中美科学家通过冷冻透射电镜揭示电化学沉积锂的原子级结构

作者：writer 来源：爱科学

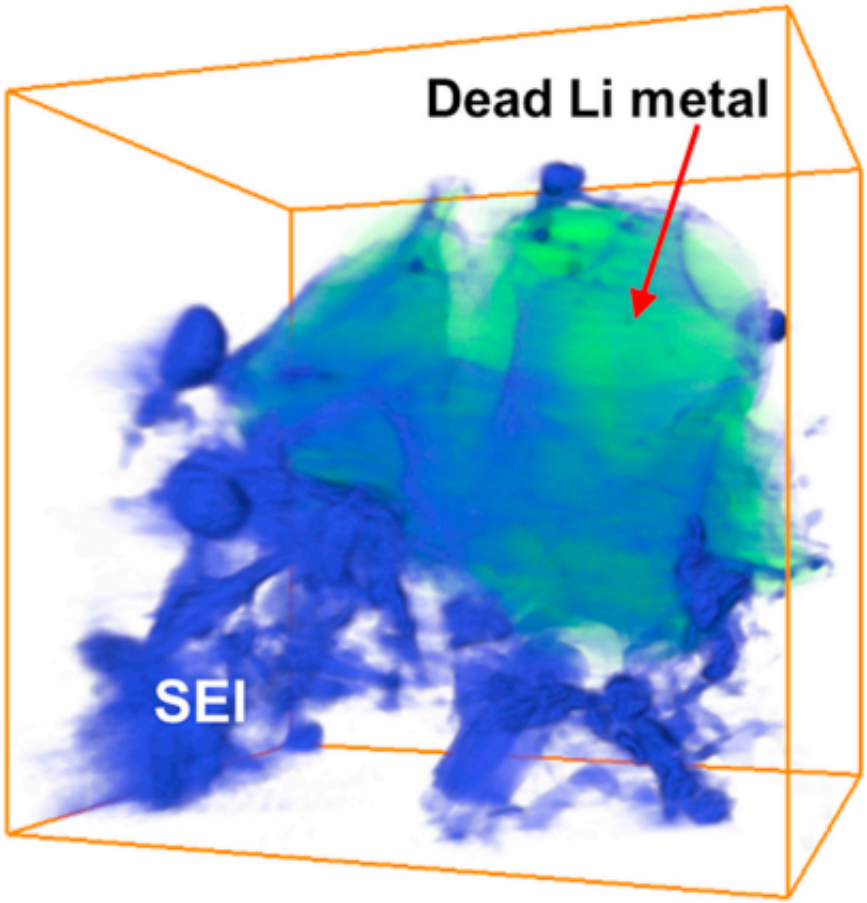
本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/16222.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中美科学家通过冷冻透射电镜揭示电化学沉积锂的原子级结构。2021年10月18日，南方科技大学的谷猛教授与加州大学圣地亚哥分校的孟颖教授团队合作在Matter上发表了一篇题为Conformal Three-Dimensional Interphase of Li Metal Anode Revealed by Low Dose Cryo-Electron Microscopy的新研究。

课题组通过超低电子计量冷冻透射电子显微镜和Tomography技术结合，揭示了电化学沉积锂金属的原子级结构及其固体电解质界面（SEI）的三维（3D）结构细节。

论文通讯作者是孟颖、谷猛；第一作者是韩兵、李相妍。



由于SEI在延长锂离子电池寿命和容量保持方面的重要性，在过去的几十年中，科研工作者们对SEI进行了大量研究。电池循环过程中，SEI的动态生长和破裂与液态电解质和电极表面之间的反应密切相关。理想情况下，SEI应在初始循环过程中形成，然后作为锂金属和电解质之间的阻隔层，防止在后续循环中连续消耗锂金属源和电解质。因此，许多研究人员试图优化电解质的组成，以在锂金属电极上形成稳定且均匀的SEI钝化层。Peled等早期学者描绘了马赛克SEI结构，其中无机 SEI 组分（纳米级 Li2O、LiF、Li2CO3 等）似乎随机组装在负极表面。为了确定这些 SEI排列是随机形成还是由尚未发现的机制驱动，需要具有高空间分辨率的分析技术来准确探测这些纳米相的身份和分布。然而，之前对SEI的研究严重依赖光谱技术，例如X射线光电子能谱（XPS）、尖端增强拉曼、核磁共振（NMR）和其他先进的分析方法。并且，由于SEI样品对空气和探测源（如电子束）极其敏感，因此很少报道原子尺度上SEI的成分、组分分布和形态结构，更不用说SEI的三维结构信息。为了更好地了解锂金属负极的失效机制，我们需要更清晰的描绘不同充放电状态下的SEI演化图，这将有助于我们进一步了解SEI层的作用及其与锂金属性能的关系。

