面向储能应用的多尺度电极材料结晶设计

陈昆峰¹, 薛冬峰^{2*}

1. 山东大学晶体材料研究所, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100

2. 中国科学院深圳先进技术研究院, 多尺度晶体材料研究中心, 深圳 518055

*通讯作者, E-mail: df.xue@sia.ac.cn

收稿日期: 2021-01-31; 接受日期: 2021-04-07; 网络版发表日期: 2021-06-09

国家自然科学基金(编号: 51832007)、山东省自然科学基金重大基础研究项目(编号: ZR2020ZD35)和山东大学齐鲁青年学者资助项目

摘要 电化学储能过程包含固/气/液界面反应、分层次的传质和电荷传递过程, 并涉及微观-介观-宏观的跨尺度问题等. 电极材料的宏观电化学性能是不同尺度影响因素的综合表现. 结晶是电极材料合成的重要过程, 与电极材料的功能特性紧密相关, 涉及原子分子成核和晶体生长过程, 具有多尺度、多因素、多层次特征. 本文从结晶角度, 在微观、介观、宏观尺度上分别介绍了构筑有利于离子、电子传输的晶体结构、界面结构、三维结构等, 评述了热力学稳定、动力学增强的新型胶体电极材料, 通过跨尺度设计方式强化电极材料的电化学性能. 在原子、分子、材料、器件水平设计多尺度电极材料是解决电化学储能器件面临问题的重要策略.

关键词 多尺度, 电极材料, 电化学储能, 结晶

1 引言

能源转化、储存与利用已经成为全球经济、社会发展、国防建设的重要研究方向. 电能作为最重要的二次能源, 是全球能源消耗的关键组成部分. 电化学储能体系的性能受关键电极材料、材料-电极-器件不同层次耦合等因素的制约. 电极材料具有多尺度特征, 包括微观尺度上的电子结构, 介观尺度上的晶面结构、晶格取向和位错, 以及颗粒尺度上的形态等, 并且都会影响储能器件的性能^[1,2]. 材料的组成与结构、合成与加工、性质以及使用性能之间具有密切关系. 多尺度电极材料的制备离不开结晶过程的设计. 电极材料制备多采用“自下而上”的合成方法, 在结晶过程中会经历原子、分子到团簇, 到纳米颗粒, 再到微纳

米结构, 直至宏观尺度^[3,4]. 因此, 多尺度电极材料的控制需要精准设计结晶过程.

为了提高电极材料的电化学性能, 研究人员从电子结构、晶体结构、表面结构到最终形貌等不同尺度上进行了大量卓有成效的设计研究, 如原子掺杂、界面设计、三维结构优化等^[5-8]. 在微观尺度上, 研究人员极力寻找影响材料性能的结构单元或材料基因^[9,10]. 有研究者认为 $[\text{MO}_x]$ 多面体是金属氧化物功能材料中的基本结构单元, 它们的组装方式、对称性等决定了电化学反应的可逆性、速率以及结构稳定性^[11]. 在传统的层状正极材料中, 过渡金属进入Li层导致的阳离子无序排列被认为是容量衰减的原因之一. 而最新研究却发现无序岩盐过锂正极材料具有更高的容量(大于300 mAh/g), 无序结构的稳定性由八面体形变所消

引用格式: Chen K, Xue D. Crystallization design of multcale electrode materials for electrochemical energy storage. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 742–750, doi: 10.1360/SSC-2021-0024

耗的能量决定^[12,13]。 $[\text{MO}_x]$ 多面体可形成长程、短程有序结构, 结构上的改变会显著影响电化学反应的热力学和动力学, 最终提高电极材料的容量、倍率性能、稳定性等^[14]。在三元NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$)和NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$)材料中, 最新研究发现Co在过渡金属层中充当缓冲原子, 缓解磁阻挫, 提高了镍酸锂的稳定性^[15]。

