

物理所等在冷冻电镜观察金属锂电池材料和界面方面获进展

虽然锂离子电池商业化已有30年，但是由于表征技术的限制，许多电池材料和界面相关的难题，如固体电解质界面SEI膜性质，一直困扰着电池学术界和工业界。随着未来高能量密度锂硫电池、锂空电池和固态电池的发展，针对其中电池材料和界面的表征越来越具有挑战性。这是因为涉及的材料和界面含有较多轻元素，具有较高的化学活性，且对空气和电子辐照敏感。冷冻电镜（Cryo-EM）自2017年首次被应用到电池材料领域中，在表征辐照敏感材料上发挥着重要的作用，取得了前所未有的结果，如金属锂非晶到结晶的形核过程。因此，Cryo-EM在材料领域也备受关注，帮助解决了许多电池材料与界面相关的关键性科学问题（图1）。

近期，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心先进材料与结构分析实验室特聘研究员王雪峰、清洁能源实验室研究员王兆翔和国内高校相关课题组合作，在冷冻电镜观察金属锂电池材料和界面方面开展了一系列工作。

根据电池材料的特点，研究人员总结并发展了Cryo-EM用于材料领域的工作流程（图1），包括样品制备、转移、成像和数据处理过程，以尽量减少对样品的污染、损坏和误导性分析，获得样品真实和准确的结构信息。此外，从体相材料、固-固界面和固-液界面三个方面系统地总结了Cryo-EM表征电池材料和界面的最新研究进展和有待解决的问题，展望了未来Cryo-EM的技术发展和在电池领域的应用需求。此外，研究人员通过cryo-TEM和cryo-EELS研究了碳纳米管空腔储锂机制，证实了碳纳米孔中确实可以存在金属性锂。通过比较储锂与储钠行为，指出微孔存储活性金属的前提条件（图2）：载体材料具有离子通道，以便离子进入到孔内；空腔中存在吸引金属离子沉积的诱导物质，如 FeC 。这两个条件为多孔集流体微结构的设计提供了理论指导和实验策略，有望实现金属锂的限域存储，从而抑制锂枝晶的生长。固体电解质界面SEI膜是指在电极表面由电解液参与（电）化学副反应产生的电子绝缘且离子导通的钝化层，会直接影响电池的库伦效率、循环寿命、容量以及安全性等。因此，SEI膜被认为是电池内十分重要却了解甚少的部分。通过cryo-TEM和其他先进表征，该研究解析了SEI膜在不同工况下的结构和演变，包括不同基底材料【金属锂（图3）、石墨（图4）和硅（图5）】、不同电解液和不同电化学状态。这些结果联结了电池界面结构、电化学性能、改进方法，指出有益的SEI膜应富含惰性无机成分，薄且电化学稳定。

相关研究结果不仅加深了人们对电池材料与界面微观结构的认识，而且提供了电极材料、电解质材料、载体材料及其界面的设计理念和思路，推进了未来高性能高安全电池的发展和应用。相关成果发表在*iscience*、*Energy Storage Materials*、*Nano Energy*、*Nano Letter*和*Cell Reports Physical Science*上。相关工作得到了国家自然科学基金和北京市自然科学基金的资助。