近日，南方科技大学的谷猛副教授联合加州大学圣地亚哥分校的Ying Shirley Meng教授团队通过使用超低电子计量冷冻透射电子显微镜，揭示了电化学沉积锂金属的原子级结构及其固体电解质界面（SEI）的三维（3D）结构细节。由于SEI表层主要由无定形聚合物基质混合着LiF和Li2O的纳米晶组成，当锂金属完全剥离时，SEI的三维框架会弯曲和起皱。SEI表层具有柔韧性和弹性的SEI成分在锂金属剥离后可以有效保持完整的SEI 3D框架。完整的SEI网络能够在随后的循环中在先前形成的SEI框架内成核和生长锂金属，从而防止大量额外的SEI形成。此外，在精确控制压力下循环的电池，可以进一步提高SEI的利用率，并有效提高电池库仑效率（CE）。此过程证明了对锂金属负极精确施加压力可有效减少死锂和额外SEI形成。

FEC改性的EC/DEC电解质中，SEI中LiF含量的提高被认为是提高性能的主要因素。然而，它的结构和分布在该领域引起了激烈的争论。Li等人在他们的研究中没有发现LiF，然而科学家们先前大量报道了LiF在稳定SEI方面的重要作用。我们认为，电子剂量的控制在准确成像锂金属上SEI方面起着至关重要的作用。因此，相比于Li等人使用的30000 e Å − 2
电子计量，我们开发了一种低剂量冷冻电镜技术，仅仅允许使用80 e Å − 2 电子计量来采集
HRTEM 图像。

我们对从相同样品进行了微米级到原子级的表征，图中表明，FEC添加剂在锂金属（图
1B）上诱导形成了均匀且薄的SEI层（~25
nm），其中我们观测到LiF纳米晶体分布在SEI表皮的内层（图 1C-
E）。图1D中的HRTEM清楚地显示了 LiF的 {002}
晶面和高分辨原子级像。同时，在SEI的表面，我们发现了大量的 Li2O，如图1F所示。纳米晶LiF和Li2O岛状颗粒随机分布在无定形聚合物基质内，形成了绝缘SEI层的常规结构。因此，添加FEC可以诱导均匀薄的SEI层和LiF这种更稳定的无机晶体，并最大限度地减少不稳定的Li2CO3
组分生成。

