

2015-04-28

Researches on In-situ and Ex-situ Characterization Techniques in Lithium Batteries

Wen-jun LI

Jie-yun ZHENG

Lin GU

Hong LI

Institute of physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; hli@iphy.ac.cn

Recommended Citation

Wen-jun LI, Jie-yun ZHENG, Lin GU, Hong LI. Researches on In-situ and Ex-situ Characterization Techniques in Lithium Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(2): 99-114.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141054

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss2/1>

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.141054

Artical ID:1006-3471(2015)02-0099-16

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(2): 99-114

Http://electrochem.xmu.edu.cn

锂电池原位与非原位表征技术研究

李文俊, 郑杰允, 谷林, 李泓*

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

摘要: 锂电池的电化学性能与电子及离子在体相与界面的输运、反应、储存行为有关。从原子尺度到宏观尺度, 对电池材料在平衡态与非平衡态过程的电子结构、晶体结构、微观形貌、化学组成、物理性质的演化研究对于理解锂离子电池中各类构效关系至关重要, 这需要综合多种原位与非原位表征技术。目前, 基础研究处于前沿的发达国家在这些方面取得了卓有成效的进展。本文简介了中国科学院物理研究所近年来通过国内外合作, 采用原位 X 射线衍射 (*in-situ* XRD)、原位 X 射线吸收谱 (*in-situ* XAS)、准原位/原位扫描电镜 (*quasi/in-situ* SEM)、球差校正扫描透射电镜 (HAADF/ABF-STEM)、扫描力曲线 (Force-Curve)、中子衍射 (Neutron Diffraction)、热重-差示扫描量热-质谱联用 (TG-DSC-MS)、表面增强拉曼 (SERS) 等技术研究锂离子电池电极材料结构演化方面的进展, 并对未来锂离子电池研究中先进表征技术的发展进行了简要的探讨。

关键词: 锂电池; 原位表征技术; 非原位表征技术

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池在应用时需要综合考虑多达 10 项以上的技术指标, 不同的应用有不同的要求。在理解电极材料的构效关系时, 需要综合考虑多项因素。以正极材料为例, 图 1 小结了正极材料需要考虑的结构特性、动力学特性、材料组成特性, 以及电池性能, 这之间存在复杂的多对多关系。锂离子电池正极材料通常含有锂元素以及可变价的过渡金属元素和可能参与点恶化转移反应的骨架阴离子。在锂离子脱出、嵌入过程中, 结构的演化主要与锂离子正极材料中的阳离子、阴离子、掺杂离子的移动有关。电极材料结构演化的过程受电池充放电制度、倍率、充放电深度、电解液、工作温度、电极结构等因素的影响。界面结构在充放电过程中可能出现新的表面相及固体电解质 (Solid Electrolyte Interphase, SEI) 相, 进而影响电极材料内部的输运、储存与反应特性。在正极材料的充放电过程, 结构演化过程中常伴随着电荷转移, 涉及到的电荷补偿机制和材料电子结构的演化也与电化学性能相关联。锂离子电池负极材料的问题与正极材料遇到的问题性质相似, 行为不尽相同。迄今为止, 即使对于确定的材料体系而言, 全面系统并且准确理解锂离子电池平衡态与非平衡态过程

中材料表现的各项构效关系仍然面临着很大的困难, 一系列新的实验技术与理论方法正在不断被发展, 日益加深和拓展着锂离子电池的基础科学研究。这方面美国、日本、欧洲、韩国的一些研究组取得了重要的进展, 我国的一些团队也逐渐将先进表征手段应用到锂离子电池材料的研究中^[1]。本文限于篇幅, 将主要介绍中国科学院物理研究所及其合作伙伴在锂电池材料研发方面积累的一些经验, 希望抛砖引玉, 与国内同行一起, 共同探讨和推进相关实验技术的发展, 提升我国锂离子电池的研究水平。

