子的这些优势在锂离子电池材料的表征研究中尤为突出。

中子衍射在锂离子电池材料的研究中不得不考虑的一个问题是 ^6Li 同位素对中子的吸收。图 2 给出了部分元素及同位素的中子吸收截面值。从图中可以看出相对于其他绝大多数元素 ^6Li 同位素对中子有较强的吸收。同样，材料对中子的吸收也会造成衍射峰强度的降低，加大数据后期处理的难度。为了得到高质

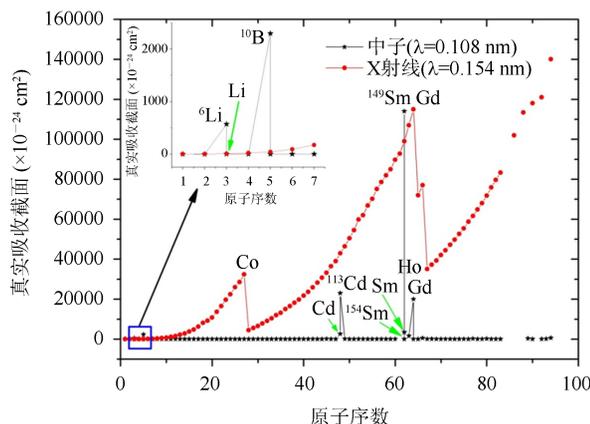


图 2 部分元素及同位素的中子吸收截面值。作为对比，图中画出了相应元素对 X 射线的吸收截面值。可以看出除个别元素的同位素（ ^6Li ， ^{10}B ， ^{149}Sm ）外，绝大多数原子对 X 射线的吸收远远大于对中子的吸收。（图中数据取自 *Nuclear data* (1950) 原始数据对应于波长 1.8\AA (0.025eV)。图中数据经过了 $1/v$ 规律修正为波长 1.08\AA ， v 为中子速度）

量的中子衍射数据，科技工作者们通常会选择使用 ${}^7\text{Li}$ 同位素（自然界中 ${}^7\text{Li}$ 同位素丰度为 92.44%）来合成中子实验所需的锂离子电池材料样品。

由于中子对锂离子的有效成像作用，使得中子衍射技术在锂离子电池材料的结构研究中发挥着独特的优势。全固态电池可以从根本上解决电池受压变形短路易起火的问题，因此寻找高效实用的锂离子电池固态电解质材料是当今锂电领域的一大热点和难点。 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) 是最有前途的锂离子电池固态电解质材料之一，该材料具有钠快离子导体(Nasicon framework)结构，其中锂离子可以占据两个不同的位置(如图3)：M1位 $6b(0\ 0\ 0)$ ，锂离子位于一个由6个氧原子围成的反演对称中心；M2位 $36f(0.07\ 0.34\ 0.07)$ ，锂离子周围有八个氧原子，在结构周围绕着三次轴对称分布。阿尔比(Arbi)等人(*Inorg. Chem.* 2013, 52 (16), 9290–9296)实验上利用中子衍射数据反演得到的傅里叶图，证明了在此材料中的锂离子绝大部分占据M1位置。当材料进行Al掺杂改性后，材料的电导率明显提高(LTP电导率为 $10^{-7}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 数量级)，其中0.3掺杂的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)电

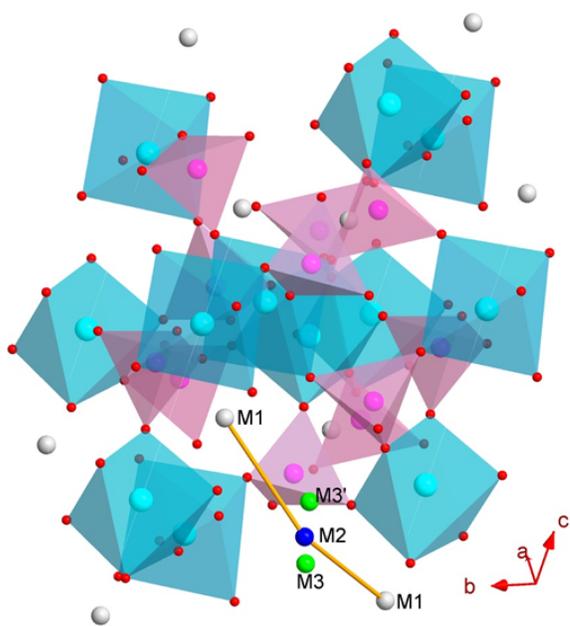


图3 LTP所属的钠快离子导体(Nasicon framework)化合物晶体结构，沿离子传输通道(图中连线M1-M2-M1)分布的锂离子占位M1位 $6b(0\ 0\ 0)$ 、M2位 $36f(0.07\ 0.34\ 0.07)$ 、M3位 $18f(0.03\ 0.319\ 0.045)$ 和M3'位 $18f(0.055\ 0.373\ 0.117)$