在介观尺度上, 通过合成具有不同晶面、晶界、相界面的电极材料, 同样可以调控它们的电化学性能^[16]。在 CO_2 电还原反应中, 原位实验结果证明晶界处存在活性位点, 晶界比晶面的活性更高^[17]。可快速充放电的钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)材料, 其快充机理一直悬而未决。最新研究证明相界面处的畸变Li-O多面体等亚稳态结构成为锂离子快速输运路径^[18]。在富镍NMC多晶电极材料研究中, 晶粒径向规则排列的NMC多晶材料表现出较小的电池极化和较高的循环稳定性^[19]。材料在介观尺度上包含丰富的晶面结构、晶格取向及缺陷和位错等, 这些也是设计高性能电极材料的重点关注点。

在宏观尺度上, 构建电子、离子输运网络, 同样可以调制电极材料的电化学行为。通过建立宏观“三连”石墨烯电极材料(宏观结构上有连续的导电网络、连续的离子传输通道和连续的离子嵌入脱出层通道), 构建了具有较高循环稳定性的铝-石墨烯电池^[20]。有研究者设计的三维多孔石墨烯/ Nb_2O_5 复合物电极, 电极材料负载量达到 11 mg/cm^2 的条件下, 可实现 10 C 的快速充放电^[21]。

除了分别关注电极材料在微观、介观和宏观尺度上的特征, 电极材料的电化学性能还与多个尺度的综合作用密切相关。但跨尺度研究涉及不同层次上的物理化学规律, 面临多因素、复杂性、非线性等难点。研究人员利用界面碳在一次晶粒上构建了三维/二维交联 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29-x}\text{@C}$ 材料, 这种边界结构能够调节机械应力和氧缺陷浓度, 改善电极材料导电性和锂离子扩散路径^[22]。根据电解质离子的尺寸, 综合介观和宏观调控选择制备具有特定层间距的石墨烯薄膜电极, 增加了超级电容器的体积比电容^[23]。在导电MOF的超级电容器电极研究中, 提出的传输线模型可利用模拟得到的微观数据预测宏观电化学行为, 该模型连接了微观尺度的分子模拟与宏观尺度的电路模拟^[24]。

无机电极材料具有多元多相化合物结构、多变的

化学键行为等特征, 关于其组成/结构-性能关系的研究较多。但目前对电极材料结晶-材料结构、结晶-性能关系的理解还不够深入, 尤其是缺乏可预测、可定量的理论去指导结晶过程, 从而得到具有特定结构或性能的电极材料^[25,26]。这是因为电极材料的结晶过程包括成核和生长过程, 是一个跨尺度过程, 从原子、分子到团簇形成, 从团簇到晶核再到晶粒, 涉及多个不同尺度的复杂化学、物理作用^[27-30]。本文主要综述了本研究团队在多尺度电极材料结晶设计方面的最新研究进展, 以期帮助科研人员利用跨尺度结晶设计思想实现多尺度电极材料的构筑。

2 多尺度电极材料结晶过程

材料的制备就是用一定的方法把原料变为可以利用的材料的过程, 包括合成具有一定化学组成的材料和通过一定工艺控制材料的物理形态。材料的制备方法成为决定材料性质的一个重要因素, 同一种物质由于制备方法或加工方法的不同, 其物理化学性质会有很大的差别。

从结晶学角度, 原子/分子经过成核和生长过程形成具有功能的固态材料, 逐渐相变到稳定的低能量状态, 同时经历尺度上逐渐增大的转变(图1)^[31]。在结晶过程中, 结晶热力学和动力学之间存在着竞争和协同的复杂作用。我们研究发现, 成核过程中存在软化学键和硬化学键的转变^[32]。由软化学键构成的团簇处于无定形的状态, 该团簇具有高能量状态, 导致其结构动态变化。当尺寸足够大时, 软键转化为硬键, 体系能量锐减形成具有晶体结构的晶核(图2)。此时, 晶核具有最低能量状态和固定的结构。