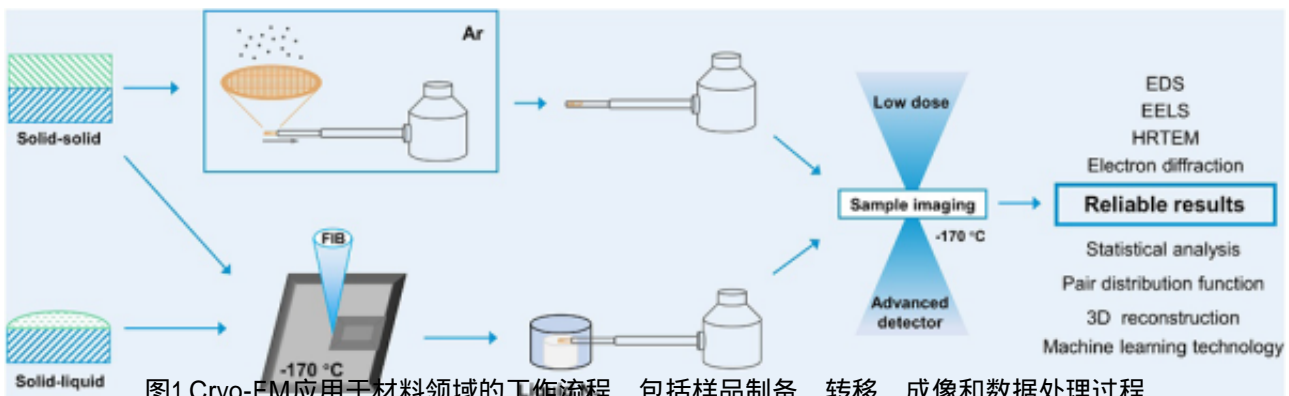


图1 Cryo-EM应用于材料领域的工作流程，包括样品制备、转移、成像和数据处理过程

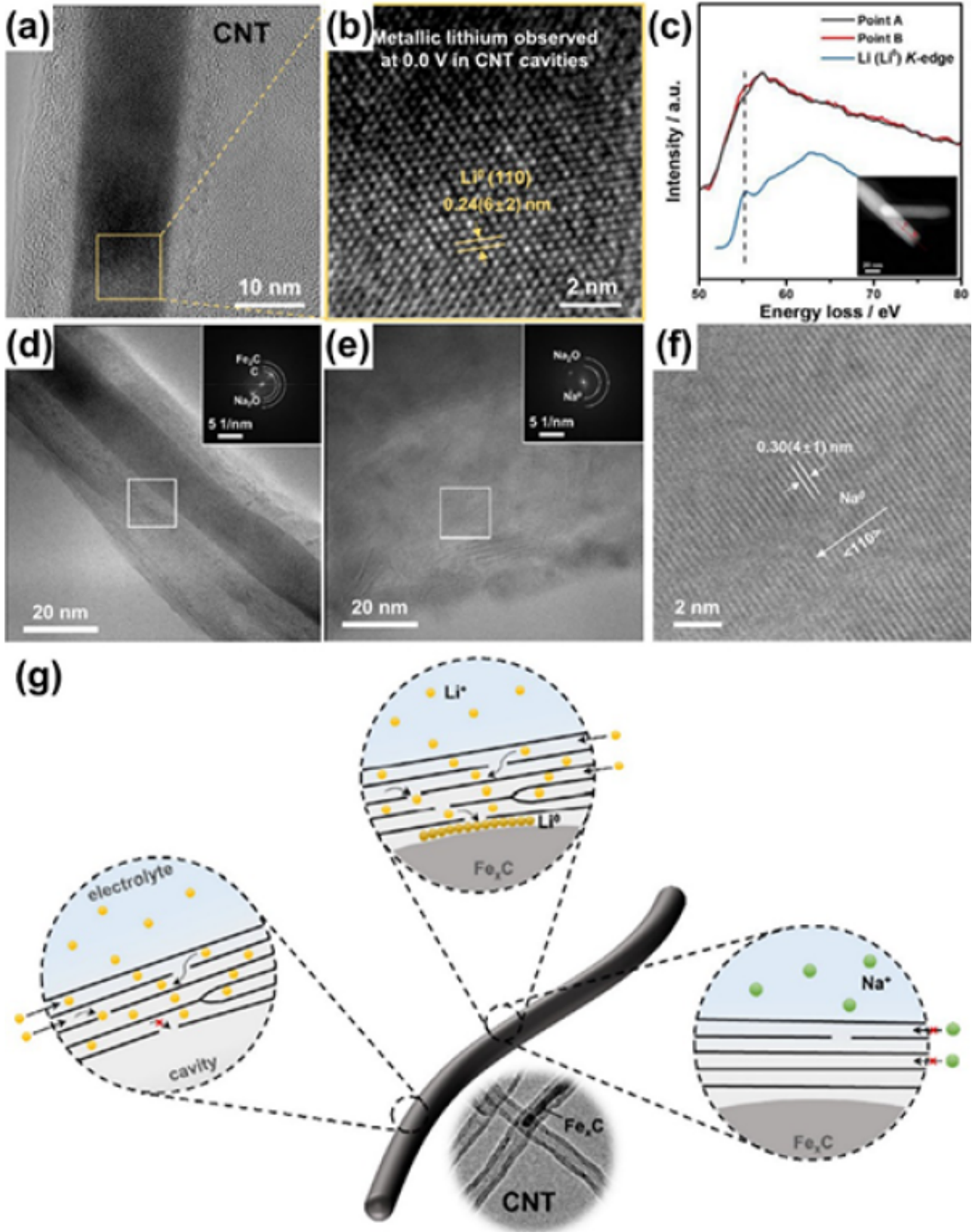


图2 CNT储锂（放电到0 V）的cryo-TEM图像（a）、黄框区域的放大图像（b）以及EELS线扫（c）；CNT储钠（沉积2 mAh cm⁻²）的cryo-TEM图像（d-f），图中的插入图为对应的白框区域的FFT图像，（f）是（e）白框位置的放大图；（g）Li⁺/Na⁺在CNT中的传输与CNT腔中金属锂的形成机理的示意图