导率最高(电导率可达到 $10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 数量级)。阿尔比他们的实验同时证明了LTP进行Al掺杂后多出的Li主要占据M3位 $18f(0.03\ 0.319\ 0.045)$ 和M3'位 $18f(0.055\ 0.373\ 0.117)$ ，同时M1位上的锂离子占有率降低，在M1晶位产生更多的空位，这对锂离子在晶格中的运动是有利的，是该材料掺杂后电导率提高的一个重要原因。此外，利用中子衍射数据阿尔比他们还给出了该材料中更为准确的原子间距，从而可以进一步研究该材料中锂离子不同运动通道的可能性大小。

在锂离子电池材料的研究中经常使用邻近的过渡金属元素(Mn, Fe, Co, Ni等)掺杂，如果这些原子在晶格中可以占据不同的位置，对于X射线将较难对它们进行区分，但是从图1中我们可以明显看出这些原子的中子散射长度相差很大，因此中子衍射可以很好地区分这些元素，利用这一特点可以给出掺杂原子在目标晶格中不同占位的占有率大小。同样重要的是中子衍射也可以给出锂离子电池电极材料在不同程度脱嵌锂后的材料中不同锂占位的占有率信息，从而可以推断不同占位的锂的脱嵌先后次序，研究材料的锂离子嵌脱机制。中子衍射给出的是材料在宏观层面上的平均结果信息，它可以与微观上的先进技术，环形明场扫描透射电子显微镜(ABF-STEM)观察的局域锂占位/空位信息形成很好的互补。王等人(*Adv. Energy Mater.* 2013, 3(10), 1358–1367)通过中子衍射发现了在富锂相锂离子电池正极材料 Li_2MnO_3 中Mn原子的各向同性温度因子大于O原子的各向同性温度因子的反常现象，于是他们推断在这一材料中Mn原子比O原子更容易移动；同时他们通过环形明场扫描透射电子显微镜(ABF-STEM)观察到了该材料在脱锂之后的材料中存在Mn扩散到Li层的现象，这与前面推断该材料中Mn较易移动的推论相一致。

确定锂离子电池材料中的锂离子通道对于理解材料结构与离子运输之间的关系是至关重要的。知道了材料的锂离子通道，我们可以更好地理解该材料的离子运输机制，从而研究制定相应的改性方案进一步提高材料的离子电导率。进一步可研究高倍率充放电材料，实现可高倍率充放电的高容量全固态锂离子电池，

最终实现电动汽车的普及化。然而从实验上研究锂离子通道是困难的。最近发展起来的中子衍射结合最大熵方法是目前实验上确定锂离子通道的唯一方法。而且此方法通常需要高质量的中子衍射数据，加之目前还没有一款被大家普遍认可的可稳定运行的最大熵程序，实验上给出了锂离子通道的锂离子电池材料还很少。近几年日本科学家在这一领域做了很多优秀的工作。2005年日本科学家矢岛（Yashima）等人（*J. AM. CHEM. SOC.* 2005, 127, 3491-3495）利用低温（77K）中子衍射和常温中子衍射实验结合最大熵方法确定了快离子导体 $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ 固态电解质材料中的锂离子通道。2008年日本科学家西村（Nishimura）等人（*Nat. Mater.* 2008, 7(9), 707-711）利用高温中子衍射实验借助最大熵方法从实验上观察到了锂离子电池正极材料 LiFePO_4 中的锂离子通道。此项工作在 LiFePO_4 正极材料的后续改性研究中发挥了重要作用。4年后，著名华人科学家赵予生等人（*Chem. Commun.*,

2012, 48, 9840-9842）利用一系列温度梯度的高温中子衍射实验结合最大熵方法确定了锂离子电池材料 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中的锂离子通道。

