

2020-02-28

Atomic Force Microscopic Characterization of Solid Electrolyte Interphase in Lithium Ion Batteries

Qing-yu DONG

Yan-li CHU

Yan-bin SHEN

1. *i-Lab, CAS Center for Excellence in Nanoscience, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics (SINANO), Chinese Academy of Sciences (CAS), Suzhou 215123, China;*, ybshen2017@sinano.ac.cn

Li-wei CHEN

1. *i-Lab, CAS Center for Excellence in Nanoscience, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics (SINANO), Chinese Academy of Sciences (CAS), Suzhou 215123, China;*2. *In-situ Center for Physical Sciences, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;*, lwchen2008@sinano.ac.cn

Recommended Citation

Qing-yu DONG, Yan-li CHU, Yan-bin SHEN, Li-wei CHEN. Atomic Force Microscopic Characterization of Solid Electrolyte Interphase in Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(1): 19-31.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181246

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss1/6>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181246

Article ID:1006-3471(2020)01-0019-13

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(1): 19-31

Http://electrochem.xmu.edu.cn

原子力显微镜在锂离子电池界面研究中的应用

董庆雨¹, 褚艳丽¹, 沈炎宾^{1*}, 陈立桅^{1,2*}

(1. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 卓越纳米科学中心国际实验室, 江苏 苏州 215213;

2. 上海交通大学化学化工学院, 原位物质科学中心, 上海 200240)

摘要: 近几年, 电动汽车市场的飞速发展对锂离子电池的能量密度和安全性提出了更高的要求。然而, 过去近 30 年, 在应用终端市场的大力推动下, 锂离子电池的电极材料、电池结构设计和生产工艺都已经发展得比较成熟, 容量提升空间已经比较小, 想要进一步提高现有锂离子电池的能量密度, 需要对锂离子电池的整个系统和工作原理有更深刻和全面的理解。存在于锂离子电池电极材料和电解液之间的固态电解质中间相 (solid electrolyte interphase, SEI) 已被证明是一个影响电池性能的重要因素, 目前学术界和产业界对其认识还不是很全面, 尤其是高分辨、工况下以及多技术联合的界面表征工作较少见到报道。原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 通过探测针尖与样品之间的相互作用力, 能够在原子尺度上原位表征液态电池界面的形貌以及力学特性, 对于电极界面的理解和调控非常重要。本文作者通过总结近几年 AFM 在锂离子电池 SEI 研究中的应用, 并结合本课题组在该领域的工作, 对 AFM 技术在锂离子电池 SEI 研究中的应用做了总结和展望, 对加深锂离子电池界面的理解, 以及构建稳定锂电池界面的相关研究有参考意义。

关键词: 原子力显微镜; 锂离子电池; 界面; 形貌; 力学模量

中图分类号: O646

文献标识码: A

存在于锂离子电池电极材料和电解液之间的固态电解质中间相 (solid electrolyte interphase, SEI) 是电池首次充放电过程中电解液组分在电极表面被氧化或还原形成的一层离子导通但电子绝缘的钝化膜^[1-4]。其中, 电解液在正极表面被氧化形成的钝化膜一般被称为 CEI (cathode electrolyte interface), 在负极表面被还原形成的钝化膜也被称为 AEI (anode electrolyte interface)^[5-7]。由于锂离子电池的正极和负极都是电子导体, 当电池注液后和充电过程中, 如果电池负极材料的费米能级高于电解液组分的最低未占据分子轨道 (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) 时, 电子就会从负极转移到电解液中, 使得电解液组分在负极表面被还原分解; 若电池正极材料的费米能级低于电解液组分的最高占据分子轨道 (HOMO, highest occupied molecular orbital) 时, 电子就会从电解液转移到正极, 使得电解液组分在正极表面被氧化分解。电解液在正负

极表面被氧化还原分解产生的不溶于电解液的分解产物组分会沉积在正负极表面上, 直到沉积层阻断了电极和电解液之间的电子交换, 电解液的分解反应停止, 形成 SEI 层。SEI 的形成虽然会消耗锂离子, 且增加电池的阻抗, 但是其可阻止电解液的持续氧化还原分解, 在一定程度上为更高的电池工作电压提供动力学稳定性, 且可保护电极材料不被 HF 等腐蚀, 防止负极上发生溶剂共嵌入, 正极发生过渡金属离子溶出等现象。因此形成稳定的 SEI 有利于提高锂离子电池的长循环稳定性。

理想情况下正负极表面的这层 SEI 膜是薄而致密, 不导电, 且成分分布均匀, 能够保证锂离子的均匀脱嵌, 并具有一定力学强度, 能够适应充放电过程中活性物质的体积变化; 此外, 还需要具有良好的电化学稳定性和热稳定性^[8-12]。但是, 实际电池中形成的 SEI 性能受电解液体系, 电极材料, 充放电制度等的影响, 结构复杂, 阻抗较大, 比较

收稿日期: 2019-06-03, 修订日期: 2019-11-12 * 通讯作者, Tel: (86-512)62872723, E-mail: ybshen2017@sinano.ac.cn, lwchen2008@sinano.ac.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21625304, No. 21733012, No. 21773290) 和中国科学技术部国家重点研发计划项目 (No. 2016YFB0100102)

不稳定,容易分解,从而影响锂离子电池的倍率性能和循环性能^[13-16].因此在原子分子尺度上理解工作状态下的 SEI 结构和化学组成及其对电池性能的影响是进一步优化 SEI 性能从而提高目前锂离子电池性能的关键^[17-20].然而,SEI 对空气、热和电子束等都比较敏感易分解,又掩埋于两个电极之间的液态电解液中,且其形貌多变,化学组成和结构都比较复杂,故工况下研究“活”的 SEI 是非常具有挑战的工作^[21-30].因此,目前学术界和产业界对其认识还不是很全面.电子显微镜和原子力显微镜 (AFM) 是研究物质形貌的常用手段,但传统的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 都需要在真空条件下用高能量电子束对样品进行表征,不适用于液态电解液环境中的对电子束敏感的 SEI^[31-35].AFM 通过微小探针和被测物质表面相互作用,可以实现在真空、液体或者气氛控制环境下的具有原子级别分辨的形貌观察^[36-40].此外,通过表征探针和样品之间的不同作用力,AFM 还可以在不同的工作模式下实现材料不同性能表征,比如导离子特性、导电子特性以及力学特性表征等^[41-48].AFM 这些特点使得其非常适合用于工况下表征液态锂离子电池中的 SEI,包括其形貌、力学性能以及导电特性等^[49-55].

本文作者课题组在使用原位 AFM 和非原位 AFM 表征锂离子电池 SEI 的形貌和力学性能方面开展了一些研究工作.在这篇文章中,作者通过介绍 AFM 的工作原理和总结本课题组使用原位和非原位 AFM 表征 SEI 形貌和力学性能的工作,讨论了 AFM 在表征 SEI 形貌和力学性能上的应用以及未来发展展望.

1 AFM 介绍

AFM 的工作原理是基于针尖原子和样品原子之间作用力随着原子之间的距离变化而变化.如图 1 所示,以接触模式 AFM 为例,AFM 的结构一般包括:对微弱力敏感的一端带微小针尖的悬臂 (cantilever-tip)、激光光路装置 (laser)、光电探测器 (photo detector)、压电陶瓷致动器 (Z actuator)、XY 扫描装置 (XY scanner)、反馈控制系统 (feedback controller) 及成像系统. AFM 工作时,激光光路装置会发射激光到悬臂上,同时激光会被悬臂反射至光电探测器上.当针尖在样品表面扫描时,样品的高度变化会引起针尖原子和样品原子之间的作

用力变化,从而造成悬臂的形变,导致投射激光斑点的位置发生变化,这一变化会被光电探测器传输给反馈系统.反馈系统会通过调节压电陶瓷制动器中的压电陶瓷长度将悬臂形变恢复回初始值,并把压电陶瓷的长度变化量记录下来在成像系统中成像,从而得到样品的形貌变化^[56].

