

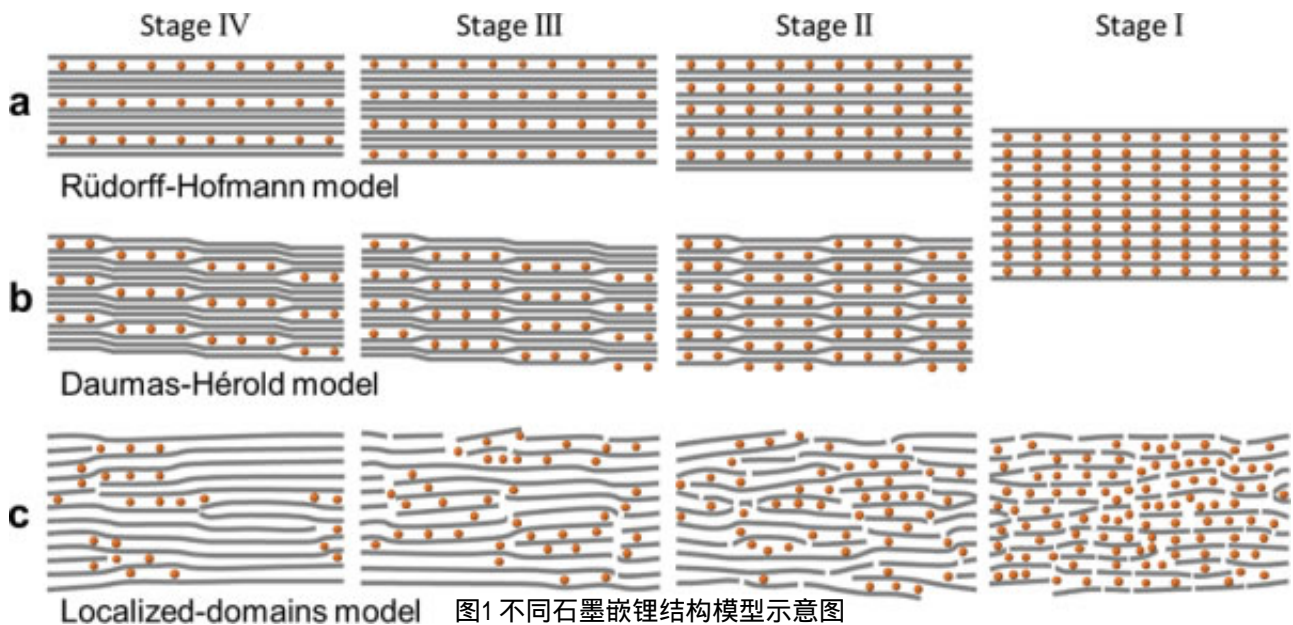
物理所利用冷冻电镜解锁石墨嵌锂阶结构微观本质与演变

石墨是商用锂离子电池的关键负极材料，也是最常见的二维材料。锂离子嵌入石墨会形成一系列阶结构，阶的微观结构决定着石墨嵌入化合物的物理化学性质。然而它的微观图像及其形成和转变动力学并不清晰，这限制了准确预测石墨嵌入化合物相关性质与性能，也阻碍了石墨在不同工况下的实际应用，比如快速充电。目前，研究人员主要提出了两种模型（Rüdorff-Hofmann和Daumas-Hérol模型）来描述石墨嵌锂形成的阶结构及其演变（图1a-b）。这两种模型显示出相同的长程有序结构，而具有不同的短程结构。揭示阶结构的微观真实面纱需要借助对纳米或者原子结构敏感的代表征技术，如透射电子显微镜（TEM）。由于石墨材料对辐照敏感，常规TEM难以得到石墨及其嵌入化合物的真实纳米或者原子结构。

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特聘研究员王雪峰、研究员王兆翔和副研究员肖睿娟等利用冷冻透射电子显微镜（cryo-TEM）和其他表征技术以及理论计算与模拟在纳米尺度上揭示了锂离子嵌入石墨后形成阶结构的特征及其演变机制。