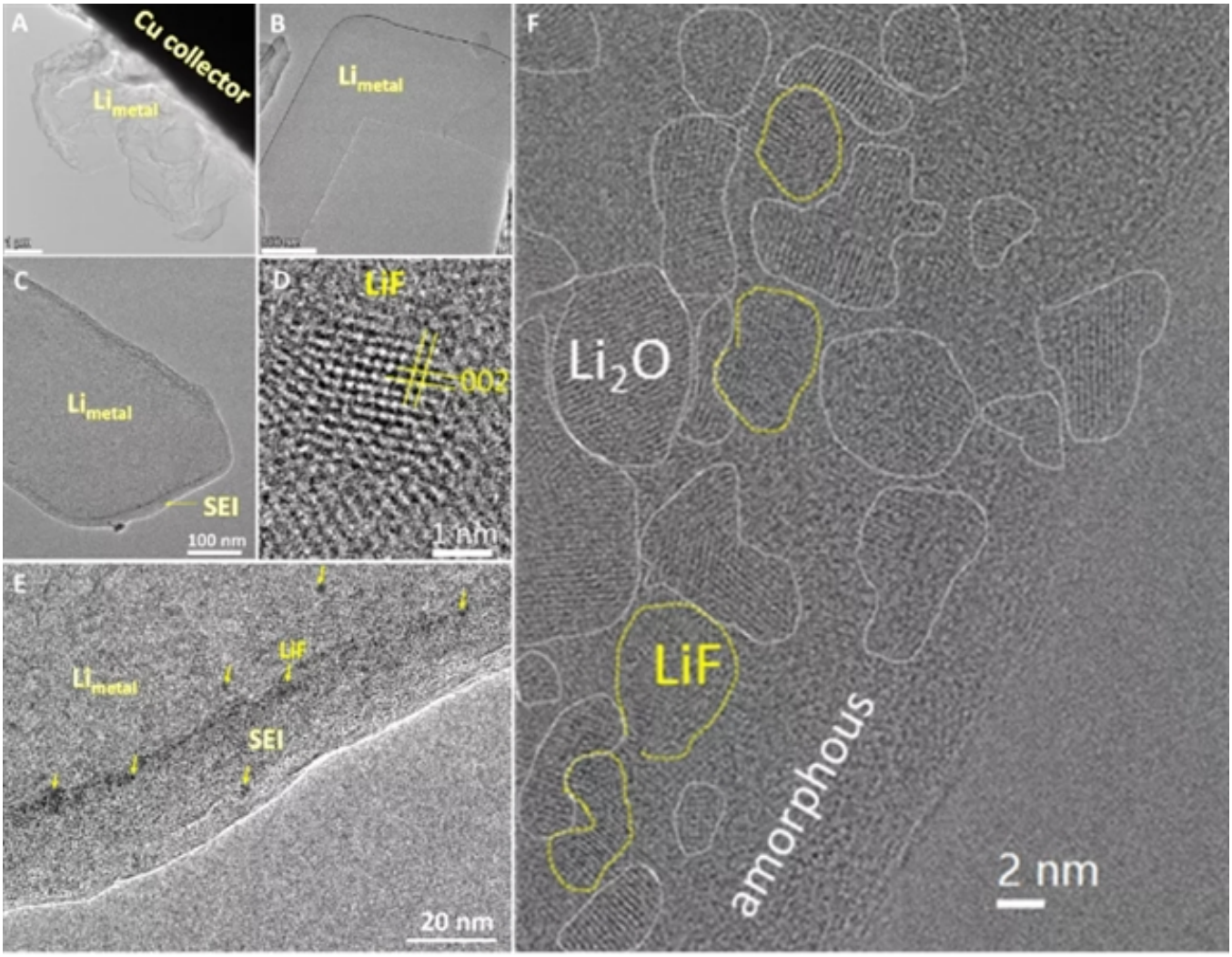


图1：第一次电化学沉积形成的锂金属枝晶和SEI的冷冻电镜分析

将冷冻扫描透射电子显微镜（cryo-STEM）和冷冻EELS结果相结合，我们详细分析了首次锂金属沉积后SEI的化学成分和结构组成。如图2A中的宏观冷冻STEM所示，在衬度较低的锂金属基体上有高密度的明亮团簇（由白色箭头表示），表明杂质局部富集。图2B-F 中的冷冻EELS元素分布图还检测到锂金属中的锂、氧（O）、氟（F）和碳（C）信号。我们推测杂质（包括氟、碳和可能的氧）的存在是导致锂金属局部区域非晶化的重要因素之一。cryo-EELS精细结构分析还表明，无定形聚合物基质含有大量碳酸酯基团（－O－(C=O)－O－）（图2H）。

