

中国科学院物理研究所 A04组供稿
北京凝聚态物理国家研究中心

第96期

2021年12月28日

冷冻电镜观察辐照敏感电池材料与界面

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的锂硫电池、锂空电池和固态电池的发展，针对其中的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的轻元素，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 (*Nano Lett.* **2017**, 17 (12), 7606-7612.)，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 (*Nat. Mater.* **2020**, 19 (12), 1339-1345.)。因此，Cryo-EM在材料领域也备受关注，帮助解决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A04组王雪峰特聘研究员、清洁能源实验室E01组王兆翔研究员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。相关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，共同推进未来高性能高安全电池的发展和应用。

具体研究结果如下：

1. 根据电池材料的特点，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，获得样品最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。
2. 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)：1) 载体材料具有离子通道，以便离子进入到孔内；2) 空腔中存在吸引金属离子沉积的诱导物质，如 Fe_xC 。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。
3. 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，它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膜被认为是电池内最重要的却了解最少的部分。通过cryo-TEM和其它先进表征，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。

相关工作发表在*iScience*, *Energy Storage Materials*, *Nano Energy*, *Nano Letter*和*Cell Reports Physical Science*，得到了国家自然科学基金委和北京市自然科学基金的资助。

1. Weng, S.; Li, Y.; Wang, X., Cryo-EM for Battery Materials and Interfaces: Workflow, Achievements and Perspectives. *iScience* **2021**, 24 (12), 103402.

<https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103402>

2. Yang, G.; Liu, Z.; Weng, S.; Zhang, Q.; Wang, X.; Wang, Z.; Gu, L.; Chen, L., Iron Carbide Allured Lithium Metal Storage in

Carbon Nanotube Cavities. *Energy Storage Materials* **2021**, 36, 459-465.

<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.01.022>

3. Yuan, S.; Weng, S.; Wang, F.; Dong, X.; Wang, Y.; Wang, Z.; Shen, C.; Bao, J. L.; Wang, X.; Xia, Y., Revisiting the Designing Criteria of Advanced Solid Electrolyte Interphase on Lithium Metal Anode under Practical Condition. *Nano Energy* **2021**, 105847.

<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105847>

4. Yang, G.; Zhang, S.; Weng, S.; Li, X.; Wang, X.; Wang, Z.; Chen, L., Anionic Effect on Enhancing the Stability of a Solid Electrolyte Interphase Film for Lithium Deposition on Graphite. *Nano Lett.* **2021**, 21 (12), 5316-5323.

<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01436>

5. Zhang, X.; Weng, S.; Yang, G.; Li, Y.; Li, H.; Su, D.; Gu, L.; Wang, Z.; Wang, X.; Chen, L., Interplay between solid-electrolyte interphase and (in)active Li_xSi in silicon anode. *Cell Reports Physical Science* **2021**, 100668.