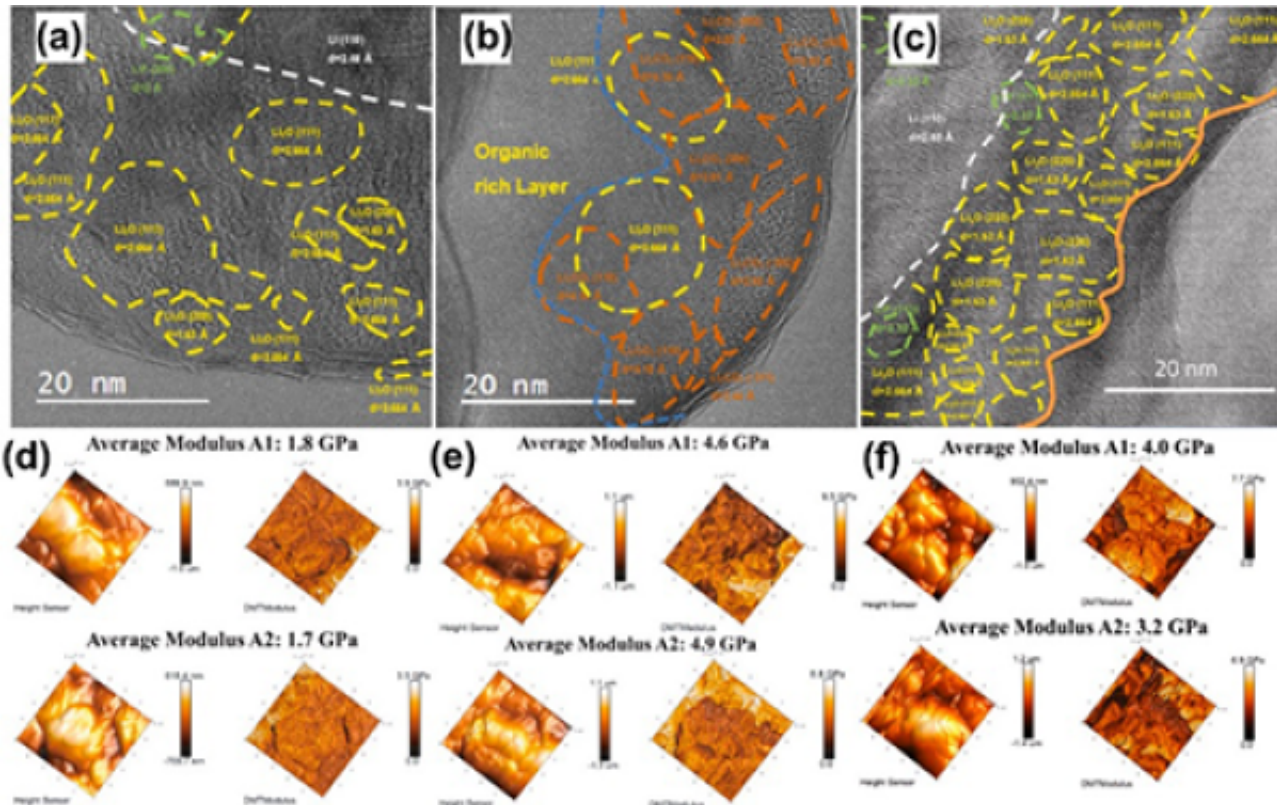


图3 SEI膜中有机、无机组分分布 (a-c) 及其对应的力学性能 (d-f) , (a) 和 (d) 1 M LiPF6 EC:DEC (1:1 v/v) ; (b) 和 (e) 1 M LiTFSI DOL:DME (1:1 v/v) + 2wt.% LiNO₃ ; (c) 和 (f) 2.2 M LiTFSI + 0.2 M LiPO2F2 FEC:HFE (2:1 v/v)