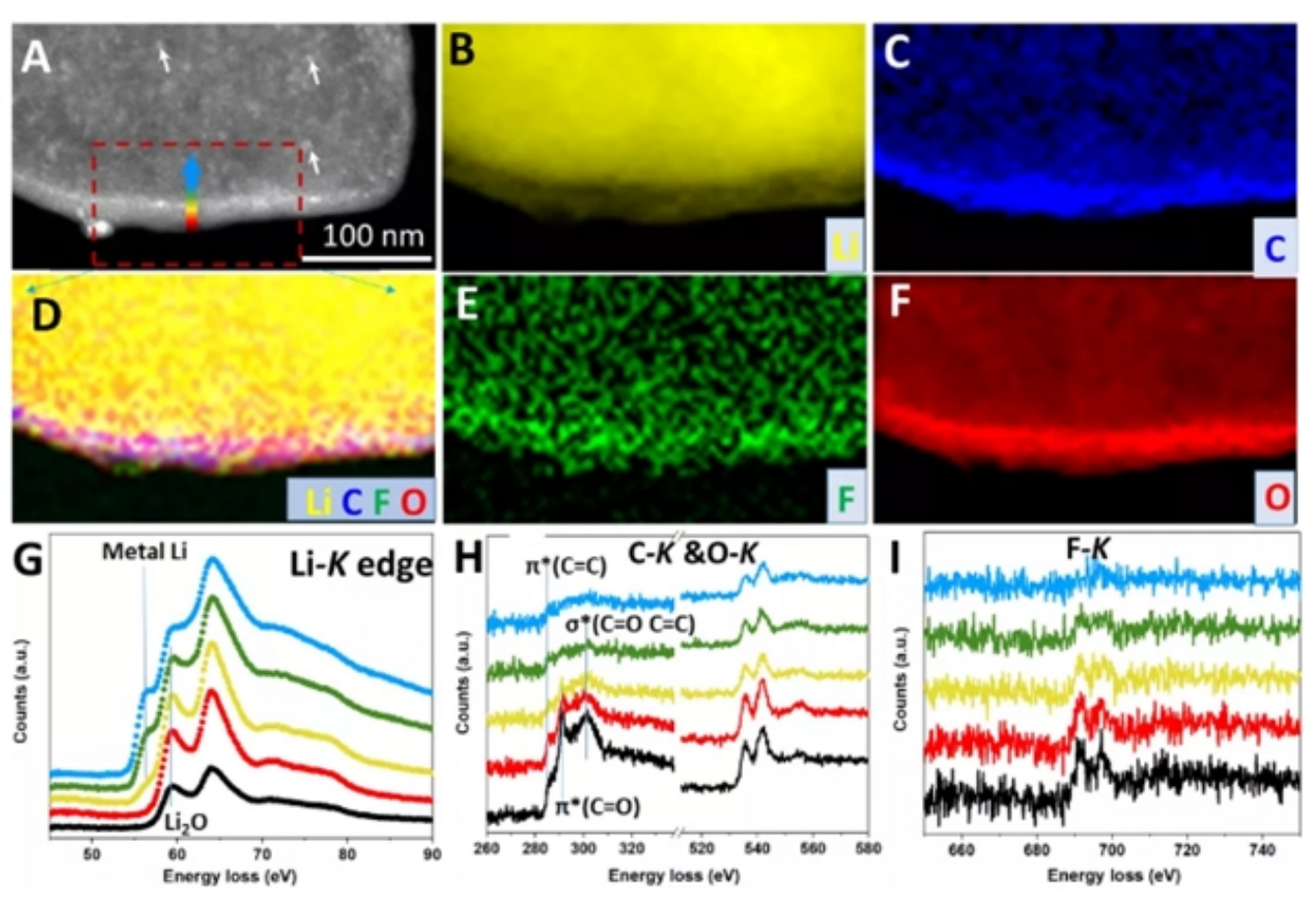


图2：第一次电化学沉积形成的锂金属枝晶和SEI的STEM EELS分析

为了评估SEI表层的结构稳定性，我们在第一次剥离锂金属后探测了SEI的形态（图3）。内部带有大片镀锂金属的填充SEI表层（图3A）与空的、放气的和空的SEI外壳（图3B）形成鲜明对比。有趣的是，脱锂过程导致空的SEI外壳收缩而没有完全塌陷，这表明SEI的机械强度使其能够承受较大的体积变化。选区电子衍射（SEAD）图案进一步表明，Li2O 是图 3C 中空SEI外壳的主要无机成分。