1 原位 X 射线衍射

原位 XRD 技术 (*In-situ* X Ray Diffraction, *In-situ* XRD) 早在 20 世纪 60 年代就已运用到材料科学研究中。Thurston 等最早设计原位电池装置, 利用同步辐射光源的硬 X 射线探测体电极材料^[2], 直观地观察到了晶格膨胀和收缩、相变与多相形成。2004 年, 美国 Brookhaven 国家实验室 (BNL) 的杨晓青采用原位 XRD 技术研究了刘立君研制的 Al_2O_3 包覆前后的 LiCoO_2 正极材料充电至高电压 (5.2 V vs. Li^+/Li) 下的结构演化^[3]。在此工作之前, 国内外已开始系统研究表面修饰对于提高正极材

收稿日期: 2014-12-04, 修订日期: 2015-03-01 * 通讯作者, Tel: (86-10)82648067, E-mail: hli@iphy.ac.cn

国家重点基础研究发展计划 (No. 2012CB932900) 及国家自然科学基金杰出青年基金项目 (No. 51325206) 资助

	Properties	Performances
Structure	Distortion	Gravimetric energy density
	Cation mixing	Volumetric energy density
	Stacking defaults	Cyclic performance
	Superlattice	Rate performance
	Phase transition	Power density
Kinetics	Surface phase	Response time
	Volume variation	Initial coulombic efficiency
	Cracking	Coulombic efficiency
	Cation dissolution	Energy efficiency
	Oxygen release	Energy and power fading
	Electron transport	Self-discharge
	Ionic transport	Safety
	Charge transfer	Gas release
	Phase boundary motion	Cell expansion
	Interfacial reactions	Maintenance
Materials	Phase transition	Pressure range
	Doping	Temperature range
	Surface Coating	Service life
	Microstructure	Total cost
	Morphology	Environment pollution
	Impurity	Health impact

图 1 锂离子电池正极材料研究中材料的结构、动力学与组成性质与需要考虑的电池电化学性能列表

Fig. 1 List of properties and performances of cathode materials for lithium ion batteries

料在充放电过程和宽电位范围下的结构稳定性和高温稳定性方面的工作,物理所是国际上最早从事该研究工作的团队之一. 对于包覆的改性机制,韩国研究人员曾提出表面修饰抑制了内部晶格的膨胀收缩,是 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等材料容量提高、循环性变好的原因^[4]. 物理所与 BNL 开展的原位 XRD 研究结果表明, LiCoO_2 包覆前后充电至 5.2 V 过程中均经历了 $\text{H1} \rightarrow \text{H2} \rightarrow \text{O1a} \rightarrow \text{O1}$ 的相变,但未包覆材料的相变过程不可逆,包覆材料的相变过程可逆^[3]. 这是因为 Al_2O_3 包覆后通过 Al-O-Co 的微弱键合作用稳定了 LiCoO_2 颗粒的表面结构,阻止了表

面氧通过与电解液的反应而从晶格中逃离,因而稳定了 LiCoO_2 颗粒的表面结构. 在高电位下 Li 脱嵌时,能保持相变的可逆发生. 对于未包覆的 LiCoO_2 材料,高电位下由于部份 O^{2-} 从表面不可逆逸失使材料保持在 H_2 相, Li 进一步的嵌入或脱出(主要为嵌入)在动力学上十分困难,容量衰减也就很严重.

为提高 LiFePO_4 材料的能量密度,仿照三元层状过渡金属氧化物正极材料的研究思路,物理所国际上最先尝试研究了 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 四元固溶体材料^[5]. LiFePO_4 为电子局域类材料,脱嵌锂为两相反应. 对于多元固溶体在不同电位嵌脱锂是否仍然保持两相分离的结构演化机制,需要详细的研究. 物理所制备了样品,研究了电化学行为. BNL 的 Nam 等采用原位 XRD^[5] 发现在首周充电过程中先从相 1 变到相 2,然后又出现第 3 相并且峰强逐渐增强,直至充电末态仍没有完全转变,并且第 2 相的特征峰位逐渐右移出现固溶现象. 晶胞参数的拟合显示了两相反应、固溶体、两相反应的过程. 同时,进行的原位吸收谱实验证明,首次充电时该材料只有 Fe、Mn、Co 先后参与了氧化反应. 恒电流间歇滴定技术(GITT)的开路电压(OCV)实验看到了 3 个电位平台,按照电子局域体系结构演化的考虑,应顺次出现 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 两相反应. 原位 XRD 的研究表明,暂态过程有可能出现与平衡态不一致的相变,图 2 中的 Phase 2 固溶体相变应为一过渡态.