结果发现，锂离子不均匀地嵌入石墨层间，产生局域应力，导致石墨结构发生扭曲变形，形成位错。不同阶结构之间的转变是通过锂离子扩散以及位错的移动、相互作用和转换实现的。每种阶结构锂化石墨在宏观上是均匀的（具有特征的平均晶面间距和衍射花样的长程有序排列），但在微观上是不均匀的（由不同的阶结构和位错组成）。基于此，该团队提出局域畴结构模型（Localized-domains model，图1c）来描述石墨嵌锂过程中的结构演变。该研究结果联结了锂化石墨中的长程有序结构和局域结构，更新了人们对阶结构及其演变的认识，提出通过缺陷工程改善石墨嵌锂动力学并有望应用于快充电池。

相关成果以Localized-Domains Staging Structure and Evolution in Lithiated Graphite为题发表在Carbon Energy上。上述研究工作得到国家自然科学基金委和北京市自然科学基金的资助。



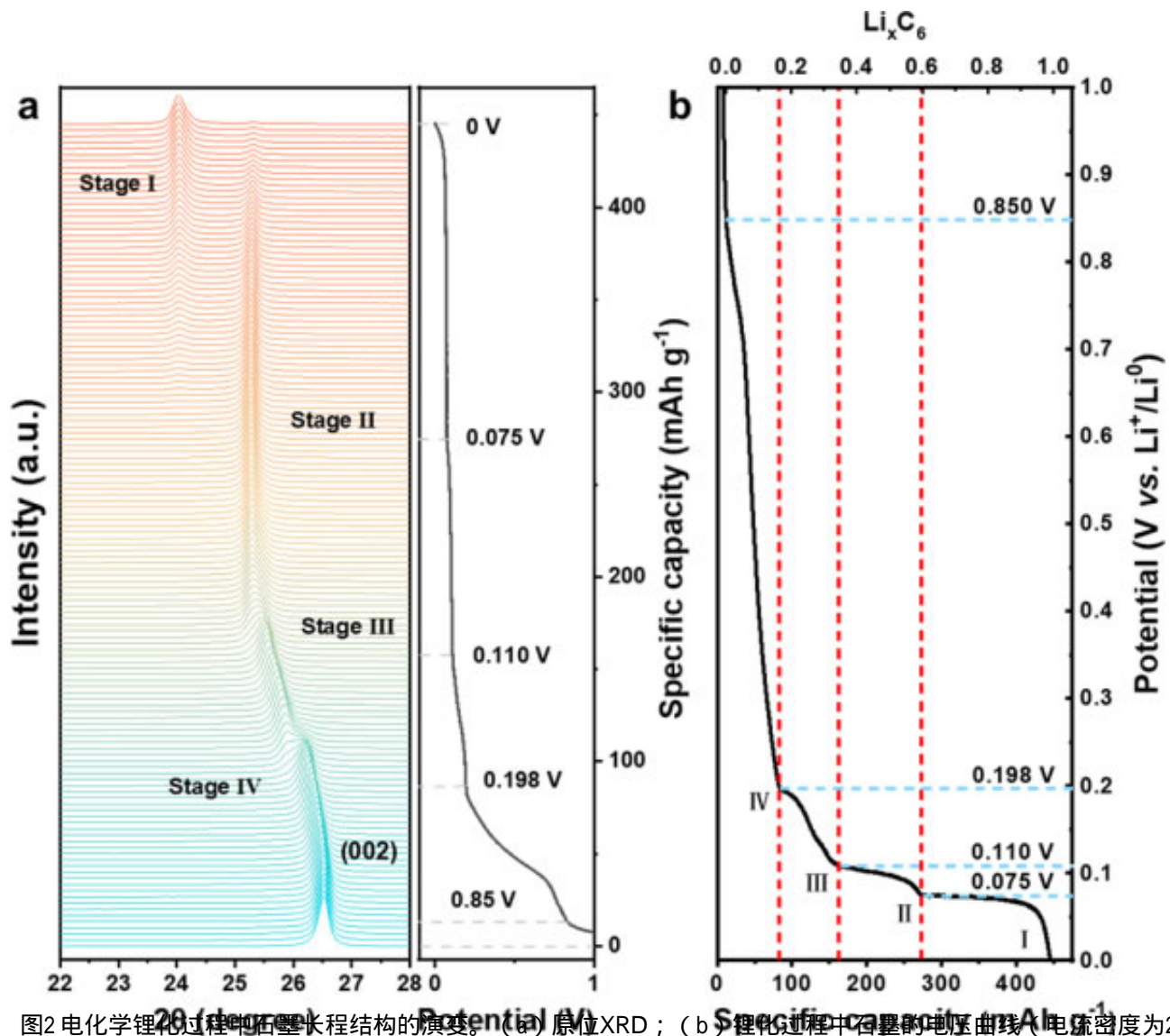