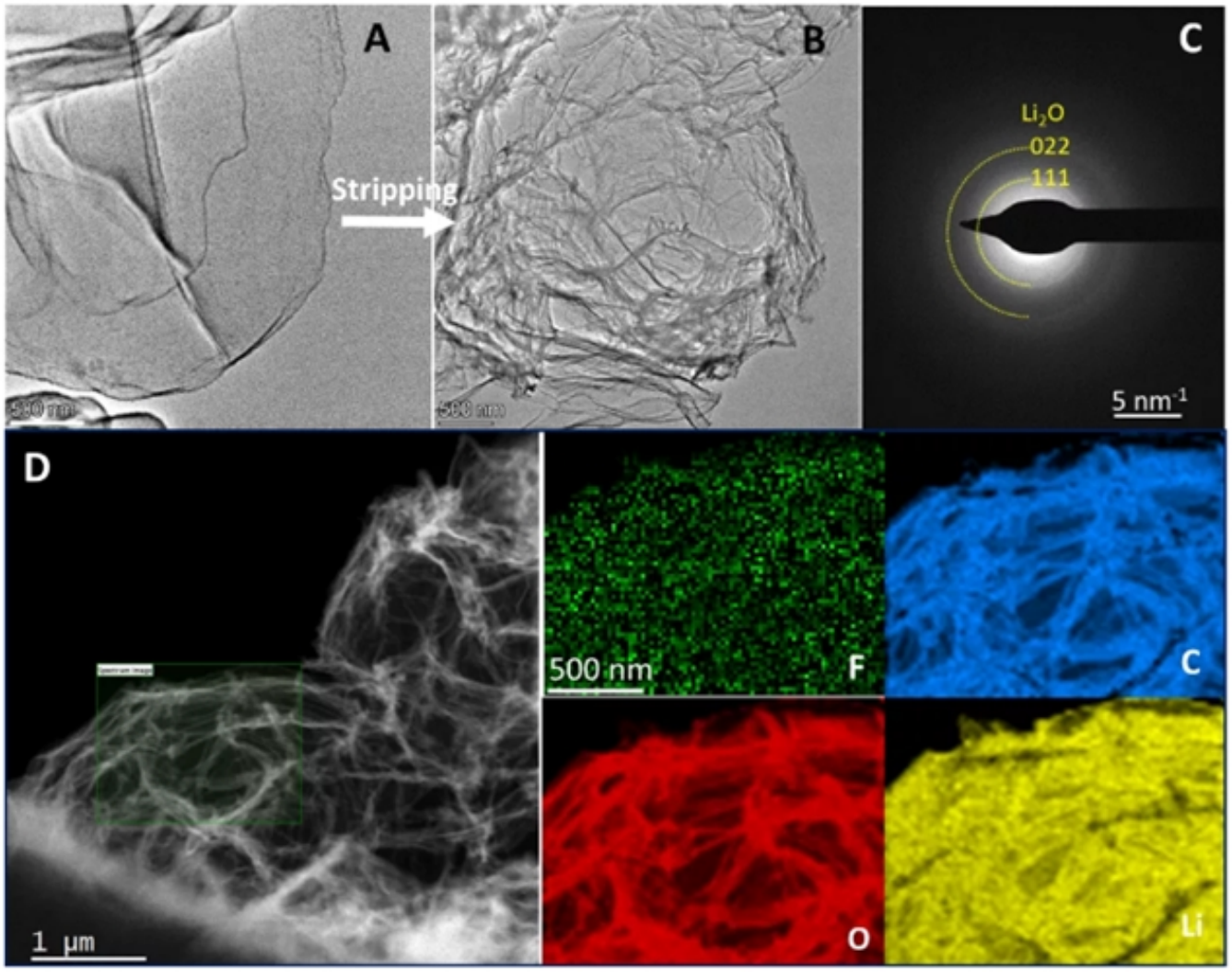


图3：第一次电化学剥离形成的SEI的冷冻电镜分析

为了更清晰地可视化剥离锂金属后SEI网络的3D 结构，我们在 0-100 ° 范围内进行了冷冻STEM断层扫描成像，用于揭示空的SEI外壳网络结构。图4显示了特定视角和横截面切片的空SEI外壳。无定形SEI基质的柔韧性允许SEI在剥离过程中折叠和弯曲，从而保留了SEI的完整无损的框架，SEI的柔韧性与锂金属电极良好的容量保持率和高CE 密切相关。