1.1 AFM 用于形貌表征

原子力显微镜具有多种形貌成像模式,主要可以分为 AC-mode (AC, alternating current) 和 DC-mode (DC, direct current), 两种模式的区别在于悬臂梁是否振动^[57-58]. DC-mode AFM (图 2A), 也被称为接触模式 (contact-mode) 或者静态 AFM, 检测的是针尖原子和样品原子之间的相互斥力.静态模式工作时,针尖始终与样品表面发生接触,所以可以测得精细的样品表面形貌信息,形貌成像分辨率高,但是针尖在扫描过程中带来的纵向压力与横向摩擦力也容易对样品和针尖造成损伤. AC-mode AFM 也称为动态 AFM, 其具体工作方式又可以细分为非接触模式 (non-contact mode, 图 2B) 和轻敲模式 (tapping mode, 图 2C). 在非接触模式中,针尖被控制在样品上方 5~20 nm 的位置扫描样品,针尖与样品间相互作用力为很弱的长程范德华吸引力,这种模式对样品几乎没有损伤,但是形貌成像分辨率较差.轻敲模式是介于接触模式与非接触模式之间的一种成像方式,在此工作模式下,针尖间断地与样品表面发生接触.由于针尖与样品有接触,因此可以获得比非接触模式分辨率更高的形貌像,同时因为针尖与样品只是间

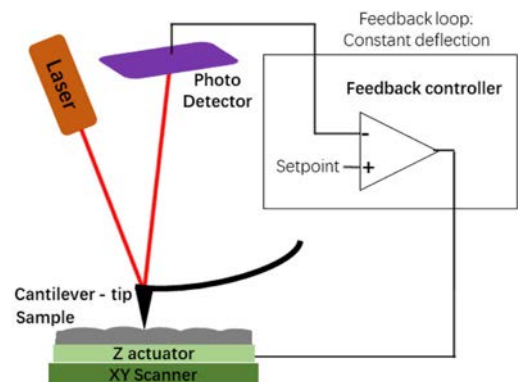


图 1 接触模式原子力显微镜结构示意图:通过调节压电陶瓷致动器中的压电陶瓷长度保持悬臂偏移量

Fig. 1 Schematic diagram of contact mode AFM: Z actuator feeds back to keep cantilever deflection at a given setpoint

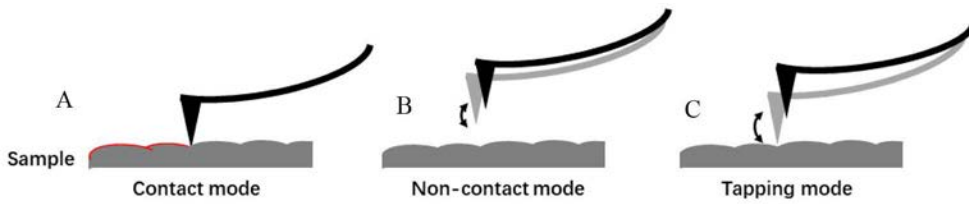


图 2 AFM 的三种工作模式:接触式(A),非接触式(B)和轻敲模式(C)

Fig. 2 Three work modes of AFM: contact-mode (A), non-contact mode (B), and tapping mode (C)

断地接触,可以减少针尖和样品的损伤.因此,目前轻敲模式是较为常用的工作方式.

1.2 AFM-力谱用于力学性能表征

通过 AFM 的力谱(又称力曲线)模式可以表征材料的力学模量^[60].在力学模量测量中,设备记录的是针尖的位移量 Δz 与针尖悬臂的形变量 Δd . AFM 力谱的采集测量过程如图 3 所示:(A) 针尖在距离样品足够高的位置向样品进动,此时针尖-样品间相互作用力足够微弱且力梯度小于针尖悬臂弹性系数 k ,故悬臂处于无形变的自由状态;(B) 当针尖距离样品表面足够近且感受到足够大的吸引力时,针尖可能突然跳跃式地被吸到样品表面;(C) 当针尖与样品接触后,针尖的持续进动将引起悬臂形变量的持续增加.在悬臂所受力达到预设值之后,针尖将被提起后退;(D) 在针尖与样品的接触过程中可能会有粘附现象或是化学键形成,因此在针尖提起的过程中会有一段距离是粘附在样品表面之上;(E) 当针尖的提起高度达到一定量后,这种粘附作用或是化学键将被打破,之后悬臂重新回复到自由状态.

在图 3 的步骤 C 中,如果样品硬度小于针尖,

针尖将可以压入样品内部,即有 $\Delta z > \Delta d$. 此时依据 Sneddon 模型(此模型中针尖为理想圆锥),针尖负载力 F 与压痕深度 δ 之间的关系为:

$$F = \frac{2E}{\pi(1-\nu)} \delta^2 \tan(\alpha) \quad (1)$$

将负载力 F 与压痕深度 δ 分别用悬梁臂形变量 Δd 与针尖位移量 Δz 替代:

$$k \cdot \Delta d = \frac{2E}{\pi(1-\nu)} [\Delta z - \Delta d]^2 \tan(\alpha) \quad (2)$$

$$\delta = \Delta z - \Delta d$$

其中, k 为悬梁臂弹性系数, E 为样品杨氏模量, ν 为样品的 Poisson 系数, α 为针尖半顶角. 在弹性形变区域有 $\nu = 0.5$, 所以用方程(2)拟合获得的悬梁臂形变量-针尖位移量曲线即可得知样品的杨氏模量. 当 $\Delta z = \Delta d$ 时则表明,样品硬度大于针尖,即样品相对于针尖而言可视为理想刚性材料,此时无法获取样品的机械性能信息. 另外,在图 3 的步骤 D 和步骤 E 之间的悬梁臂形变量跳变处是力谱曲线的一个关键点,这个点提供了针尖脱离粘附或是断裂化学键所需的力的大小. 根据公式,通过力曲线就可以求出杨氏模量的值,从而表征 SEI 膜的

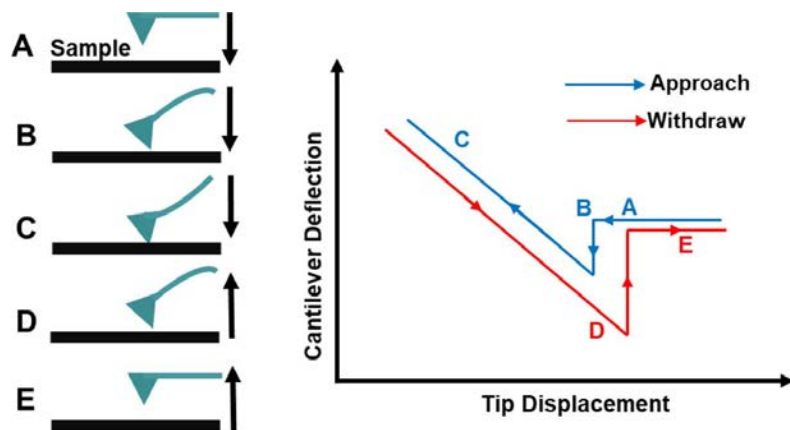


图 3 AFM-力谱测量过程示意图

Fig. 3 Schematic diagram showing AFM force spectrum measurement

力学性能.

2 AFM 在锂离子电池 CEI/AEI 的研究进展

2.1 AFM 在锂离子电池 SEI 研究中的形貌表征

锂离子电池 AFM 的形貌表征是利用针尖与样品之间的相互作用力进行反馈成像, 不仅对样品的导电性没有要求, 且具有多样化的工作环境适应性, 能够实现液相电化学体系的形貌表征. 作者课题组利用自主设计的 AFM 原位池研究了锂离子电池 CEI/AEI 形貌演变.

2.1.1 AFM 研究锂离子电池正极表面的 CEI

提高电池的充电电压是提高电池能量密度的重要方法, 但受限于电解液的电化学窗口. 当电压

提高到一定值时, 电解液就会在正极表面被氧化分解从而造成电池的容量衰减. 因此, 理解高电压下电解液在正极表面的分解行为并探索解决方案对于提高电池能量密度非常重要. 作者课题组以钴酸锂 LiCoO_2 为研究对象, 用 AFM 原位研究了钴酸锂在 2.5 ~ 4.5 V(vs. Li^+/Li) 充放电过程中表面 CEI 的生长行为, 了解到 CEI 只在钴酸锂的端面生长, 使用原子层沉积 (ALD) 在 LiCoO_2 材料的表面包覆一层 Al_2O_3 即可抑制高电压下电解液在端面的氧化分解^[61].