键价模型可判断结晶过程中各生长单元之间所形成的化学键。根据结晶生长的化学键合理论, 结晶过程中各晶面的相对生长速率与晶体组成的化学键密切相关^[29]。系列结晶实验的原位红外、拉曼光谱结果证明, 结晶过程中所形成的类团簇结构是晶体生长形态与结晶控制的关键, 可用来调控实际晶体的生长^[33-35]。结晶体系的能量和材料尺度具有一定的关联性, 而不同类型的化学键也是能量的体现。因而, 将体系能量控制在合适范围内, 将会得到不同尺度的电极材料^[6]。电极材料的电化学性能与材料的能量相关, 高活性电极材料往往表现出高电化学活性, 形成不同尺度高活性

图1 结晶过程中的能量和尺度关系(网络版彩图)

Figure 1 Free-energy landscape and size scale of crystallization (color online).

图2 成核过程中的化学键变化: 软键到硬键转变^[32] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic drawing of the change of chemical bonding during nucleation: from soft bonds to stiff bonds^[32] (color online).

电极材料需要精准控制其结晶过程, 使其保留高能量状态。

3 多尺度电极材料结晶设计

离子、电子在固体电极内的输运过程影响电池的宏观电化学行为。离子、电子在电极内的输运过程涉及多个尺度, 因此构建跨尺度的快速传质和传荷路径成为设计高性能电极材料的重要方案之一。近年来, 研究团队通过结晶设计、结构设计、电化学反应设计, 构筑了多尺度无机储能电极材料: (1) 在电极材料微观结构设计方面, 通过稀土离子改性改变电子-离子

输运路径^[36-38]; (2) 设计制备了具有宏观离子-电子输运网络的三维电极材料^[39-41]; (3) 在电极材料跨尺度设计方面, 利用原位化学-电化学耦合反应, 构筑了高活性胶体电极^[42-44](图3)。

3.1 微观尺度电极材料结晶设计

在微观尺度上, 可通过晶型控制、离子掺杂、离子价态调控等手段, 改变 MO_x 多面体的对称性、组装方式, 形成有利于离子传输的结晶学结构、嵌锂中心, 从而提高电极材料的电化学性能。在结晶过程中, 反应溶液中的添加剂、矿化剂等通过形成不同组成/结构前驱物、改变结晶路径、形成不同能量状态中间产物来调控电极材料的微观结构。

稀土离子在提高功能材料性能方面具有重要作用, 被称为“工业维生素”。在电化学储能领域, 稀土离子同样具有强化电极材料性能的作用。以 Ce^{3+} 为柱撑离子, MnO_2 电极材料的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体的组装结构由 1×1 隧道结构($\beta\text{-MnO}_2$)转变成 2×2 隧道结构($\alpha\text{-MnO}_2$), 进一步得到层状结构的 $\delta\text{-MnO}_2$ (图4)^[36], 同时使 MnO_2 电极材料的 2×2 隧道尺寸增大、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例增加。隧道尺寸和层间距的增加提高了 MnO_2 电极材料中的离子扩散能力, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例增加提高了 MnO_2 电子电导率。利用 Ce^{3+} 离子和氧的高 Ce-O 键能, 改善电极材料骨架结构的热力学特性, 可提高其循环稳定性; 减小 O^{2-} 对 Mn^{4+} 离子的限制, 同时减小 Na^+ 的扩散阻力, 可提高 MnO_2 电极材料的法拉第容量^[36,45]。

近年来, 多种铌氧化物(Nb_2O_5 、 $\text{TiNb}_x\text{O}_{2+2.5x}$ 、 W-Nb-O 等)展示出优异的快速充放电性能^[10,46]。因此, 开发和设计新型铌氧化物电极材料成为高功率电极材料

图3 多尺度电极材料的设计策略(网络版彩图)

Figure 3 Design strategy of multiscale electrode materials (color online).

图4 稀土 Ce^{3+} 改性 MnO_2 电极材料的多形态变化^[36] (网络版彩图)

Figure 4 Structure change of Ce^{3+} modified MnO_2 electrode materials^[36] (color online).