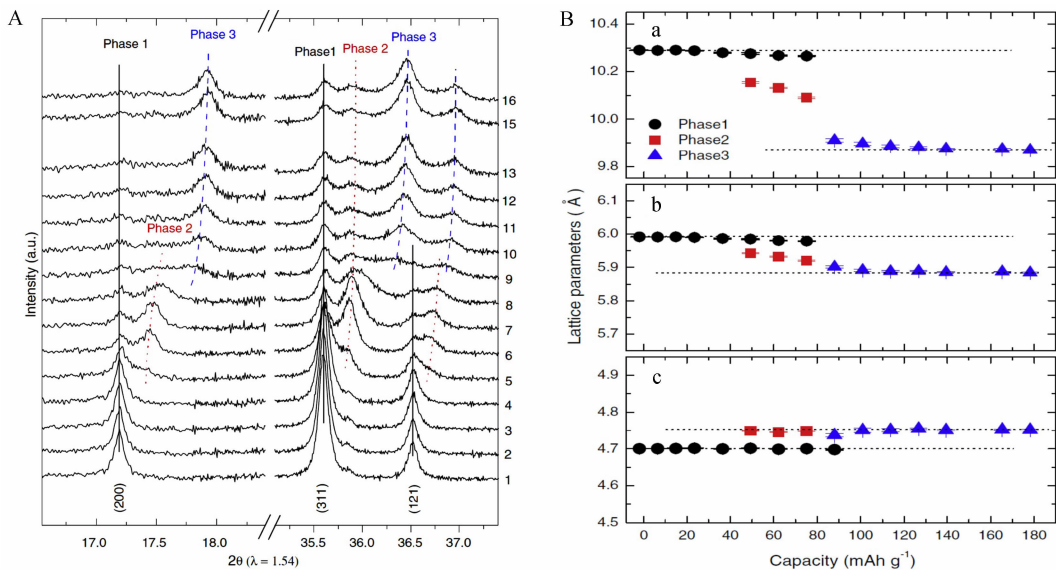


图 2 首次充电(脱锂)过程 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 材料原位 XRD 研究(A)及晶胞参数变化(B)^[5]

Fig. 2 *In situ* XRD patterns (A) and variations in the lattice parameters (B) of $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ during the first charge^[5]

此类在充放电过程中晶体结构演化出现过态的现象已经在多个体系中观察到. 近年来通过采用面探测器(Image Plate), 基于同步辐射光源的原位 XRD 的信噪比、响应速度迅速提升, 目前已经可以研究 30C 倍率下的原位充放电性能, 这对于今后研究高功率电池中电极材料结构稳定性和相变具有重要的意义.

原位的电化学实验, 不可避免地受到电池设计、导电添加剂、电极涂布工艺等因素的影响. 判断电化学反应的相变速率和相变起始时间时可能带来误差. 王小建等设计了一个原位化学脱锂装置^[6], 将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_2\text{BF}_4$ 溶于乙腈中作为化学脱锂试剂, 通过一个分液漏斗, 匀速滴加脱锂试剂于待测的 LiFePO_4 上, 同时用同步辐射光源的 XRD, 每分钟记录一个衍射谱. 结果表明, LiFePO_4 脱锂过程是典型的两相反应, 40 nm 的样品可以在 500 s 全部反应完. 也就是说, 仅涉及到单颗粒的锂离子扩散和界面电荷转移时, LiFePO_4 可以展现优越的动力学特性, 这说明改善碳包覆工艺, 提高电子接触, 对于提高 LiFePO_4 的倍率特性很重要. 这一研究表明, 设计原位化学脱锂和嵌锂的 XRD, 有利于揭示材料本征的反应动力学, 减少由材料几何或微结构特征引起的电子输运迟缓对电化学反应速率的影响.