图 4A 是所用 LiCoO_2 材料的形貌和 XRD 表征结果, 其中六边形的晶面记为 (0001) 面, 由 CoO_2 层组成, 锂离子无法穿过, 命名为基面. (0112) 和 (1014) 晶面垂直于 (0001) 晶面的边, 提供锂离子脱嵌进出的通道, 命名为端面. AFM 观察发现, LiCoO_2

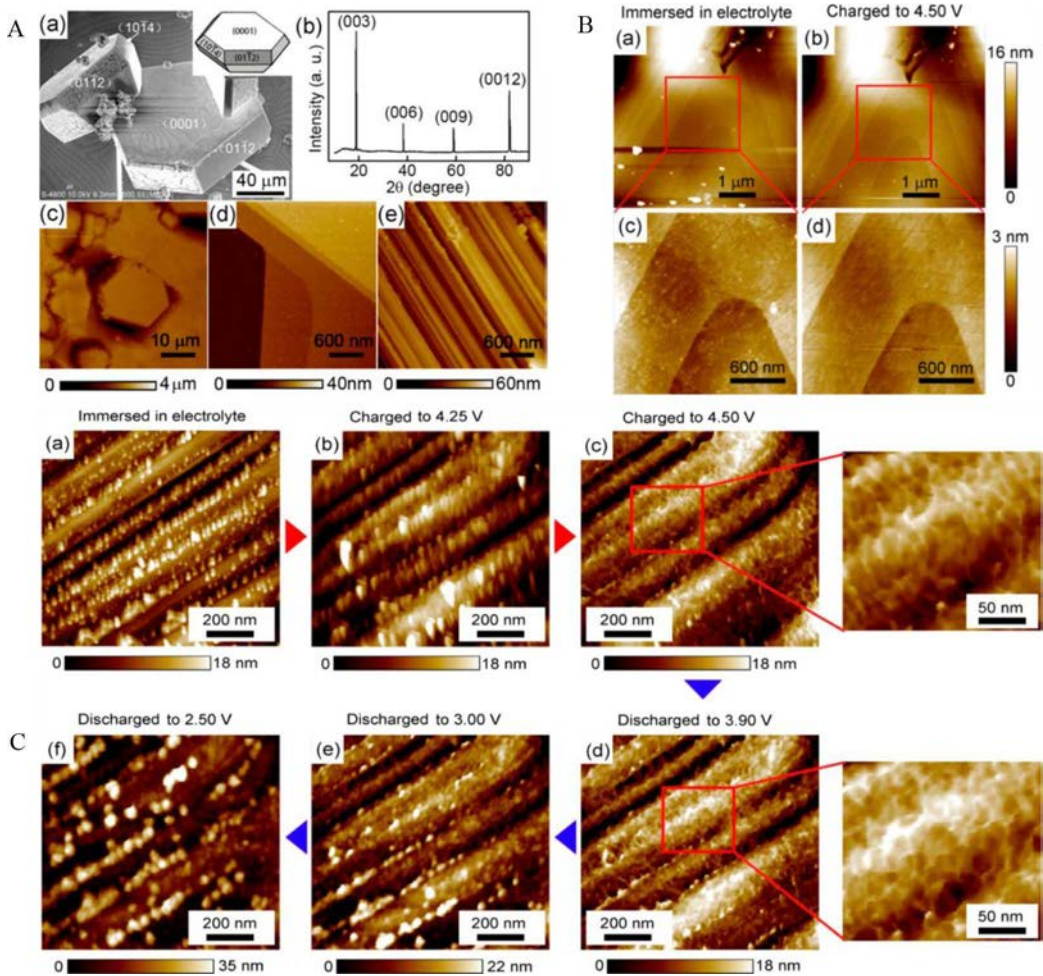


图 4 (A) LiCoO_2 粉体的 SEM(a) 和 XRD(b) 图, 以及集流体上 LiCoO_2 颗粒的 AFM 形貌(c-e), 原位电化学 AFM 研究 LiCoO_2 颗粒基面(B) 和端面(C) 的 CEI^[61]

Fig. 4 (A) SEM image (a) and powder XRD pattern (b) of LiCoO_2 microcrystals, and AFM images of LiCoO_2 particles on the current collector (c-e); *In-situ* AFM studies of CEI for the LiCoO_2 particle on the base (B) and edge plane (C)^[61].

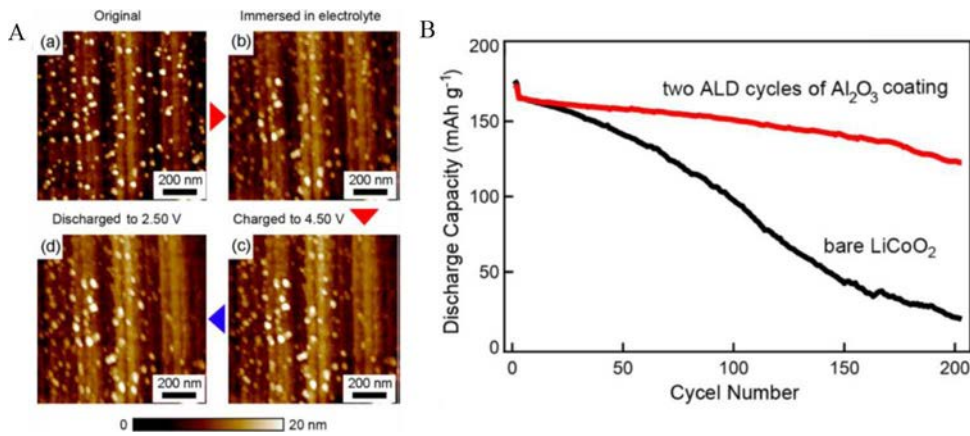


图 5 (A)原位 AFM 研究不同荷电状态下包覆 Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 颗粒端面的 CEI;(B)包覆和不包覆 Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 电极的循环性能^[61]

Fig. 5 (A) *In-situ* AFM images of CEI on the edge plane of LiCoO₂ particles coated with Al₂O₃ at different charge states;(B) Cycle performance of LiCoO₂ electrodes coated and uncoated with Al₂O₃^[61].

材料在原位池中浸泡电解液后和充电到 4.5 V(vs. Li⁺/Li)时,基面上都没有 CEI 生成(图 4B)。然而,如图 4C 所示,浸泡电解液后 LiCoO₂ 的端面可观察到颗粒,这些颗粒可能是材料在空气中存放时锂离子和空气反应产生的 Li₂CO₃。充电到 4.25 V 时这些颗粒状沉积物并没有发生大的变化;而当充电到 4.5 V(vs. Li⁺/Li)时,整个端面被一层纤维状的薄膜覆盖。放电回到 3.9 V(vs. Li⁺/Li)时,纤维网络膜状层仍然存在;当完全放电到 3.0 V(vs. Li⁺/Li)时,纤维膜消失。这个工作是领域内第一次直接地观察到 LiCoO₂ 高电压循环过程中的 CEI 生长过程。图 5A 是包覆了 Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 颗粒在不同荷电状态下端面的 CEI 表征结果,可以看到

充电到 4.5 V 时端面并没有 CEI 的生成。图 5B 是包覆和不包覆 Al₂O₃ 的 LiCoO₂ 电极循环性能对比,有包覆层的循环稳定性要明显好很多。由于基面与电解液接触的是 O²⁻ 离子,而端面包覆 Al₂O₃ 之前跟电解液接触的是 Co^{3+/4+} 离子,因此端面 CEI 的产生可能与 Co^{3+/4+} 离子的催化作用有关。这个工作表明利用 ALD 在 LiCoO₂ 表面包覆一层 Al₂O₃ 可以明显抑制电解液在高电压下的氧化分解从而改善电池的循环性能,这对钴酸锂的高电压循环性能改善研究具有一定的指导作用。

同样的方法,作者也研究了高电压(4.7 V vs. Li/Li⁺)镍锰酸锂(LNMO)材料表面 CEI 膜的形成过程^[62]。作者课题组利用溶胶凝胶法/旋涂的方法