的研究方向之一. 在铌氧化物电极材料中, 存在 NbO_7 、 NbO_6 、 NbO_4 配位多面体, 不同的多面体结构会影响 $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ 的氧化还原电势^[47]. 为此, 我们通过固相反应合成了具有不同 NbO_x 配位多面体的烧绿石结构 $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$ 、钙钛矿结构 LaNb_3O_9 和单斜结构 LaNbO_4 化合物. 随着Nb:La比例减少, 共顶点、共边的 NbO_7 、 NbO_6 结构($\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$)转变为共顶点的 NbO_6 (LaNb_3O_9)和共顶点的 NbO_4 结构(LaNbO_4), 随之氧化还原电势由1.59/1.77 V减小到1.16/1.29 V (图5).

在电极材料的结晶过程中, 通过元素掺杂导致的晶相转变和相变导致的配位多面体转变, 都极大地改变了电极材料的微观结构, 从而影响其电化学性能, 其影响机理还需要借助先进的原子级表征手段进行探究.

3.2 介观尺度电极材料结晶设计

微观结构到宏观结晶形貌之间的介尺度晶面具有不同的热力学能量、不同的原子排布(M-O键长不同). 可控生长具有介尺度晶面结构的电极材料, 对于研究介尺度电极反应具有重要意义. 在锂离子电池反应中, 金属阳离子需要发生氧化还原反应来存储电荷, 不同介尺度晶面结构将产生不同的电化学反应活性. 以 Cu_2O 多面体为例, 得到了具有介尺度 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 晶面的立方、截角截棱多面体. 锂离子电池性能测试结果表明, 介尺度晶面的电化学反应活性顺序为 $\{100\} > \{111\} > \{110\}$ (图6)^[48]. $\{100\}$ 晶面具有最大的Cu离子面密度, 在和 Li^+ 发生氧化还原反应过程中, 具有高Cu面密度的

$\{100\}$ 面更容易发生电荷储存反应.

利用自上而下的原位电化学结晶可得到具有介观结构的电极材料. 铜集流体化学腐蚀结晶制备的 CuO 纳米片/ Cu 一体化电极经过原位电化学结晶过程, 形成了具有多级结构的 CuO 微片状聚集集/Cu一体化电

图5 La-Nb-O电极材料结构-电化学性能关系^[47] (网络版彩图)

Figure 5 Relationship between La-Nb-O electrode material structure and electrochemical properties^[47] (color online).

图6 Cu_2O 介尺度晶面控制与锂电性能^[48] (网络版彩图)

Figure 6 Control of Cu_2O crystal facets and their Li-ion anode performances^[48] (color online).

极^[49,50]。CuO微片状聚集体由5~10 nm纳米颗粒组成。经过110次充放电循环CuO-Cu一体化电极的放电容量可以保持在706 mAh/g, 高于CuO的理论容量值(674 mAh/g)。其原因归结于原位形成的介尺度颗粒聚集体, 减小了电子、离子的传输距离, 颗粒界面处形成了额外的电化学位点, 从而提高了CuO比容量。原位磁性监测Fe₃O₄/Li电池体系的研究结果也证明表面电荷容量是额外容量的主要来源, 大量的自旋极化电子可以存储在已经还原的金属纳米离子中^[51]。

3.3 宏观尺度电极材料结晶设计

在宏观尺度上, 通过冰结晶模板法、阳极氧化法等制备的石墨烯纸、TiO₂纳米管阵列具有3D结构的电子、离子传输网络, 可形成有利于电解液离子传输的结晶学结构、嵌锂中心和快速通道。

石墨烯在充放电过程中易发生片层间的再堆叠, 大大降低了其电化学性能。本课题组利用冰原位结晶设计策略构筑具有3D孔道的石墨烯一体化电极(图7), 构建了连续的电子传输网络和电解液输运网络, 同时避免电极中使用黏结剂和导电剂^[8,52,53]。柔性石墨烯纸电极在小尺寸OH⁻和大尺寸[Fe(CN)₆]³⁻电解液都表现出优异的电化学性能, 最大比容量可以达到1624 mF/cm²^[52]。石墨烯纸中冰结晶留下的折叠结构有利于浸润电解液, 同时抑制石墨烯片层之间的再堆叠。