中子衍射的不足之处是机时较少，传统的反应堆中子源受其散热技术的限制，最大中子通量也受到限制，中子通量较低（目前，世界上公认的中子通量最高的反应堆中子源是法国的 ILL，其通量为 1.5×10^{15} 个 $/\text{cm}^2/\text{s}$ ），做一个实验通常需要较长时间，为了在一定程度上弥补这一不足，通常实验需要较大的样品量（通常需要克量级的样品），而对于有些材料制备克量级的样品是困难的（如薄膜、纳米材料、蛋白质等）。随着近年国际上对核原料更加严格的管控，反应堆中子源的运行时间也受到了限制。出于严格控制核武器的目的，申请新建反应堆中子源的要求也很难再得到国际原子能机构的批准。应运而生的是最近发展迅猛的新一代高通量、宽脉冲、高效安全的先进中子源——散裂中子源，其原理为由高能强流质子加速

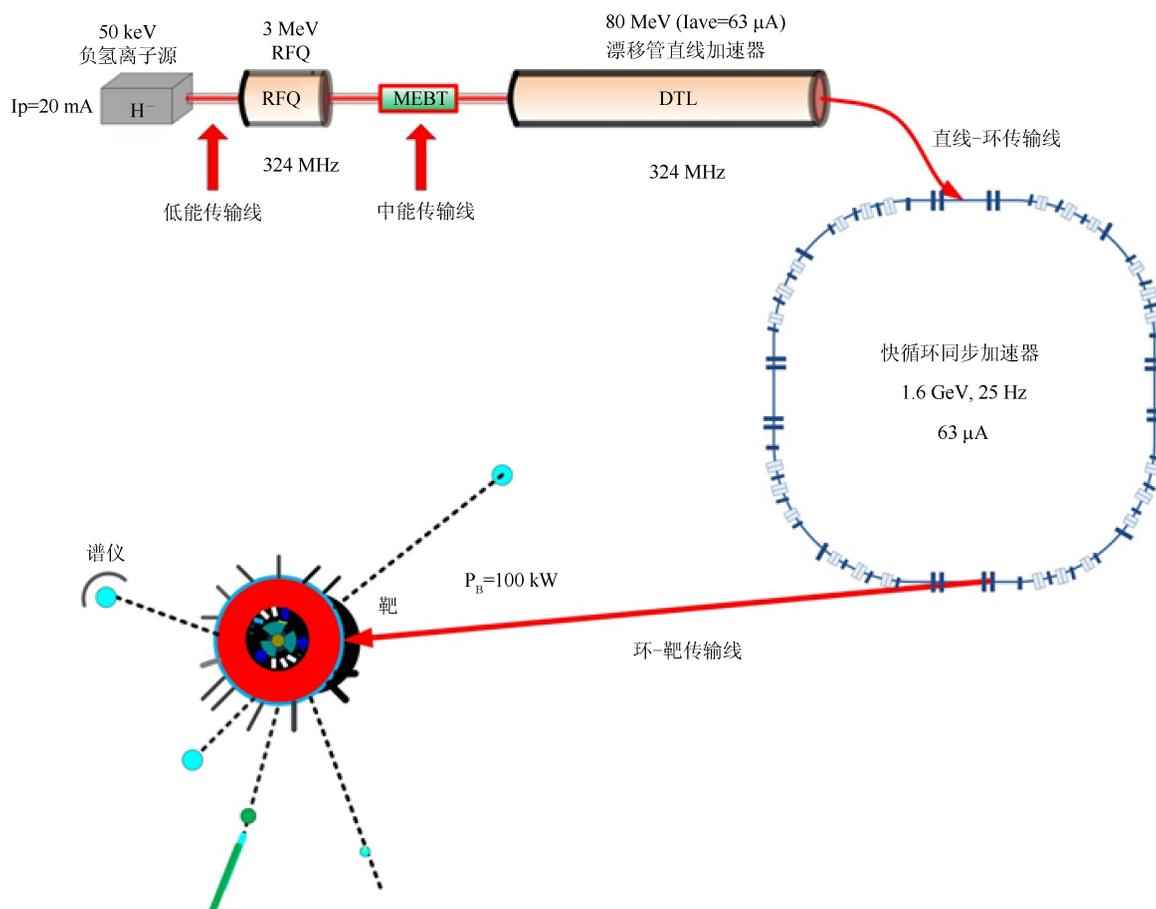


图4 中国散裂中子源 (CSNS) 装置的原理示意图，图中列出了主要的技术指标，图片取自 CSNS 官网 <http://csns.ihep.ac.cn>

器产生 1 GeV 左右的高能质子轰击重原子靶核（如钨靶或铀靶），一些中子被轰击出来，且次生中子还会与近邻的靶核作用产生中子，通常 1 个质子打靶可以产生约 20 ~ 30 个中子，因此散裂中子源能够产生高亮度的中子流，中子数量将超过 1 亿亿个 /cm²/s (10¹⁶ 个 /cm²/s)。相比依赖于核裂变反应的反应堆中子源，它把中子的通量一下提高了几个数量级（目前，世界上运行的最强散裂源 SNS 的通量可达 10¹⁷ ~ 10¹⁸ 个 /cm²/s），这不仅可以提高中子实验数据的质量，还可以缩短实验时间。目前，国际上高效运行的脉冲式散裂中子源包括英国 ISIS (<http://www.isis.stfc.ac.uk>)，美国 SNS (<http://www.sns.gov>) 和日本 J-PARC (<http://j-parc.jp>)。欧盟正在瑞典建设欧洲散裂中子源 ESS (<http://europeanspallationsource.se>)，预计 2023 年建成运行。在广东东莞，中国科学院的科技人员正在建造我国第一台散裂中子源——中国散裂中子源 (China Spallation Neutron Source, 简称 CSNS, <http://csns.ihep.ac.cn>)。图 4 为 CSNS 装置的原理示意图，包括强流质子直线加速器、快循环同步加速器、靶站、中子谱仪等设施以及相应的辅助设施和土建工程等。打靶质子束流功率 100 kW，脉冲重复频率 25 Hz，每脉