<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100668>

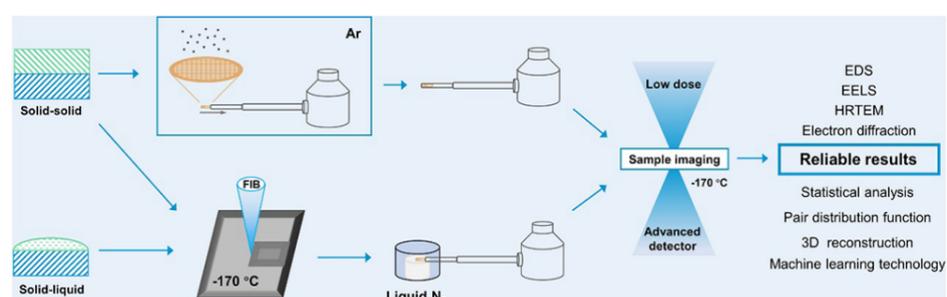


图1. Cryo-EM应用于材料领域的工作流程，包括样品制备、转移、成像和数据处理过程。¹

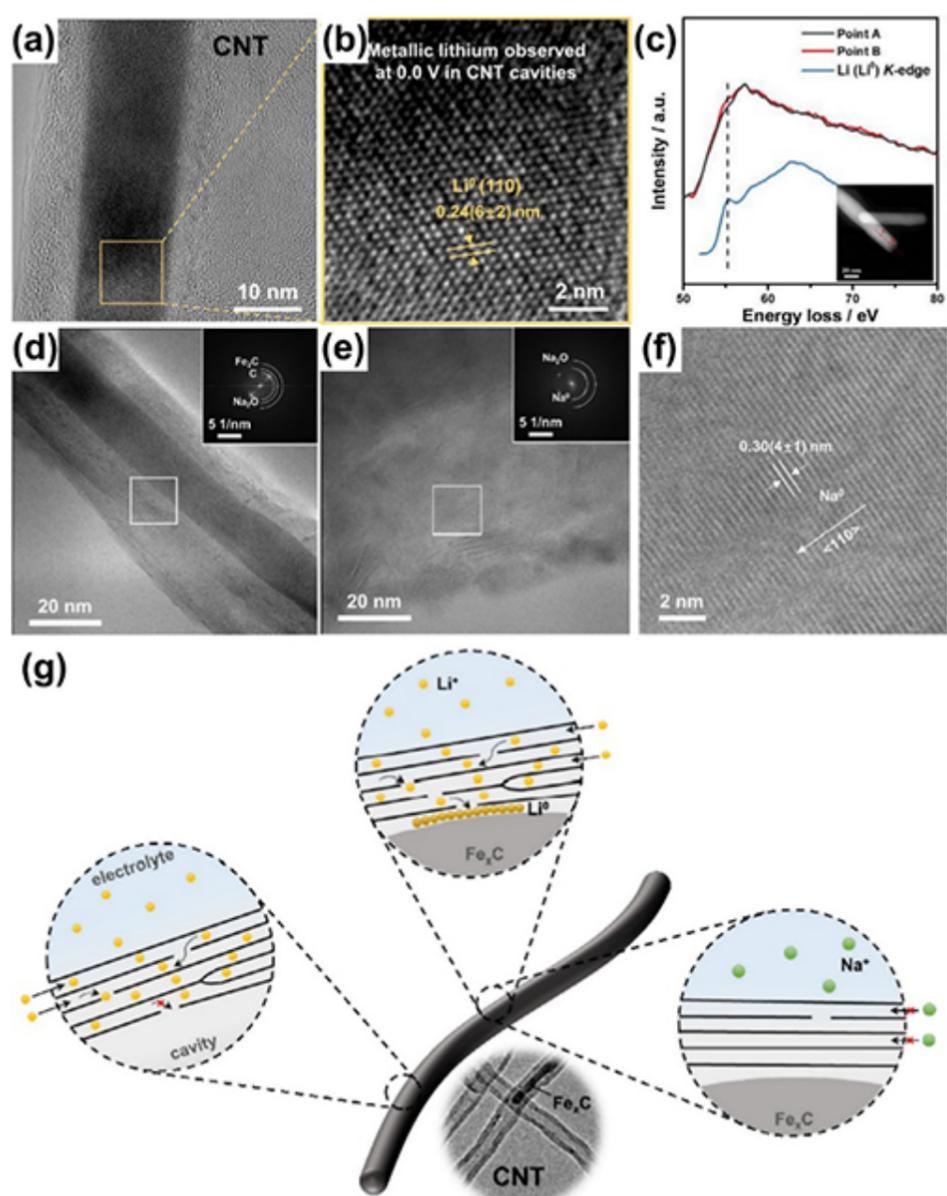


图2. CNT储锂（放电到0 V）的cryo-TEM图像（a）、黄框区域的放大图像（b）以及EELS线扫（c）；CNT储钠（沉积 2 mAh cm^{-2} ）的cryo-TEM图像（d-f），图中的插入图为对应的白框区域的FFT图像，（f）是（e）白框位置的放大图；（g） Li^+ / Na^+ 在CNT中的传输与CNT腔中金属锂的形成机理的示意图。²