图2 电化学锂化过程中石墨长程结构的演变。(a) 原位XRD；(b) 锂化过程中石墨的电压曲线（电流密度为 20 mA g^{-1} ）。

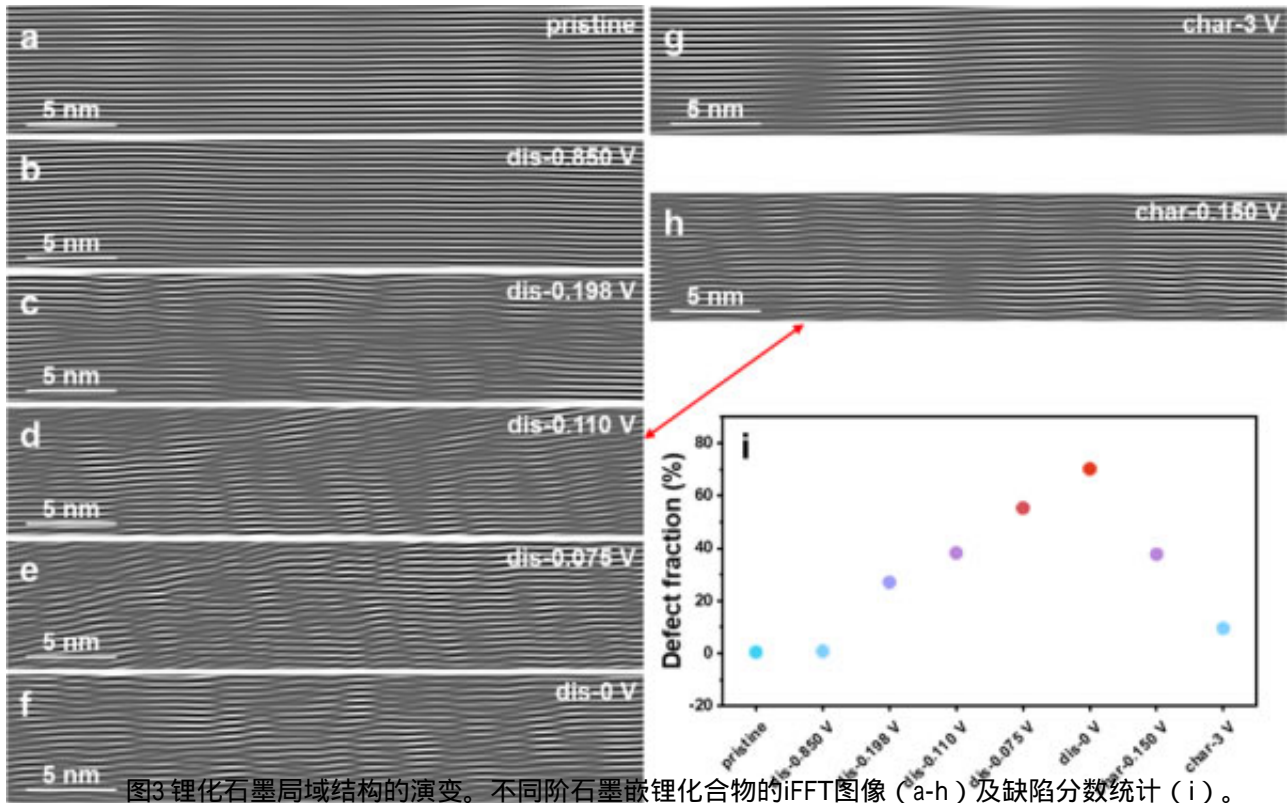


图3 锂化石墨局域结构的演变。不同阶石墨嵌锂化合物的iFFT图像 (a-h) 及缺陷分数统计 (i)。

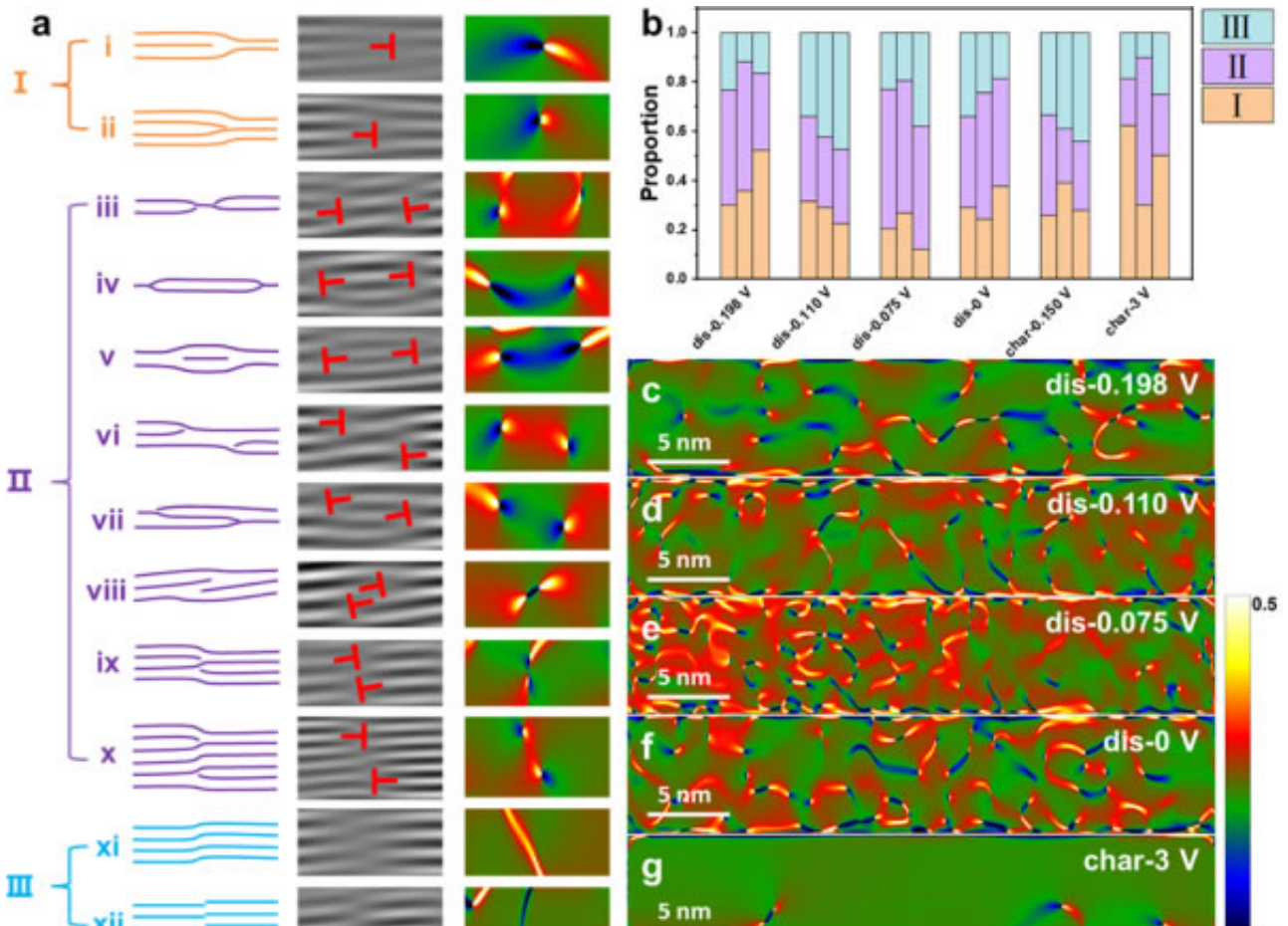