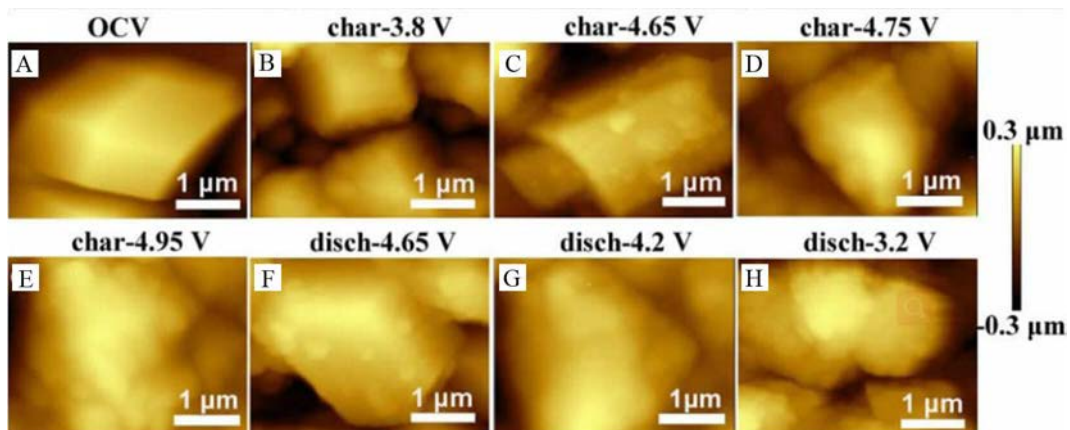


图 6 LNMO 电极在首次充放电过程中不同荷电状态下 CEI 的形成和分解的 AFM 图像^[62]

Fig. 6 AFM images of formation and dissolution of CEI on LNMO electrode surface during the first charge and discharge^[62]

制备了不含导电剂和粘结剂的 LNMO 极片, 利用 AFM 表征了充放电过程中 LNMO 正极表面 CEI 的变化. 图 6 是 LNMO 充放电过程中的 AFM 图像, 结果表明当充电到 3.8 V 时, 表面沉积物很少; 而当充电至 4.65 V 时, LNMO 表面已经有一层沉积物; 继续升高电压, 表面的沉积物变得更厚, 当电压为 4.95 V 时, LNMO 表面已经沉积了一层非常厚的沉积物, 这表明充电至高电压时正极表面会形成 CEI; 当放电到 4.2 V 和 3.2 V, LNMO 颗粒表面沉积物量减少, 但是仍然可以观察到少量沉积物, 说明 CEI 电化学不稳定, 在放电过程中会发生部分分解.

2.1.2 AFM 研究锂离子电池负极表面的 AEI

作者也研究了充放电过程中 MnO 和 Si 薄膜负极表面的 AEI 的形成过程^[63-64]. 为了避免导电剂、粘结剂对表征 AEI 的影响, 作者通过激光脉冲沉积法 (PLD) 制备了 MnO 薄膜电极并和金属锂组装

成电池, 在 EC 基电解液中进行充放电^[62]. 图 7A 是 MnO 电极充放电曲线及不同荷电状态的 MnO 表面形貌. 新鲜 MnO 薄膜电极表面粗糙度约为 12 nm; 放电至 0.8 和 0.3 V, 表面的粗糙度约为 17 nm 和 14 nm, 和新鲜样品比较并没有发生大的变化; 放电至 0.1 V 时, 表面颗粒开始长大, 表面粗糙度快速增长到 65 nm; 当继续放电至 0.01 V 时, MnO 电极表面出现了约为 200 nm 的沉积颗粒, 表面粗糙度增大到了 280 nm; 而当充电回到 3 V 时, 电极表面的沉积颗粒消失, 极片表面的粗糙度变回 11 nm 左右, 和初始极片相似. MnO 薄膜电极表面的形貌和粗糙度变化应该与 MnO 的转化反应 (MnO 和锂离子发生转化反应生成氧化锂/金属锰纳米复合物) 和 SEI 的形成与分解相关. 理论计算发现, MnO 转化成氧化锂/金属锰的体积变化为 169%, 与放电过程晶粒和粗糙度的变化相对应. 图 7B 是利用 AFM 针尖对 0.01 V 状态下的 MnO 薄膜电极

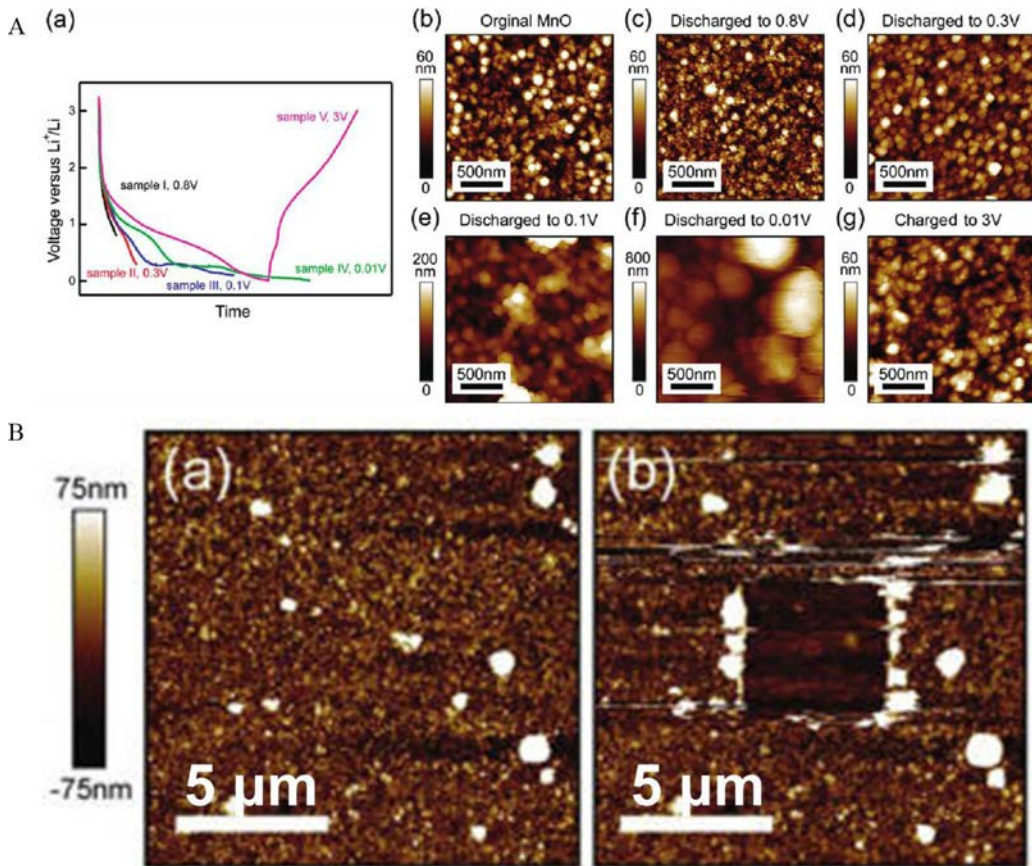


图 7 (A) MnO 电极充放电曲线(a)与原位 AFM 表征不同荷电状态 MnO 表面 AEI 形貌(b-g);(B)利用 AFM 针尖刮擦 0.01 V 荷电状态 MnO 电极的表面(a-b)^[63].
 Fig. 7 (A) Voltage profiles of MnO electrodes (a) and *in-situ* AFM images of AEI on MnO at different charged states (b-g); (B) AFM tip scratch test of MnO electrode at 0.01 V (a-b)^[63].

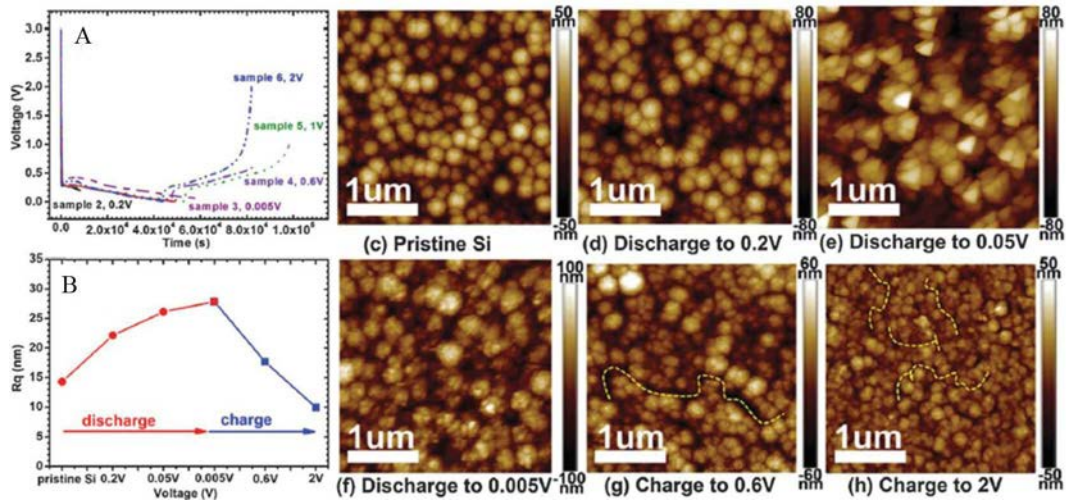


图 8 Si 负极首圈充放电曲线(A)和 AEI 厚度分布(B)以及相应不同荷电态的 Si 的 AFM 形貌表征(C-H)^[64]
 Fig. 8 Voltage profiles of Si anode (A) and the AEI thickness distribution of Si electrode (B), and the corresponding *in-situ* AFM topographies (C-H) at different charge states^[64]