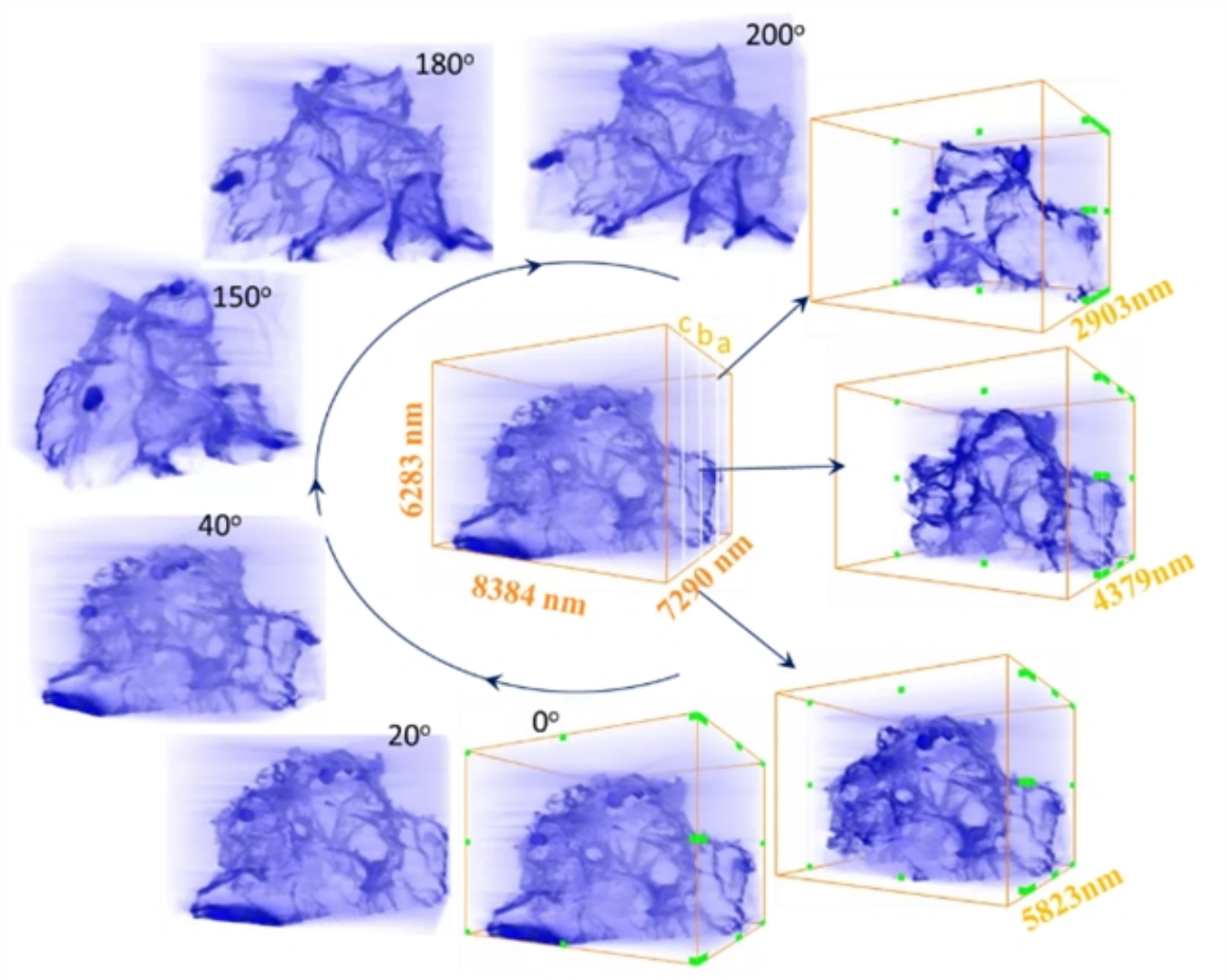


图4：STEM断层扫描重建了脱锂后SEI外壳的3D图像，显示了空心、皱巴巴的SEI结构。

除了识别Li剥离后的空SEI外壳外，3D
STEM断层扫描还有助于准确定位图5中死Li（以绿色突出显示）的存在。图5a中的
0-360 ° 视图清楚地表明死锂颗粒（~4 μm）位于空的SEI外壳顶部，其电子传导路径与主体锂金属或集流体的接触已经切断。在3D中观察死锂的形成使我们能够看到死锂的起源，这是电池在循环过程中失去容量和劣化的主要原因之一。

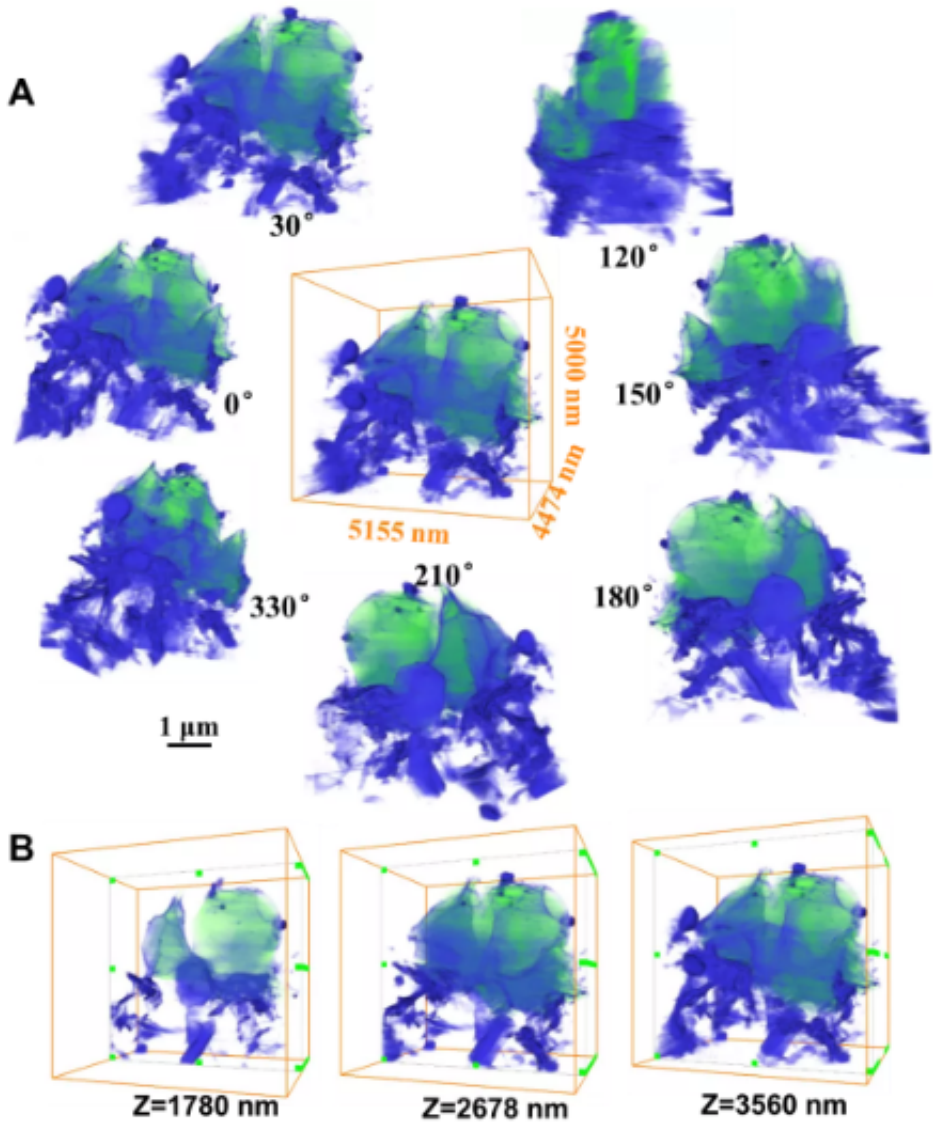


图5：STEM 断层扫描重建Li剥离后死亡Li的3D图像。

在接下来的循环中，空的SEI外壳为新的锂金属沉积形成了一个完美的三维网络。为了更好地了解锂金属如何重新填充SEI外壳，我们使用冷冻电镜分析了第二次锂金属沉积后的锂金属电极。正如预期的那样，空壳被新镀的Li重新填充（图6A-B）。图6B-C 中的HAADF STEM图像和冷冻EELS元素分布图还显示锂金属基体中存在O、F和C元素。有趣的是，我们使用多重线性最小二乘法（MLLS）拟合对Li-K边缘进行去卷积处理，以显示EELS图中金属态的锂和氧化态的锂的分布（图6C）。结果表明，SEI表层富含Li2O，而块状Li金属主要包含金属 Li。再次，我们看到3D SEI网络允许Li穿透SEI、成核和生长，而不会形成新的SEI层。