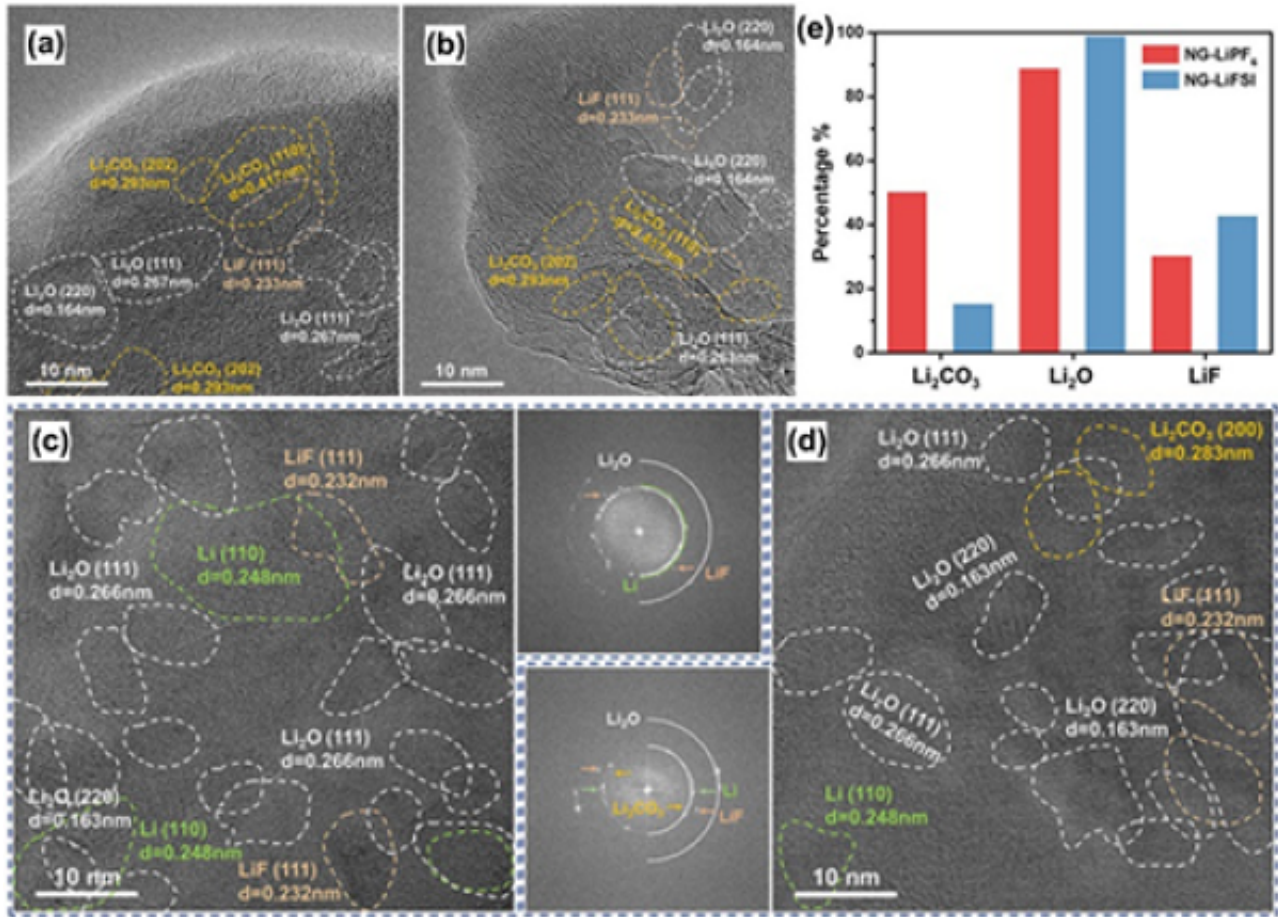


图4 石墨在LiFSI (a和c) 和LiPF₆ (b和d) 电解液中充/放电到不同状态表面SEI膜的cryo-TEM图像, (a-b) 首周放电到0 V, (c-d) 20周循环后, 插入图是对应的FFT图像; (e) 循环20周后石墨表面SEI膜中三种主要无机成分的统计数据