表面进行刮擦,发现 150 nN 的力就可以把电极表层刮擦下来,验证了表面 AEI 的存在。

Si 作为锂离子电池负极材料比容量高达 3600 mAh·g⁻¹,是发展高能量密度电池的关键材料。然而, Si 负极在充放电过程中存在巨大的体积变化,致使其表面的 AEI 不稳定,影响循环寿命,限制了 Si 负极的应用。因此,理解 Si 负极的 AEI 生长行为尤为重要。中国科学院物理研究所李泓研究员课题组对 Si 负极表面的 AEI 进行了 AFM 的研究^[64]。图 8 是 Si 负极充放电曲线和 AFM 形貌表征结果,充放电过程中极片的粗糙度也统计总结在图 8B 中。

如图 8C-H 所示,随着 Si 负极不断地放电, Si 负极的粗糙度增加,当放电到 0.005 V 时,表面变得非常模糊;充电到 2 V 时,极片开始出现裂缝,且初始样品的圆形颗粒形貌已经难以辨别,极片的粗糙度也小于初始的 Si 极片,这可能由于充电后 Si 材料体积收缩和 SEI 沉积在 Si 颗粒之间的缝隙之中造成的。

2.2 AFM-力谱表征锂离子电池 SEI 的力学性能

力学性能是 SEI 的重要性能之一,良好的力学模量有利于维持 SEI 的稳定和抑制锂枝晶的生长,

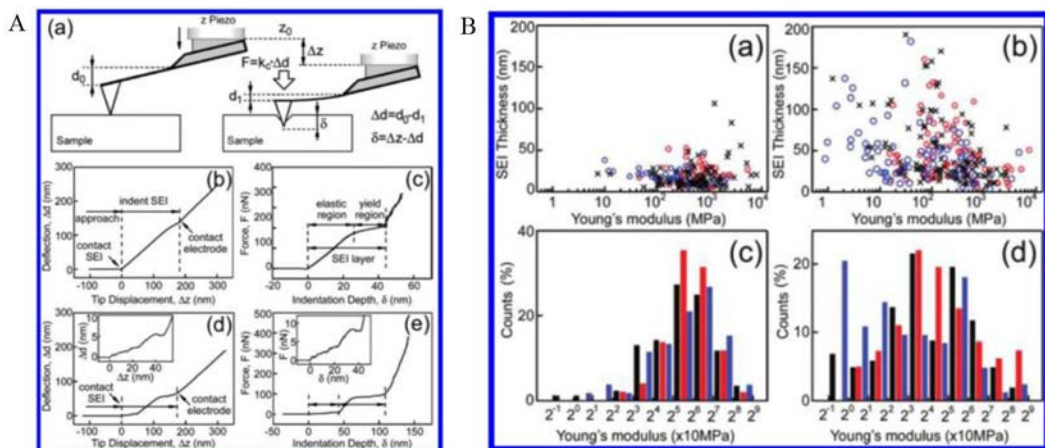


图 9 (A) AFM 力曲线测量示意图;(B) MnO 负极放电到 0.1 V (a,c)和 0.01 V (b,d)的 SEI 厚度和杨氏模量^[63]
 Fig. 9 (A) Schematic illustrations of AFM force spectroscopic measurements; (B) SEI thickness and Young's modulus when MnO anode was discharged to 0.1 V (a, c) and 0.01 V (b, d)^[63]

提高电池的循环性能和安全性. 然而, 适合研究 SEI 力学模量的表征手段鲜有报道, 本课题组使用 AFM 的力曲线模式表征电极 SEI 的力学模量.

作者首先研究的是 MnO 在不同荷电状态下的力学性能^[62]. 图 9A-a 是 AFM 力曲线测量原理示意图, 其中图 9A-b, d 是从放电至 0.1 V 和 0.01 V 的 MnO 样品上获得的力曲线, 进行数据处理后可转化为图 9A-c, e 所示的更直观的力和压痕深度的关系图. 从图 9A-b, c 所示的放电到 0.1 V 的 MnO 电极上测得的单层 AEI 的力学曲线图可算出 AEI 厚度为 43 nm 力学模量为 1.1 GPa. 而图 9A-d, e 所示的放电到 0.01 V 时的 MnO 电极上测得的双层

AEI 结构显示其外层厚度为 40 nm 力学模量为 16 MPa, 里层厚度为 70 nm 力学模量为 540 MPa. 图 9B-a, c 和 b, d 分别是在放电到 0.1 V 和 0.01 V 的 MnO 电极上测得的 AEI 厚度和力学模量统计图. 图中可看出, 放电至 0.1 V 后 MnO 表面形成的 AEI 是单双层并存的. 总体而言, 从 0.1 V 放电至 0.01 V 的过程中, AEI 的厚度在增加.

电解液添加剂是调控锂离子电池正负极表面 SEI 性能的主要方法, 对电池的性能有着显著的影响. 但是, 添加剂对 AEI 的力学性能, 结构和稳定性的研究较少. 作者课题组利用 AFM 的力学模式研究了 VC 和 LiBOB 对 MnO 负极表面 AEI 的影

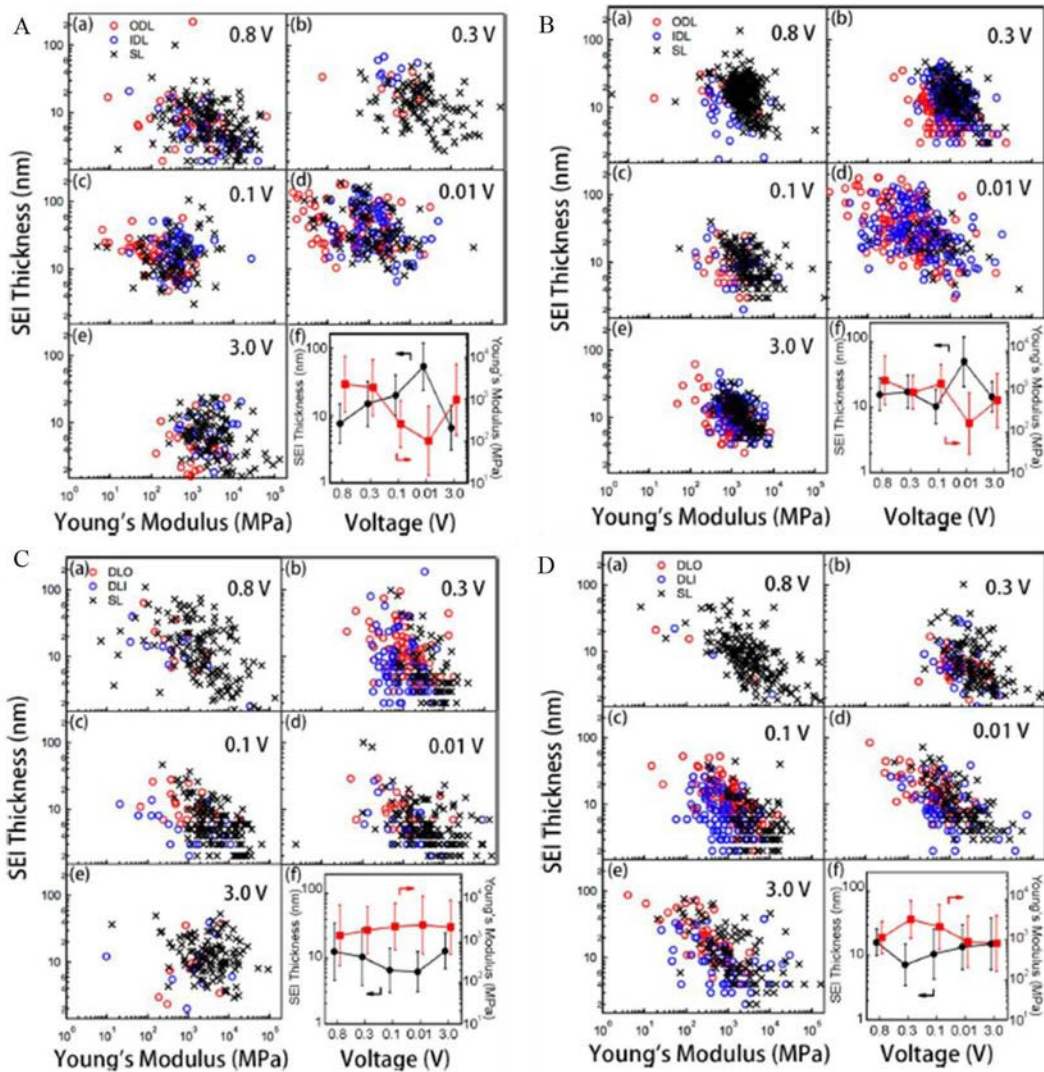


图 10 原位 AFM 研究 MnO 在不同电解液体系中 AEI 的厚度和杨氏模量分布 (A)普通电解液, (B)添加 1% VC, (C)添加 1% LiBOB, (D)添加 0.5% VC 和 0.5% LiBOB^[65].