冲质子数 1.56×10^{13} ，质子束动能 1.6 GeV，最高脉冲中子通量 2.0×10^{16} /cm²/s，预计 2018 年对用户开发。CSNS 将来可升级至 500kW，中子通量提高近 5 倍，与美国 SNS 相当。

散裂中子源和反应堆中子源各具特色，反应堆中子源可以得到单一波长的稳定连续的中子束流，散裂中子源可以得到宽波段高通量的脉冲中子束流，它们是相互补充的研究手段。随着中国散裂中子源 CSNS、中国先进研究堆 CARR(<http://www.ciae.ac.cn>) 和中国绵阳研究堆 CMRR (<http://npl.caep.ac.cn>) 的投入运行，在我国必将会有越来越多的中子散射研究人员投入到锂离子电池的研究之中，大力助推我国锂电领域的创新和发展。

作者简介

李西阳 (1988 ~)，中国科学院物理研究所硕士研究生，研究方向为中子衍射、锂离子电池材料及磁性材料。

王芳卫 (1967 ~)，中国科学院物理研究所研究员，博士生导师，中国散裂中子源 CSNS 实验分总体主任。主要研究方向包括：散裂中子源中子散射谱仪设计；强关联电子体系中的中子散射研究；稀土金属间化合物的结构与磁性；分子磁性与纳米磁性。



科苑快讯

银河系中心发现暗物质

构成宇宙的大部分物质是暗物质，而我们只能感受到它的引力，却看不到。20 世纪 70 年代，天文学家鲁宾 (Vera Rubin) 提出螺旋星系边缘远离中心区域的恒星运动得比其应有的速度更快，从而发现了暗物质。这意味着星系周围的“光晕”中存在着某种不可见的质量。但是物理学家们不能确定是所有暗物质都在边缘，还是有一部分处于星系中心。

现在一个研究组试图回答银河系的相关问题。他们收集了所有能找到的关于银河系内部恒星速度的数据，看看随着离中心越来越远，数据有何变化，并将论文发表在《自然物理学》(Nature Physics) 网站上。他们采用最佳模型来考虑星系中有多少普通物质，计算了如果只有普通物质作用于行星，它们会以多快的



速度运动。他们发现测量到的速度与计算值并不一致，证明暗物质确实对星系内部有作用。研究者希望这些研究结果能有助于了解星系的形成原因。

(高凌云编译自 2014 年 2 月 9 日 www.sciencemag.org)