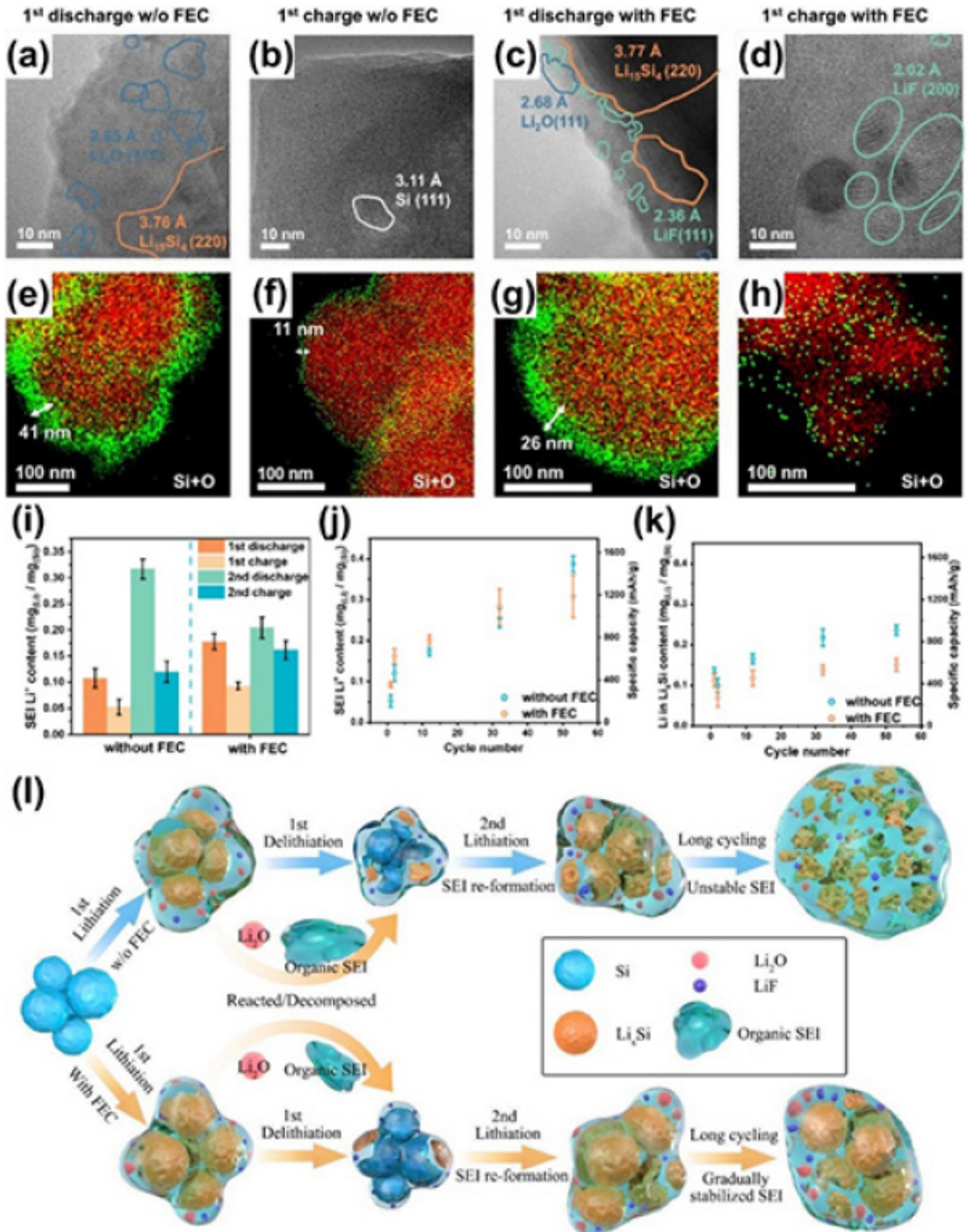


图5 首周循环过程中cryo-HRTEM图像 (a-d) 和EDS面扫 (e-h) ; (i) 前两周循环过程中SEI膜含量的演变; (j) 多周循环后SEI膜含量的演变; (k) 多周循环后非活性的 Li_xSi 合金含量的演变; (l) 循环过程中Si负极结构及其表面SEI膜的演变

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/177207.html>