图4 锂化石墨中缺陷的类型及其演变。(a) 缺陷示意图及其对应的iFFT图像和应力分布；不同阶石墨嵌锂化合物中的缺陷类型演变 (b) 及应力分布 (c-g)。

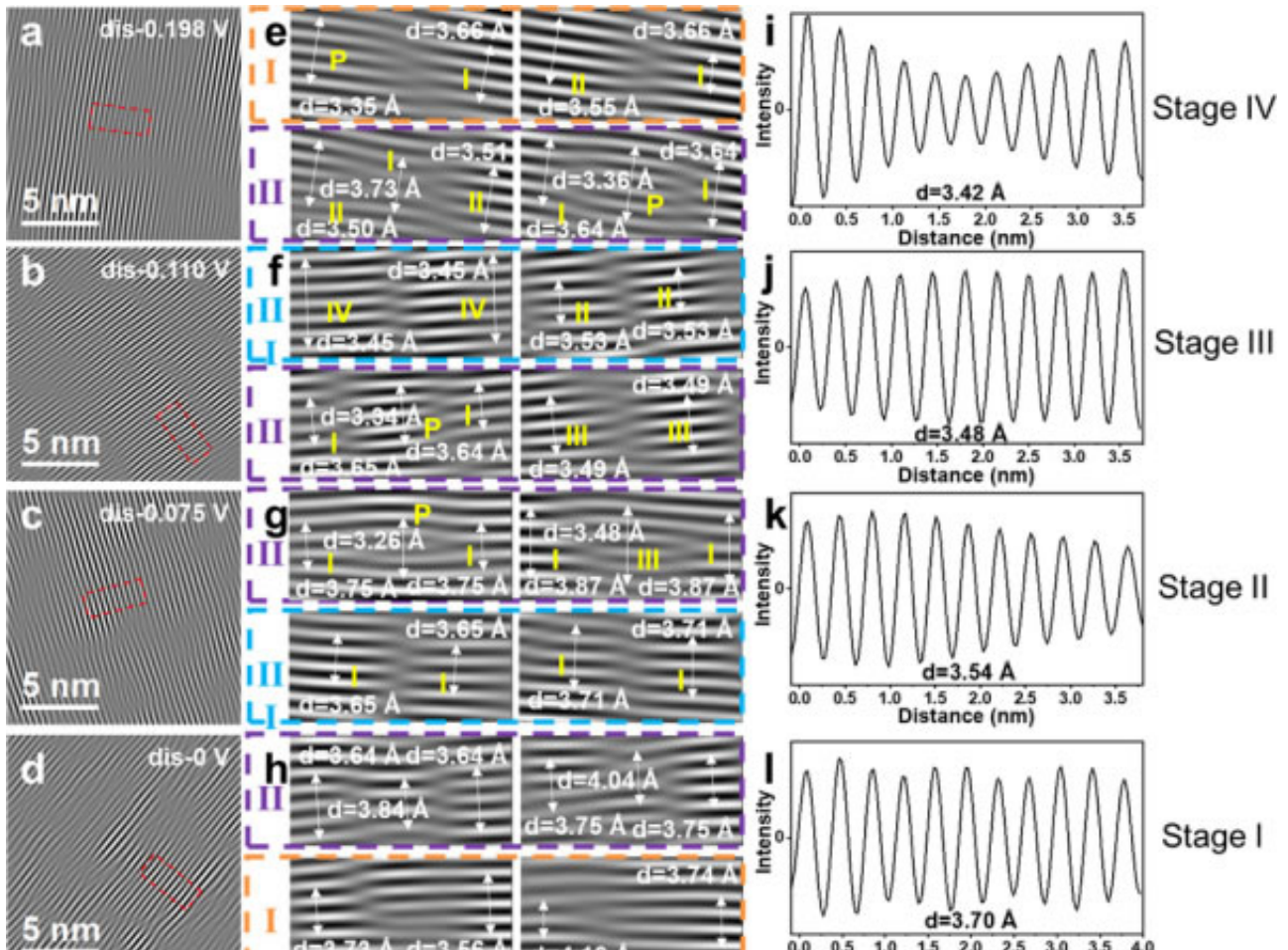


图5 锂化石墨中的长程结构和短程结构。不同阶石墨嵌锂化合物的iFFT图像(a-d)及其中的短程结构(e-h)和平均晶面间距(i-l)。