有序结构电极材料往往表现出独特的性能^[54]。利用自限制晶体生长方法形成有序纳米结构将有利于研究电极材料的结构-性能关系。阳极氧化法利用电化学氧化和化学腐蚀之间的平衡产生自限制生长, 构筑有序纳米管、纳米孔阵列。我们利用阳极氧化Ti金属制备了TiO₂纳米管阵列(图8)^[41]。TiO₂纳米管的长度、直径以及晶体结构都对锂离子电池性能产生影响。纳米管阵列内外两个表面一致的纳米管趋向有利于电解液离子、电子的快速传输, 进而提高其总体性能。

3.4 跨尺度电极材料结晶设计

电化学储能器件的电极包含微纳米材料到毫米级的电极集流体, 可实现其高电化学性能需要在多个尺度范围上都具有电活性。晶体电极材料由于具有固定的晶体结构, 其电化学活性位点以及电子/离子扩散路径基本固定^[55,56]。这些电极材料电化学性能的进一步提高受到了限制。在超级电容电池电极结构设计方面,

技术路线：原子水平设计依据

图7 石墨烯电极材料的冰原位结晶设计^[8,52,53] (网络版彩图)

Figure 7 Ice-template crystallization design of graphene electrode materials^[8,52,53] (color online).

图8 TiO₂纳米管阵列及锂离子电池性能^[41] (网络版彩图)

Figure 8 TiO₂ nanotube array and their Li-ion anode performances^[41] (color online).

电极材料应具有较小的离子/电子扩散距离和较大的扩散系数, 可实现较短的充电时间内达到热力学电量最大值^[7,57]。我们利用原位化学-电化学耦合反应, 构筑了跨尺度电活性的胶体电极^[58]。如图9所示, 从金属阳离子出发, 经过原位化学和电化学反应诱导的成核和生长, 形成团簇、胶体, 进一步在集流体上组装, 形成一体化活性胶体电极。

利用上述结晶方法, 本课题组制备了Ce、Mn、Fe以及稀土改性胶体一体化电极, 活性阳离子均匀分布在导电碳与黏结剂系统中, 可完成在微观、介观和宏观的原位制备^[59-62]。使用不同的原位电化学方法(CV法、恒电流法、恒电压法)和电解液离子, 可以形成具有组成变化的活性胶体聚集体。Fe胶体离子电极在KOH、NaOH、LiOH不同电解液中电容分别达到1113、927、755 F/g^[43]。Ce^{3+/4+}改性的Mn胶体电极展示出高的倍率性能1223 F/g (20 A/g)^[61,62]。该胶体电极使金属阳离子从发生一电子法拉第反应到可发生两电

图 9 原位电化学形成胶体电极体系^[58] (网络版彩图)

Figure 9 The formation process of active colloidal materials in an electrical field ^[58] (color online).

子或三电子法拉第反应, 提高了其储存容量。

本课题组进一步利用环氧丙烷诱导的溶胶-凝胶方法合成了高活性胶体材料。合成的 $\text{La}^{3+}:\text{Ni}-\text{O}-\text{Cl}$ 氢氧化物凝胶, 包含Ni、La、O和Cl元素(图10)^[63]。由于缺乏长程有序的晶体结构, 该材料具有丰富的电活性位点和电解质离子快速扩散通道。 Cl^- 离子在电化学反应过程中可帮助形成更多的 OH^- 离子电活性位点, 而 La^{3+} 离子起到稳定材料骨架结构的作用。作为混合超级电容器的正材料, La浓度为0.05时的 $\text{La}^{3+}:\text{Ni}-\text{O}-\text{Cl}$ 氢氧化物凝胶具有203 mAh/g(电流密度1 A/g)的高容量, 其值高于大多数的Ni基电极材料^[63]。与活性炭组装两电极器件, 工作电压达到1.5 V。电流密度为0.66 A/g时, 比容量达到98 F/g, 其能量密度达到31 Wh/kg。电流密度为9.29 A/g时, 比容量达到45 F/g, 能量密度达到14 Wh/kg。循环5000次, 容量保持率为80%。