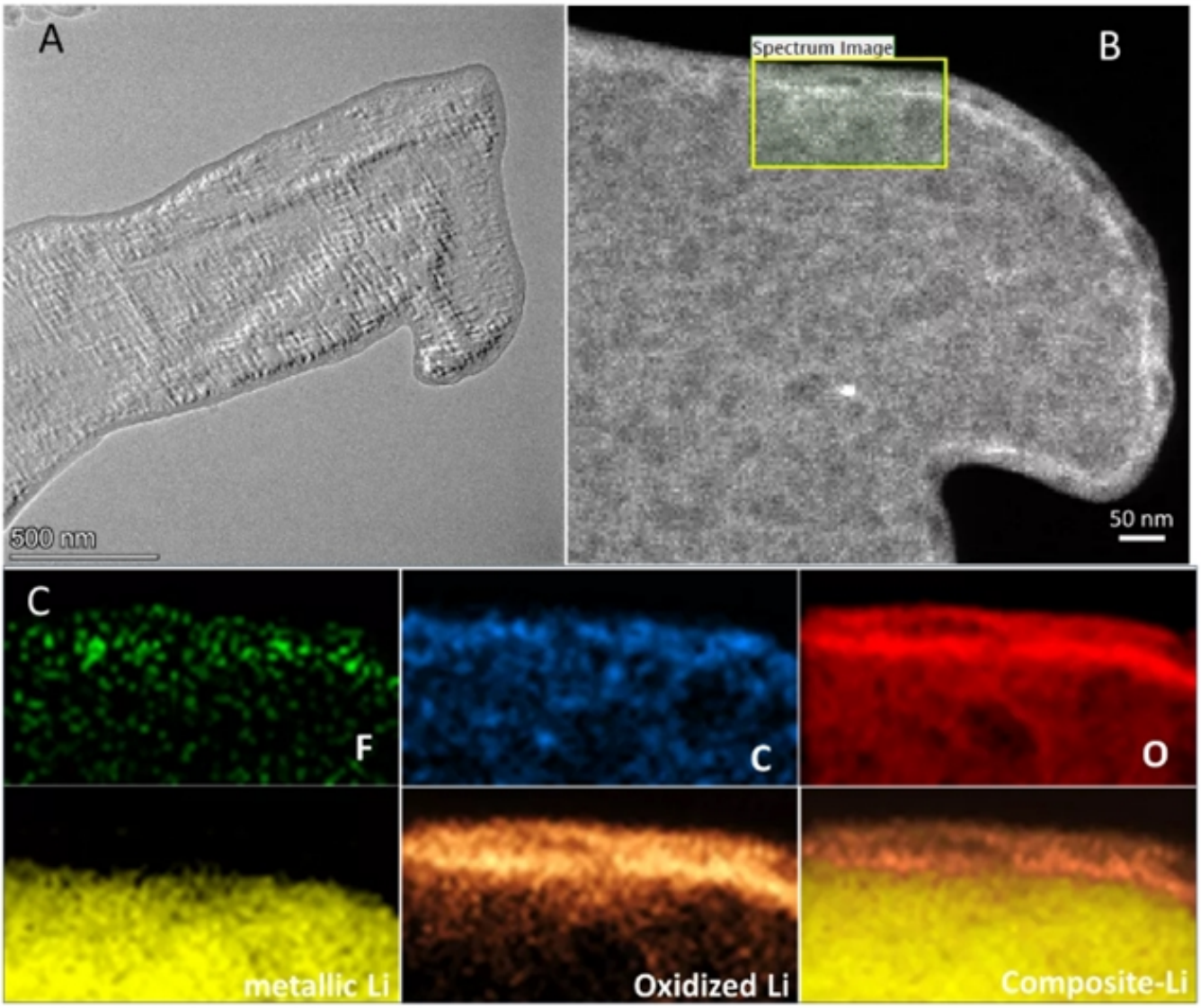


图6：第二次锂金属沉积后的锂金属枝晶形态及冷冻电镜分析

将FEC添加到EC/DEC中显然在很大程度上提高了锂金属负极的电化学循环性能。我们对SEI 3D结构的理解启发我们进一步提出新方法优化锂金属电池的性能。正如我们在实验中所观察到的，电极表面上存在大量架空的SEI外壳会导致第一次循环后电池的阻抗增加。并且，在图 5 中可以清楚地观察到死锂的形成。因此，我们设计了一种具有精确控制单轴电池压力（350 kPa）的装置，如图7A，用来提高SEI外壳和集流体的紧密接触，从而提高SEI框架的可重复利用性。