Fig. 10 *In-situ* AFM studies of AEI thickness and Young's modulus of MnO in different electrolyte systems, (A) blank, (B) with 1% VC, (C) with 1% LiBOB, (D) with 0.5% VC and 0.5% LiBOB^[65].

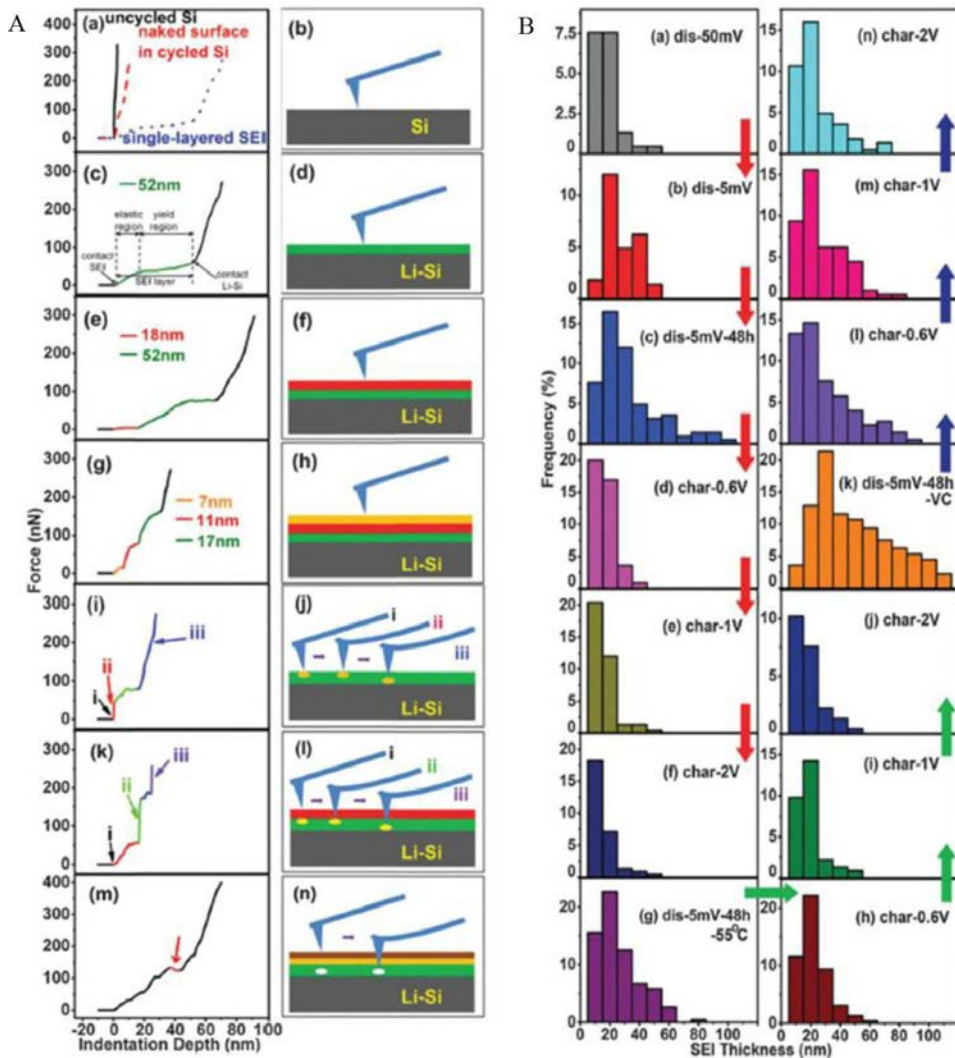


图 11 (A)不同 Si 电极表面状态的 AFM 力曲线示意图;(B)不同荷电状态和不同温度下的 Si 电极表面 AEI 厚度分布^[64]

Fig. 11 (A) Typical AFM force curve spectroscopy of Si with different AEI structures; (B) Thickness distributions of AEI on Si electrode formed at different charge states and temperatures^[64].

响^[65]. 如图 10 所示, 作者发现, VC 在 MnO 负极表面形成的 AEI 厚而软, 且在充电过程中会部分分解; LiBOB 形成的 SEI 膜薄而脆, 且电化学稳定性良好, 但是脆的 AEI 不利于包容充放电过程的电极体积变化. 当把 VC 和 LiBOB 结合使用时, 产生的 AEI 膜同时具有两者的优点, 厚度和脆性都适中. 这充分说明 AFM-力谱方法是研究 AEI 膜结构和力学性能的有力手段, 可以应用在 SEI 的调控研究中.

中国科学院物理研究所李泓研究员课题组使用同样的方法研究了硅负极表面 AEI 的结构及力学特性^[64]. 如图 11 所示, Si 表面的 AEI 可以测到三种类型的力曲线. 新鲜的 Si 电极较为坚硬, 对应的

力曲线有很大的斜率(图 11A-a), 锂化的 Si 表面较软, 力曲线斜率较 Si 的小, 而表面有单层 AEI 存在的锂化 Si 负极表面的力曲线斜率则是先小后大(图 11A-c), 主要原因是 AEI 比锂化的 Si 更为柔软. 此外, 在 Si 电极上还可以检测到多个斜率变化的力曲线, 对应多层不同力学模量的 AEI 的存在(图 11A-e,g). 在有些区域, 力曲线的斜率会出现突然升高或者降低, 这应该是由 AEI 表层存在的硬颗粒(图 11A-i,k) 或者是里层存在着气泡(图 11A-m) 所造成. 由此可见, AFM-力谱很适合用来表征 SEI 的结构.