4 总结与展望

电极材料结晶过程涉及从原子、离子到团簇、晶核, 再到微纳米晶体多个尺度过程, 处于不同能量状态的物质会影响其电化活性。通过调控微观、介观、宏观尺度上团簇结构、晶体结构、界面结构、三维结构可以改善电极材料的电化学性能。离子、电子在固体电极内的微观运输过程是控制电化学储能器件的宏

图 10 环氧丙烷诱导的溶胶-凝胶方法合成 $\text{La}^{3+}:\text{Ni}-\text{O}-\text{Cl}$ 氢氧化物凝胶的(a)制备示意图和(b)化学反应机理示意图^[63] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Schematic illustration of the preparation process for the gelled $\text{La}^{3+}:\text{Ni}-\text{O}-\text{Cl}$ oxyhydroxides. (b) Reaction mechanism of the formation of gels ^[63] (color online).

观电化行为的关键因素之一, 因此构建跨尺度的快速传质和传荷路径可以提高电极材料的性能。电极材料在不同尺度上具有各异的物理化学规律, 研究和调控电极材料在跨尺度上的耦合以及材料-电极-器件耦合也将成为未来研究的重要方向之一。

参考文献

- Liu J, Bao Z, Cui Y, Dufek EJ, Goodenough JB, Khalifah P, Li Q, Liaw BY, Liu P, Manthiram A, Meng YS, Subramanian VR, Toney MF, Viswanathan VV, Whittingham MS, Xiao J, Xu W, Yang J, Yang XQ, Zhang JG. *Nat Energy*, 2019, 4: 180–186