原位变温 XRD 是常用的实验技术. 王丽平等采用原位变温 XRD 技术研究了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料在空气中加热和冷却过程中的结构变化^[7], 参见图 3. 研究发现, 样品从室温升高到约 650°C 时, 晶胞参数线性增长, 膨胀了约 0.7%, 当温度高于 650°C 时, 晶胞参数增长速率变大, 这归因于氧缺陷的产生, 导致 Mn^{3+} 增多, 与杂质相的量 (43.5° 和 50.6°) 的增多相吻合. 当样品在 800°C 保温 10 h 后, 样品的质量与结构均没有变化. 在从 800°C ~

650°C 的降温过程中, 样品的晶胞参数变化速率与升温的晶胞参数增大速率几乎相同, 说明该结构释氧/吸氧过程几乎可逆, 当继续降到室温时, 晶胞参数要比原始的参数大, 这归因于不可逆的热稳定性以及吸氧的动力学性能稍差. 同时发现 (220) 面的强度也会随着温度的升高增强, 说明随着氧的缺失, 过渡金属元素会占据 Li 位置. 从降温的 XRD 谱图中, 也可以看出这个过程也是可逆的. 结合在升温降温的过程中, 氧的可逆释放和吸收伴随着杂质的可逆析出和吸收, 为此提出了一个包析反应机理(Peritectoid Reaction)解释这个现象.

类似于锂离子电池, 最近原位 XRD 技术已应用于钠离子电池^[8-9]和镁离子电池^[10], 成为研究其结构演化必不可少的工具. 采用 Be 窗口设计原位 XRD 电池, 利用实验室 XRD 衍射仪(例如 D8 Advance)也可获得高质量的原位 XRD 谱图. Gibot 等利用实验室搭建的原位 XRD 验证了小尺寸 LiFePO_4 材料中锂的脱出嵌入是一个单相固溶过程(图 4)^[11]. 从图中可以看出, 随着充电的进行, LiFePO_4 的峰位出现连续右移, 在放电后, 峰位又移到原来的位置, 峰形没有发生变化. 电化学曲线的对比也可以看出 40 nm 的 LiFePO_4 颗粒充放电过程呈现单相固溶的储锂机制.

2 原位射线吸收谱

X 射线吸收谱(XAS)包括近边谱(X Ray Absorption Near Edge Spectroscopy, XANES)和扩展谱(Extended X Ray Absorption Fine Spectroscopy, EXAFS)两部分. 根据能量范围的不同又分为硬 X 射线吸收谱(Hard-XAS, h-XAS, $> 1000 \text{ eV}$)和软 X 射线吸收谱(Soft-XAS, s-XAS, $< 1000 \text{ eV}$). h-XAS 穿透能力强, 可以同时测试 EXAFS 谱. EXAFS 谱可以获得材料结构中特定元素径向分布、键长、有序度、配位数等信息. h-XAS 以及 EXAFS 已经实

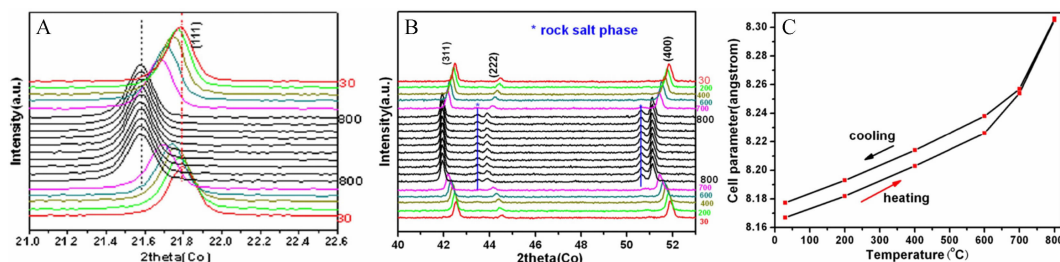


图 3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料原位 XRD 变温研究(A、B)及晶胞参数变化(C)^[7]

Fig. 3 X-ray thermal *in situ* study in air from heating then cooling (A, B) and the corresponding cell parameters evolution during heating and cooling (C) for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ^[7]