图 11B 展示了 Si 负极在含或者不含 VC 的电解液中充放电过程中形成的 AEI 厚度的分布区

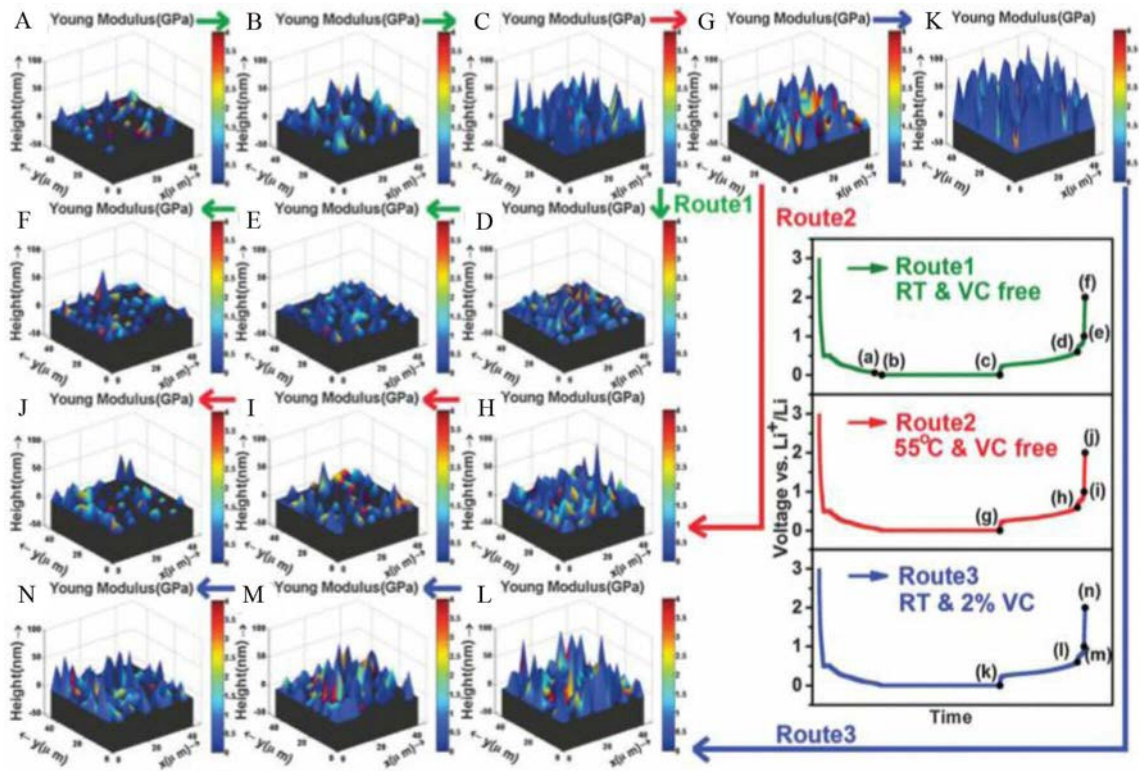


图 12 不同荷电态、不同温度、不同电解液体系下的硅负极表面的 AEI 覆盖度、厚度及力学模量分布^[64]

Fig. 12 3D plots showing the coverage, thickness and Young's modulus of AEI on Si electrode formed at different charge states, temperatures and electrolytes^[64]

别,可以发现 AEI 的厚度随着放电(锂化)的进行变得越厚,随着充电的过程又变得越薄,说明 Si 负极上的 AEI 很容易发生电化学分解,不如石墨负极上的 AEI 那般稳定.有意思的是,图 11B 的数据也表明在 55 °C 下完全放电的 Si 电极上的 AEI 比常温下完全放电的极片上的 AEI 更薄,意味着高温下 AEI 可能会发生分解.图 11B-c,k 表面 VC 形成的 AEI 较厚且分布较均匀,说明 VC 有利于形成稳定的 AEI.

图 12 展示了在不含 VC 添加剂且常温下,不含 VC 添加剂且 55 °C 高温下,以及含 2%VC 添加剂常温下充放电过程中不同荷电状态的 Si 电极表面形成的 AEI 的覆盖度,厚度和力学模量的分布图.可以看出所有状态下 Si 电极上形成的 AEI 的厚度,力学模量,及覆盖度都是很不均匀的.总体来讲,表层的 AEI 层比里层的要软,在含 VC 添加剂的电解液中循环后的 Si 电极表面的 AEI 更稳定(图 12 中蓝色箭头).

3 总结与展望

通过本文的总结可以看出 AFM 在研究锂离子

电池的 SEI 形貌和力学性能有着独特的优势,作者可以直观地了解到电极在不同状态下表面 SEI 的形貌、厚度、力学模量、结构以及覆盖度的微观分布,从而理解表面改性技术,如材料包覆、电解液添加剂等对 SEI 性能的改善机理.未来 AFM 技术与其他技术的联用可以获得更全面的信息,比如与 FT-IR 联用,可以探究 SEI 的化学组分与结构、形貌和力学性能之间的联系;AFM 与电化学工作站联用,可以获得 SEI 的结构、力学性能、阻抗与离子电导之间的联系,对于提高电池电化学性能和安全性能有重要的意义.

参考文献(References):

[1] Dey A N. Film formation on lithium anode in propylene carbonate[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1970, 117(8): C248-&.

[2] Peled E. The electrochemical-behavior of alkali and alkaline-earth metals in non-aqueous battery systems the solid electrolyte interphase model[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1979, 126(12): 2047-2051.

[3] Peled E, Golodnitsky D, Ardel G. Advanced model for solid

- electrolyte interphase electrodes in liquid and polymerelectrolytes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144(8): L208-L210.
- [4] Aurbach D, Markovsky B, Levi M D, et al. New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81: 95-111.
- [5] Li H, Huang X J, Chen L Q. Direct imaging of the passivating film and microstructure of nanometer-scale SnO anodes in lithium rechargeable batteries[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 1998, 1(6): 241-243.
- [6] Wang Q, Li H, Chen L Q, et al. Investigation of lithium storage in bamboo-like CNTs by HRTEM[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(9): A1281-A1286.
- [7] Zhong K F, Xia X, Zhang B, et al. MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(10): 3300-3308.
- [8] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode[J]. Advanced Science, 2016, 3(3): 1500213.
- [9] Choi N S, Yew K H, Lee K Y, et al. Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 1254-1259.
- [10] He Y B, Liu M, Huang Z D, et al. Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for Li ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 239: 269-276.
- [11] Li N W, Yin Y X, Yang C P, et al. An artificial solid electrolyte interphase layer for stable lithium metal anodes[J]. Advanced Materials, 2016, 28(9): 1853-1858.
- [12] Peled E, Menachem C, Bartow D, et al. Improved graphite anode for lithium-ion batteries Chemically bonded solid electrolyte interface and nanochannel formation[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1996, 143(1): L4-L7.
- [13] Sazhin S V, Gering K L, Harrup M K, et al. Highly Quantitative Electrochemical Characterization of Non-Aqueous Electrolytes and Solid Electrolyte Interphases[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2014, 161(3): A393-A402.
- [14] Broussely M, Herreyre S, Biensan P, et al. Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions[J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98: 13-21.
- [15] Wang F M, Wang H Y, Yu M H, et al. Differential pulse effects of solid electrolyte interface formation for improving performance on high-power lithium ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(23): 10395-10400.
- [16] Yang D J, Zhao H L, Wang J P, et al. Effects of constant voltage at low potential on the formation of $\text{LiMnO}_2/\text{graphite}$ lithium ion battery[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18(7): 1907-1914.
- [17] Schmitz R W, Murmann P, Schmitz R, et al. Investigations on novel electrolytes, solvents and SEI additives for use in lithium-ion batteries: Systematic electrochemical characterization and detailed analysis by spectroscopic methods[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2014, 42(4): 65-84.
- [18] Xu C, Lindgren F, Philippe B, et al. Improved performance of the silicon anode for li-ion batteries: understanding the surface modification mechanism of fluoroethylene carbonate as an effective electrolyte additive [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(7): 2591-2599.
- [19] Xu M Q, Zhou L, Hao L S, et al. Investigation and application of lithium difluoro(oxalate)borate (LiDFOB) as additive to improve the thermal stability of electrolyte for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(16): 6794-6801.
- [20] Zhang X Q, Cheng X B, Chen X, et al. Fluoroethylene carbonate additives to render uniform li deposits in lithium metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(10): 1605989.
- [21] Ota H, Sakata Y, Inoue A, et al. Analysis of vinylene carbonate derived SEI layers on graphite anode[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(10): A1659-A1669.
- [22] Nowak S, Winter M. Review-chemical analysis for a better understanding of aging and degradation mechanisms of non-aqueous electrolytes for lithium ion batteries: method development, application and lessons learned [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(14): A2500-A2508.
- [23] Haregewoin A M, Wotango A S, Hwang B J. Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(6): 1955-1988.
- [24] Delp S A, Borodin O, Olguin M, et al. Importance of reduction and oxidation stability of high voltage electrolytes and additives[J]. Electrochimica Acta, 2016, 209: 498-510.
- [25] Ein-Eli Y. A new perspective on the formation and structure of the solid electrolyte interface at the graphite anode of Li-ion cells[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 1999, 2(5): 212-214.
- [26] Malmgren S, Ciosek K, Hahlin M, et al. Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2013, 97: 23-32.
- [27] Sacci R L, Dudney N J, More K L, et al. Direct visualization of initial SEI morphology and growth kinetics during lithium deposition by *in situ* electrochemical transmission