- 2 Liu Q, Su X, Lei D, Qin Y, Wen J, Guo F, Wu YA, Rong Y, Kou R, Xiao X, Aguesse F, Bareño J, Ren Y, Lu W, Li Y. *Nat Energy*, 2018, 3: 936–943
- 3 Li R, Zhang X, Dong H, Li Q, Shuai Z, Hu W. *Adv Mater*, 2016, 28: 1697–1702
- 4 Sun C, Xue D. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 804 (in Chinese) [孙丛婷, 薛东峰. 中国科学: 化学, 2018, 48: 804]
- 5 Jung SK, Kim H, Cho MG, Cho SP, Lee B, Kim H, Park YU, Hong J, Park KY, Yoon G, Seong WM, Cho Y, Oh MH, Kim H, Gwon H, Hwang I, Hyeon T, Yoon WS, Kang K. *Nat Energy*, 2017, 2: 16208
- 6 Chen K, Liang F, Lu X, Xue D. *Nanotechnology*, 2020, 31: 024002
- 7 Liang X, Chen K, Xue D. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703329
- 8 Chen K, Song S, Liu F, Xue D. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6230–6257
- 9 Kitchaev DA, Dacek ST, Sun W, Ceder G. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2672–2681
- 10 Griffith KJ, Wiaderek KM, Cibin G, Marbella LE, Grey CP. *Nature*, 2018, 559: 556–563
- 11 Zheng J, Ye Y, Pan F. *Natl Sci Rev*, 2020, 7: 242–245
- 12 Clément RJ, Lun Z, Ceder G. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 345–373
- 13 Ji H, Urban A, Kitchaev DA, Kwon DH, Artrith N, Ophus C, Huang W, Cai Z, Shi T, Kim JC, Kim H, Ceder G. *Nat Commun*, 2019, 10: 592
- 14 Hong J, Gent WE, Xiao P, Lim K, Seo DH, Wu J, Csernica PM, Takacs CJ, Nordlund D, Sun CJ, Stone KH, Passarello D, Yang W, Prendergast D, Ceder G, Toney MF, Chueh WC. *Nat Mater*, 2019, 18: 256–265
- 15 Li M, Lu J. *Science*, 2020, 367: 979–980
- 16 Xu GL, Liu Q, Lau KKS, Liu Y, Liu X, Gao H, Zhou X, Zhuang M, Ren Y, Li J, Shao M, Ouyang M, Pan F, Chen Z, Amine K, Chen G. *Nat Energy*, 2019, 4: 484–494
- 17 Mariano RG, McKelvey K, White HS, Kanan MW. *Science*, 2017, 358: 1187–1192
- 18 Zhang W, Seo DH, Chen T, Wu L, Topsakal M, Zhu Y, Lu D, Ceder G, Wang F. *Science*, 2020, 367: 1030–1034
- 19 Xu Z, Jiang Z, Kuai C, Xu R, Qin C, Zhang Y, Rahman MM, Wei C, Nordlund D, Sun CJ, Xiao X, Du XW, Zhao K, Yan P, Liu Y, Lin F. *Nat Commun*, 2020, 11: 83
- 20 Chen H, Xu H, Wang S, Huang T, Xi J, Cai S, Guo F, Xu Z, Gao W, Gao C. *Sci Adv*, 2017, 3: eaao7233
- 21 Sun H, Mei L, Liang J, Zhao Z, Lee C, Fei H, Ding M, Lau J, Li M, Wang C, Xu X, Hao G, Papandrea B, Shakir I, Dunn B, Huang Y, Duan X. *Science*, 2017, 356: 599–604
- 22 Deng S, Zhu H, Wang G, Luo M, Shen S, Ai C, Yang L, Lin S, Zhang Q, Gu L, Liu B, Zhang Y, Liu Q, Pan G, Xiong Q, Wang X, Xia X, Tu J. *Nat Commun*, 2020, 11: 132
- 23 Li Z, Gadipelli S, Li H, Howard CA, Brett DJL, Shearing PR, Guo Z, Parkin IP, Li F. *Nat Energy*, 2020, 5: 160–168
- 24 Bi S, Banda H, Chen M, Niu L, Chen M, Wu T, Wang J, Wang R, Feng J, Chen T, Dincă M, Kornyshev AA, Feng G. *Nat Mater*, 2020, 19: 552–558
- 25 Chen BR, Sun W, Kitchaev DA, Mangum JS, Thampy V, Garten LM, Ginley DS, Gorman BP, Stone KH, Ceder G, Toney MF, Schelhas LT. *Nat Commun*, 2018, 9: 2553
- 26 Kitchaev DA, Ceder G. *Nat Commun*, 2016, 7: 13799
- 27 Sun C, Xue D. *CrystEngComm*, 2019, 21: 1838–1852
- 28 Sun CT, Xue DF. *Sci China Tech Sci*, 2019, 62: 707–710
- 29 Hu J, Wang H, Liang X, Xue D. *Sci Sin Tech*, 2020, 50: 650–666 (in Chinese) [胡家乐, 王汇霖, 梁晰童, 薛冬峰. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 650–666]
- 30 Xue DF, Hu JL, Liang XT, Wang HL. *Sci China Tech Sci*, 2020, 63: 1085–1086
- 31 Wang H, Liang X, Xue D. *Nanotechnology*, 2020, 31: 414002
- 32 Xue DF, Wang HL. *Sci China Tech Sci*, 2020, 63
- 33 Chen X, Sun C, Wu S, Yu Y, Xue D. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 2594–2599
- 34 Xu D, Xue D. *J Cryst Growth*, 2006, 286: 108–113
- 35 Zhang Y, Xue D. *Chem Res*, 2020, 31: 1–8 (in Chinese) [张艳平, 薛冬峰, 化学研究, 2020, 31: 1–8]
- 36 Chen K, Pan W, Xue D. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 20077–20081
- 37 Zhu J, Qu T, Su F, Wu Y, Kang Y, Chen K, Yao Y, Ma W, Yang B, Dai Y, Liang F, Xue D. *Dalton Trans*, 2020, 49: 1811–1821