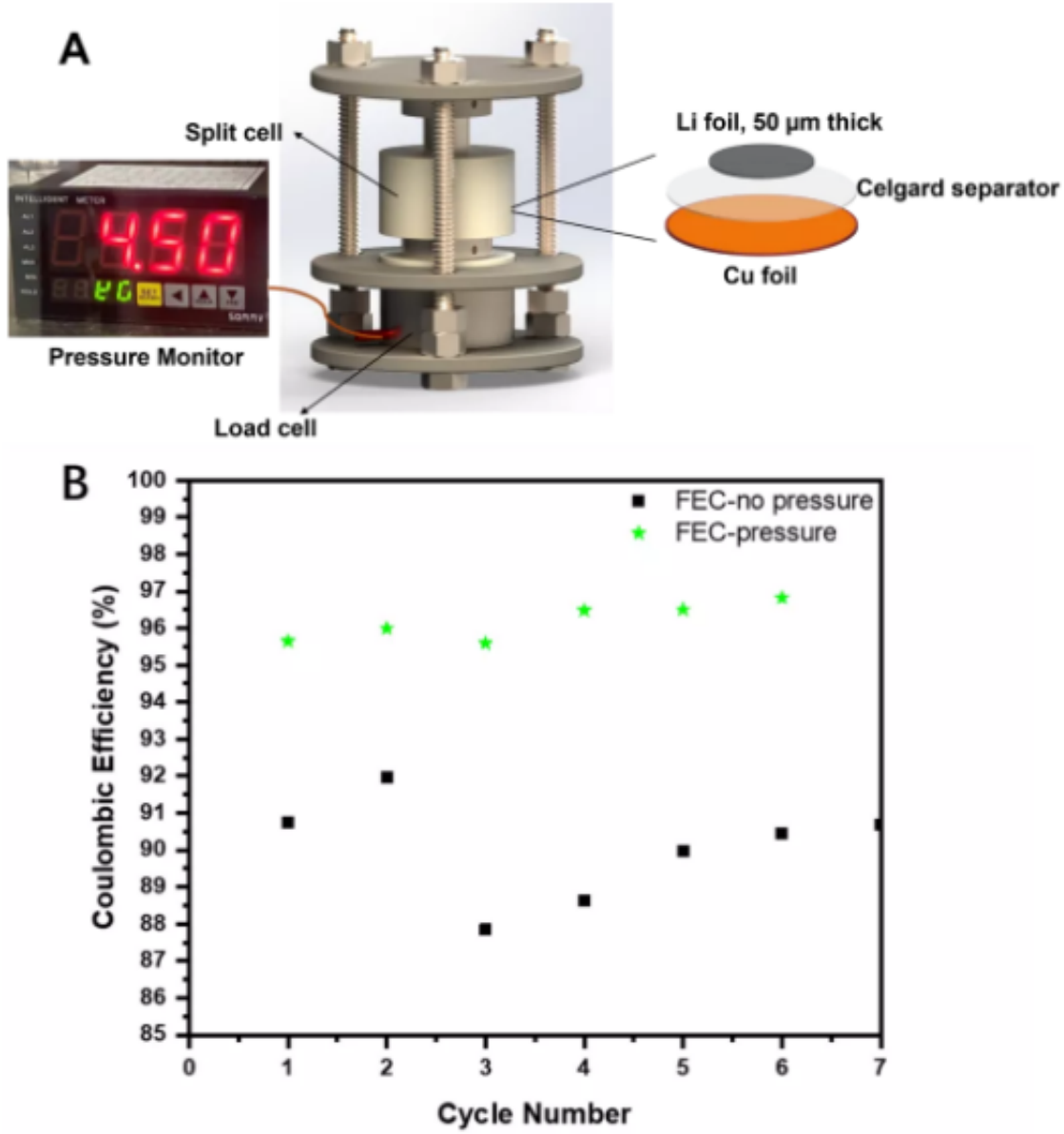


图7：具有精确控制的单轴堆栈压力（350 kPa）的分体式电池，以提高SEI外壳的可重复使用性。

Cryo-STEM 断层扫描技术是可视化不同充电和放电状态下SEI的原子结构和3D架构的有效工具。使用冷冻透射电镜，我们证明了优质的（FEC添加剂）电解质溶液能诱导形成具有均匀有机/聚合物外层和含LiF内层的3D SEI网络。由于SEI继承了有机SEI层的柔性和内部无机SEI层的坚固结构，SEI外壳在脱锂过程中会发生皱缩但不会坍塌。事实上，SEI壳也促进了下一个锂化循环中Li+的传输、成核和生长，因为灵活的空壳形态允许Li重新填充SEI壳以限制新SEI层的形成。我们的研究提供了SEI原子尺度下的结构和3D结构的表征，同时为未来的SEI和其他光束敏感材料提供了一种全新的分析方法。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.09.019

作者：谷猛等 来源：《物质》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发