- electron microscopy[J]. Chemical Communications, 2014, 50(17): 2104-2107.
- [28] Tang C Y, Haasch R T, Dillon S J. *In situ* X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic characterization of reaction mechanisms during Li-ion cycling[J]. Chemical Communications, 2016, 52(90): 13257-13260.
- [29] Li W D, Dolocan A, Oh P, et al. Dynamic behaviour of interphases and its implication on high-energy-density cathode materials in lithium-ion batteries[J]. Nature Communications, 2017, 8: 14589.
- [30] Besenhard J O, Winter M, Yang J, et al. Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 1995, 54(2): 228-231.
- [31] Lee S H, You H G, Han K S, et al. A new approach to surface properties of solid electrolyte interphase on a graphite negative electrode[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 307-313.
- [32] Strelcov E, Cothren J, Leonard D, et al. *In situ* SEM study of lithium intercalation in individual V_2O_5 nanowires[J]. Nanoscale, 2015, 7(7): 3022-3027.
- [33] Joshi T, Eom K, Yushin G, et al. Effects of dissolved transition metals on the electrochemical performance and SEI growth in lithium-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2014, 161(12): A1915-A1921.
- [34] Etienne A, Tranchot A, Douillard T, et al. Evolution of the 3D Microstructure of a Si-based electrode for Li-ion batteries investigated by FIB/SEM tomography[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(8): A1550-A1559.
- [35] Bordes A, Eom K, Fuller T F. The effect of fluoroethylene carbonate additive content on the formation of the solid-electrolyte interphase and capacity fade of Li-ion full-cell employing nano Si-graphene composite anodes [J]. Journal of Power Sources, 2014, 257: 163-169.
- [36] Leblebici S Y, Leppert L, Li Y, et al. Facet-dependent photovoltaic efficiency variations in single grains of hybrid halide perovskite[J]. Nature Energy, 2016, 1: 16093.
- [37] Jiang K Z, Zhao D D, Guo S J, et al. Efficient oxygen reduction catalysis by subnanometer Pt alloy nanowires[J]. Science Advances, 2017, 3(2): e1601705.
- [38] Rohm H, Leonhard T, Hoffmann M J, et al. Ferroelectric domains in methylammonium lead iodide perovskite thin-films[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(4): 950-955.
- [39] Liu Y H, Zhao J B, Li Z K, et al. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5293.
- [40] Chen Q, Mao L, Li Y W, et al. Quantitative operando visualization of the energy band depth profile in solar cells [J]. Nature Communications, 2015, 6: 7745.
- [41] Dazzi A, Prater C B, Hu Q C, et al. AFM-IR: Combining atomic force microscopy and infrared spectroscopy for nanoscale chemical characterization[J]. Applied Spectroscopy, 2012, 66(12): 1365-1384.
- [42] Lu F, Jin M Z, Belkin M A. Tip-enhanced infrared nanospectroscopy via molecular expansion force detection[J]. Nature Photonics, 2014, 8(4): 307-312.
- [43] Barbosa E F, Silva L P. Nanoscale characterization of synthetic polymeric porous membranes: Scrutinizing their stiffness, roughness, and chemical composition[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 407: 128-135.
- [44] Tang F G, Bao P T, Su Z H. Analysis of nanodomain composition in high-impact polypropylene by atomic force microscopy-infrared[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(9): 4926-4930.
- [45] Brown P S, Bhushan B. Durable, superoleophobic polymer-nanoparticle composite surfaces with re-entrant geometry via solvent-induced phase transformation[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 21048.
- [46] Akyildiz H I, Lo M, Dillon E, et al. Formation of novel photoluminescent hybrid materials by sequential vapor infiltration into polyethylene terephthalate fibers[J]. Journal of Materials Research, 2014, 29(23): 2817-2826.
- [47] Brown L V, Davanco M, Sun Z Y, et al. Nanoscale mapping and spectroscopy of nonradiative hyperbolic modes in hexagonal boron nitride nanostructures[J]. Nano Letters, 2018, 18(3): 1628-1636.
- [48] Coletta C, Cui Z P, Dazzi A, et al. A pulsed electron beam synthesis of PEDOT conducting polymers by using sulfate radicals as oxidizing species[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 126: 21-31.
- [49] Cohen Y S, Aurbach D. Surface films phenomena on vanadium-pentoxide cathodes for Li and Li-ion batteries: *in situ* AFM imaging[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(6): 536-542.
- [50] Swiatowska-Mrowlecka J, Maurice V, Klein L, et al. Nanostructural modifications of V_2O_5 thin films during Li intercalation studied *in situ* by AFM[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(9): 2448-2455.
- [51] Vidu R, Quinlan F T, Stroeve P. Use of *in situ* electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM) to monitor cathode surface reaction in organic electrolyte[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(25): 6546-6554.
- [52] Doi T, Inaba M, Tsuchiya H, et al. Electrochemical AFM study of $LiMn_2O_4$ thin film electrodes exposed to elevated temperatures[J]. Journal of Power Sources, 2008, 180(1):

- 539-545.
- [53] Ayache M, Jong D, Syzdek J, et al. Near-field IR nano-scale imaging of the solid electrolyte interphase on a HOPG electrode[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(13): A7078-A7082.
- [54] Ayache M, Lux S F, Kostecki R. IR near-field study of the solid electrolyte interphase on a tin electrode[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(7): 1126-1129.
- [55] Verde M G, Baggetto L, Balke N, et al. Elucidating the phase transformation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithiation at the nano-scale[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4312-4321.
- [56] Giessibl F J. Advances in atomic force microscopy[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2003, 75(3): 949-983.
- [57] Erlandsson R, Olsson L, Martensson P. Inequivalent atoms and imaging mechanisms in ac-mode atomic-force microscopy of $\text{Si}(111)7\times 7$ [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(12): R8309-R8312.
- [58] Chen L W, Yu X C, Wang D. Cantilever dynamics and quality factor control in AC mode AFM height measurements[J]. *Ultramicroscopy*, 2007, 107(4/5): 275-280.
- [59] Chen X, Lai J Q, Shen Y B, et al. Functional scanning force microscopy for energy nanodevices[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(48): 1802490.
- [60] Domke J, Radmacher M. Measuring the elastic properties of thin polymer films with the atomic force microscope[J]. *Langmuir*, 1998, 14(12): 3320-3325.
- [61] Lu W, Zhang J S, Xu J J, et al. In situ visualized cathode electrolyte interphase on LiCoO_2 in high voltage cycling[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 19313-19318.
- [62] Li L(李丽), Xu J J(许晶晶), Han S J(韩少杰), et al. Interfacial property between high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode and electrolyte[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2016, 22(6): 582-589.
- [63] Zhang J, Wang R, Yang X C, et al. Direct observation of inhomogeneous solid electrolyte interphase on MnO anode with atomic force microscopy and spectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 2153-2157.
- [64] Zheng J Y, Zheng H, Wang R, et al. 3D visualization of inhomogeneous multi-layered structure and Young's modulus of the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon anodes for lithium ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(26): 13229-13238.
- [65] Zhang J, Yang X C, Wang R, et al. Influences of additives on the formation of a solid electrolyte interphase on MnO electrode studied by atomic force microscopy and force spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(36): 20756-20762.

Atomic Force Microscopic Characterization of Solid Electrolyte Interphase in Lithium Ion Batteries

DONG Qing-yu¹, CHU Yan-li¹, SHEN Yan-bin^{1*}, CHEN Li-wei^{1,2*}

(1. *i-Lab, CAS Center for Excellence in Nanoscience, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics (SINANO), Chinese Academy of Sciences (CAS), Suzhou 215123, China; 2. In-situ Center for Physical Sciences, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)*

Abstract: In recent years, the rapid growing in the electric vehicle market has raised higher requirement on the lithium-ion batteries (LIBs) performance towards energy density and safety. However, considering the successful development of LIBs techniques in the past 30 years, there is little room left for improving the LIBs performance on the aspects related to the electrode materials, battery structure design and production processes. It is important to pursue more comprehensive fundamental understanding in the entire system and working principle of LIBs. Solid electrolyte interphase (SEI), existing between the electrode material and the electrolyte, has been proved to be an important factor affecting the performance of LIBs. However, at present, researchers both in the academia and industry still do not have full understanding on the SEI. Limited reports on SEI research with high resolution, in operando, and multi-technology combined characterization are available. Atomic force microscopy (AFM), which works based on detecting the interaction force between the AFM probe tip and the measured sample, can in operando characterize the morphological and mechanical properties of SEI at a liquid state with atomic scale resolution. This is very important for the understanding and regulation of SEI in LIBs. In this work, we summarize the application of AFM in investigating the SEI in LIBs in recent years by mainly introducing the work done in our research group in this field. This review will contribute to the understanding and regulation of LIBs interface towards construction of a high-performance LIBs with stable SEI.

Key words: atomic force microscopy; lithium ion battery; interface; morphology; mechanical modulus