- 38 Hu P, Zhao D, Liu H, Chen K, Wu X. *CrystEngComm*, 2019, 21: 1600–1606
- 39 Kong F, Chen K, Song S, Xue D. *Inorg Chem Front*, 2018, 5: 1962–1966
- 40 Chen K, Yang H, Liang F, Xue D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 909–914
- 41 Cao W, Chen K, Xue D. *Materials*, 2021, 14: 510
- 42 Chen K, Xue D. *Funct Mater Lett*, 2019, 12: 1830005
- 43 Chen K, Xue D. *Nanotechnology*, 2018, 29: 024003
- 44 Chen K, Xue D. *Chem Rec*, 2018, 18: 282–292
- 45 Zhang H, Liu Q, Wang J, Chen K, Xue D, Liu J, Lu X. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 22079–22083
- 46 Chen D, Wang JH, Chou TF, Zhao B, El-Sayed MA, Liu M. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7071–7081
- 47 Chen K, Yin S, Xue D. *Tungsten*, 2019, 1: 287–296
- 48 Chen K, Song S, Xue D. *CrystEngComm*, 2015, 17: 2110–2117
- 49 Chen K, Xue D, Komarneni S. *J Power Sources*, 2015, 275: 136–143
- 50 Chen K, Xue D. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 11168–11172
- 51 Li Q, Li H, Xia Q, Hu Z, Zhu Y, Yan S, Ge C, Zhang Q, Wang X, Shang X, Fan S, Long Y, Gu L, Miao GX, Yu G, Moodera JS. *Nat Mater*, 2021, 20: 76–83
- 52 Chen K, Liu F, Song S, Xue D. *CrystEngComm*, 2014, 16: 7771–7776
- 53 Liu F, Song S, Xue D, Zhang H. *Adv Mater*, 2012, 24: 1089–1094
- 54 Shen K, Zhang L, Chen X, Liu L, Zhang D, Han Y, Chen J, Long J, Luque R, Li Y, Chen B. *Science*, 2018, 359: 206–210
- 55 Jiao S, Xue D. *Ref Module Earth Sys Environ Sci*, 2020, doi:10.1016/B978-0-12-819723-3.00015-9
- 56 Chen K, Xue D. *Chin J Appl Chem*, 2018, 35: 1067 (in Chinese) [陈昆峰, 薛冬峰. 应用化学, 2018, 35: 1067]
- 57 Chen K, Xue D. *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 175 (in Chinese) [陈昆峰, 薛冬峰. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 175]
- 58 Liang X, Xue D. *Chin J Inorg Chem*, 2020, 40: 1393–1400
- 59 Liang X, Xue D. *Nanotechnology*, 2020, 31: 074001
- 60 Liang X, Xue D. *Nanotechnology*, 2020, 31: 374003
- 61 Jiao S, Xue D. *Nanotechnology*, 2020, 31: 424004
- 62 Jiao S, Xue D. *Nanotechnology*, 2020, 31: 354004
- 63 Chen K, Liang F, Xue D. *Dalton Trans*, 2020, 49: 1107–1115

Crystallization design of multicale electrode materials for electrochemical energy storage

Kunfeng Chen¹, Dongfeng Xue^{2*}

¹ State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China

² Multiscale Crystal Materials Research Center, Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China

*Corresponding author (email: df.xue@siat.ac.cn)

Abstract: Electrochemical energy storage devices include solid/gas/liquid interface reactions, electron, ion and mass transmission processes, which were across a range of micro-meso-macro scales. The macro-electrochemical properties of electrode materials are the comprehensive manifestations of different scale influence factors. From the crystallization point of view, this article introduces the crystal structure, interface structure and three-dimensional structure which are beneficial to ion and electron transfer, and develops a new type of colloidal electrode material, which strengthens the electrochemical properties of electrode material. Guided by functional application, integrating atomic molecules, materials and devices to design multiscale electrode materials is one of the directions to solve the problems faced by electrochemical energy storage devices.

Keywords: multiscale, electrode materials, electrochemical energy storage, crystallization

doi: [10.1360/SSC-2021-0024](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0024)