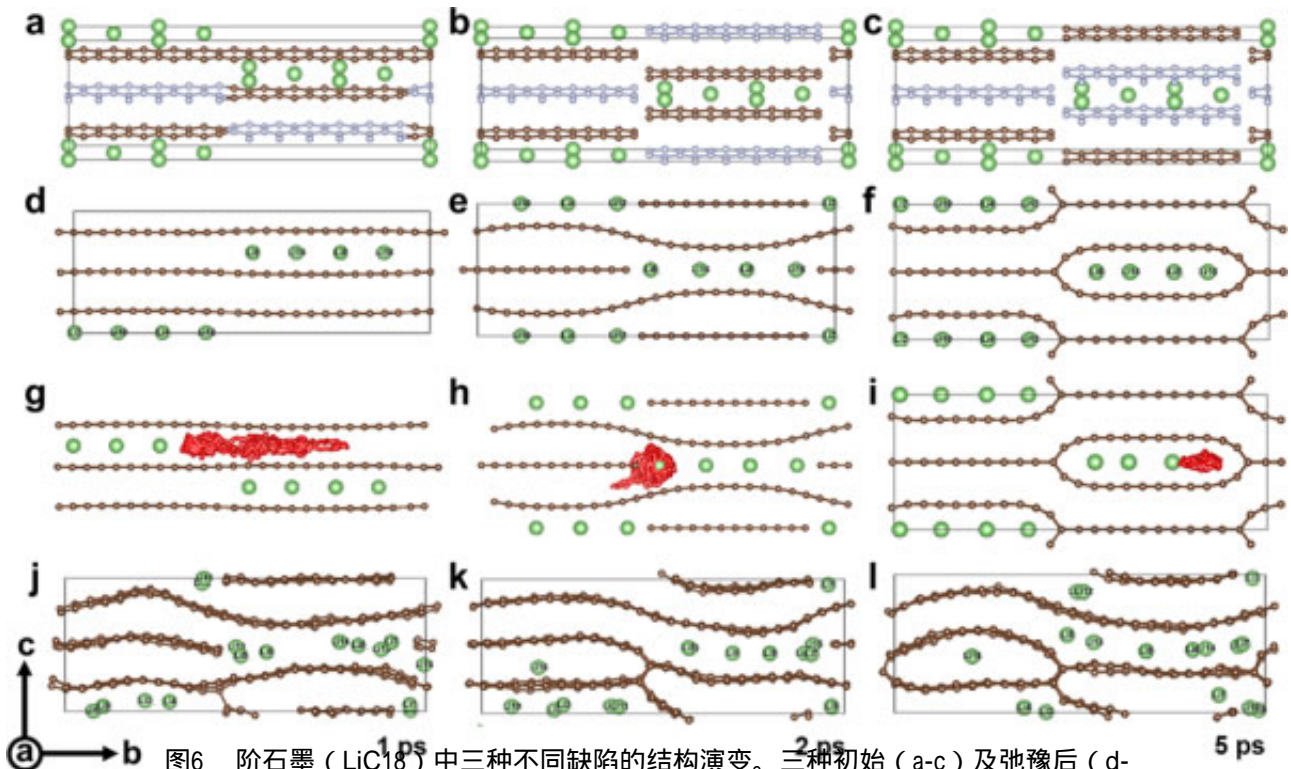


图6 阶石墨(LiC₁₈)中三种不同缺陷的结构演变。三种初始(a-c)及弛豫后(d-
f)和(g-i)和(j-l)。

f) 的具有不同缺陷的LiC₁₈结构；(g-i) 三种结构中锂离子的扩散路径；(j-l) (e) 中结构随着时间的演变。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/187642.html>