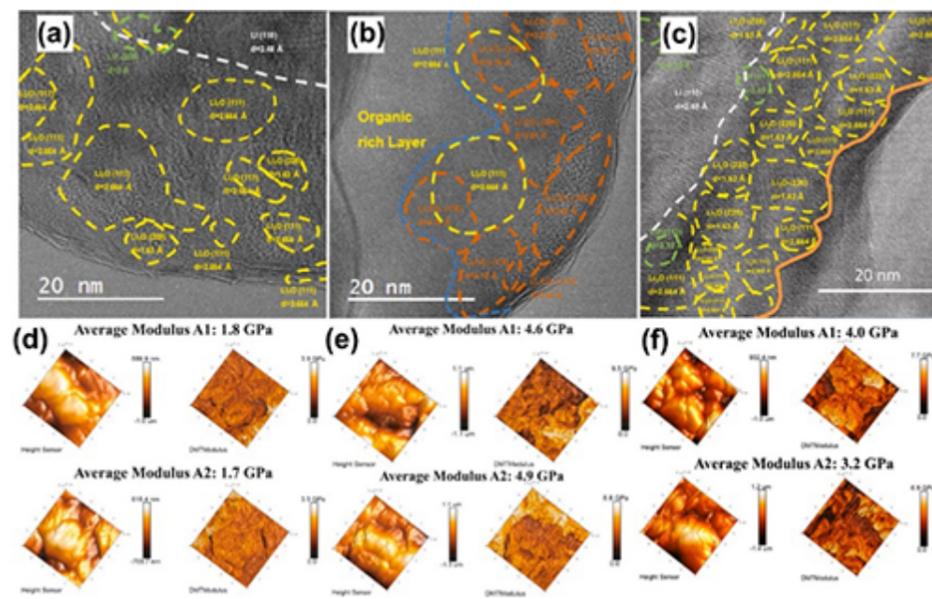


图3. SEI膜中有机、无机组分分布 (a-c) 及其对应的力学性能 (d-f) , (a) 和 (d) 1 M LiPF₆ EC:DEC (1:1 v/v); (b) 和 (e) 1 M LiTFSI DOL:DME (1:1 v/v) + 2wt.% LiNO₃; (c) 和 (f) 2.2 M LiTFSI + 0.2 M LiPO₂F₂ FEC:HFE (2:1 v/v)。³

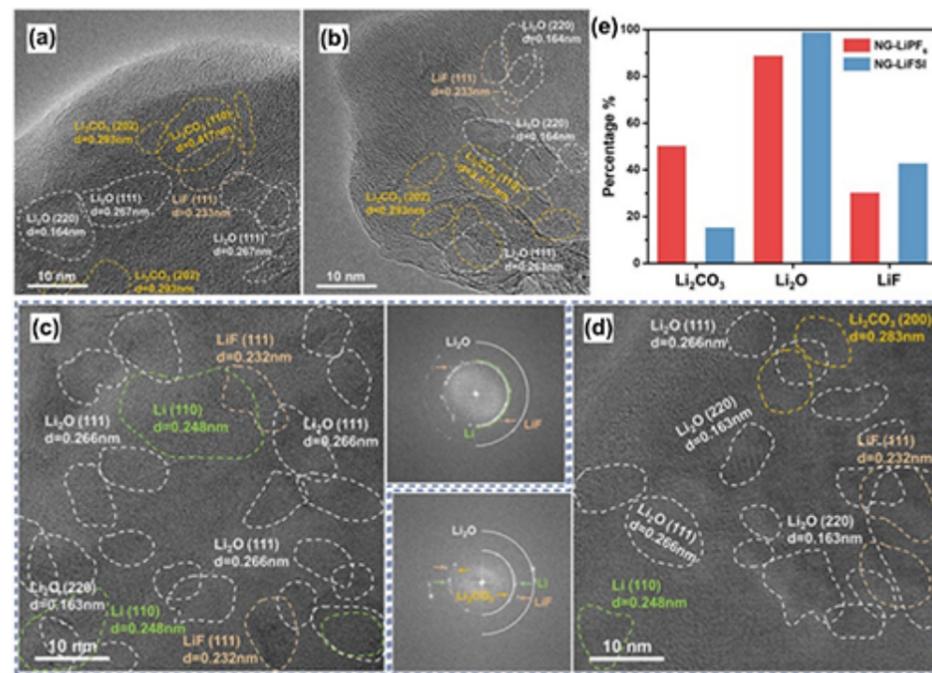


图4. 石墨在LiFSI (a和c) 和LiPF₆ (b和d) 电解液中充/放电到不同状态表面SEI膜的cryo-TEM图像, (a-b) 首周放电到0 V, (c-d) 20周循环后, 插入图是对应的FFT图像; (e) 循环20周后石墨表面SEI膜中三种主要无机成分的统计数据。⁴

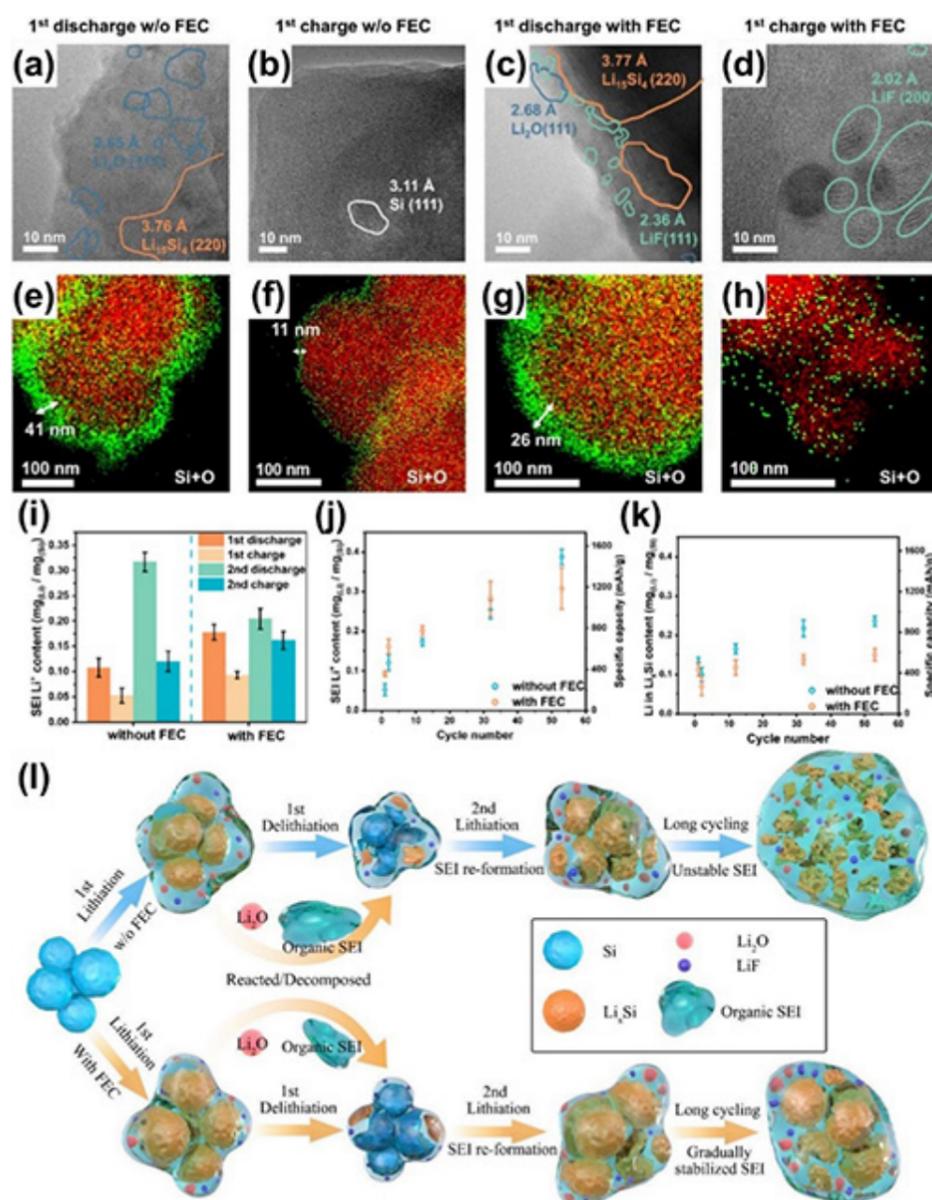


图5. SEI膜在石墨和Si上的演化及性能。 (a-h) 石墨和Si在不同阶段表面SEI膜的cryo-TEM图像; (i-k) SEI膜中Li⁺含量和Li在LiSi中的含量 vs. 循环次数; (l) SEI膜在Si上的演化示意图。

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。⁵

[Cell Reports Physical Science 2, 100668 \(2021\).pdf](#)

[Energy Storage Materials 36, 459 \(2021\).pdf](#)

[iScience 24, 103402 \(2021\).pdf](#)

[Nano Energy 83, 105847 \(2021\).pdf](#)

[Nano Lett. 21, 5316 \(2021\).pdf](#)

[电子所刊](#) [公开课](#) [微信](#) [联系我们](#) [友情链接](#) [所长信箱](#) [违纪违法举报](#)