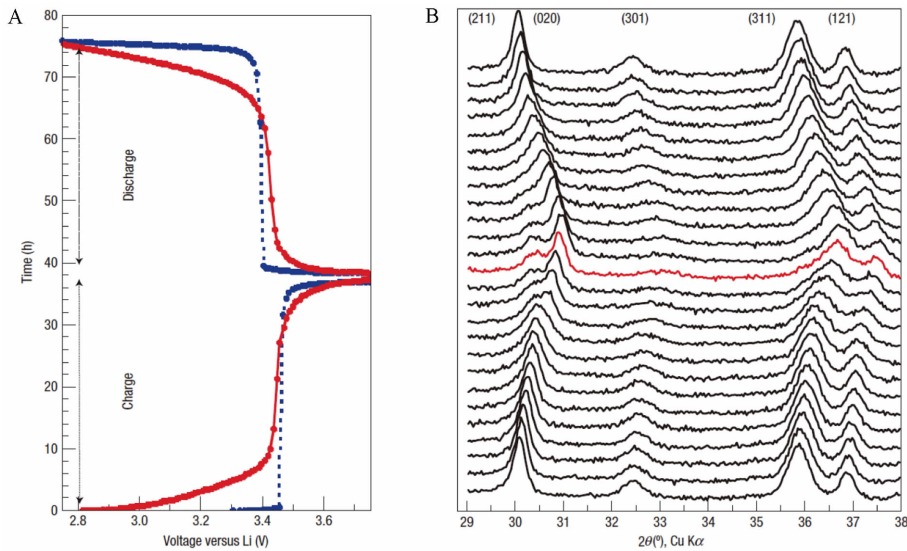


图 4 A. 40 nm(红色实线)与 140 nm(蓝色虚线)的 LiFePO_4 的充放电曲线; B. 40 nm 充放电曲线对应的原位 XRD 谱^[11]
Fig. 4 Electrochemical and structural characterization of the 40 nm (S40) LiFePO_4 ^[11]

A. Charge/discharge galvanostatic curves at C/40 (1 Li^+ in 40 h) of the 40 nm LiFePO_4 (red line) compared with the two-phase profile of the 140 nm LiFePO_4 (blue line);

B. *In situ* XRD measurements. A continuous shift of the diffraction peaks during the charge/discharge of this 40 nm LiFePO_4 is characteristic of a solid solution. The red diffractogram, which corresponds to the obtained material at the end of the first charge, exhibits a cell volume of 0.273 nm^3 , close to those of the fully delithiated FePO_4 phase. XRD patterns were recorded using Cu K radiation at a scan speed of 1 min^{-1} . Only one-fifth of the collected patterns are displayed here for clarity.

现了电池的原位测量. s-XAS 对电子结构更为敏感,可以获得更为精确的价态信息,包括电子在特定轨道的填充信息.但穿透能力弱,需要高真空环境保证测量精度,难以直接实现原位检查.最近,通过引入 Si_3N_4 窗口,隔离样品环境与探测器,可以实现原位测量,但相关工作仍很少.XAS 中还存在电子产率(Electric Yield,EY)和荧光产率(Fluorescence Yield,FY)两种模式,前者主要反映表相信息,后者反映体相信息.

物理所在与布鲁克海文国家实验室的杨晓青团队、美国劳伦斯伯克利杨万里团队、上海光源(14W、08U)的长期合作中,运用上述手段开展了一些研究,部分工作列举如下.

Nam 等^[5]在研究 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 的充放电机制时,运用原位 XAS 技术的 XANES 谱分析了首周充电过程中 Fe、Mn、Co、Ni 四个元素的变价情况(图 5).结果表明, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的转变在充电曲线的第一个平台 3.6 V,第二个平台 4.2 V 的容量是由 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 提供的,而 4.7 V 第三个平台的部分容量由 $\text{CO}^{2+}/\text{CO}^{3+}$ 提供,在 5 V 以上的容量并没有发现 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的电荷转移,这应该与电解液的

分解有关.对于同一个材料包含多个元素参与电荷转移过程时,原位 XAS 是非常有效的手段,可以区分其电荷转移过程.

类似于 XRD,XAS 的记录速率也在最近得到了迅速提高,这使得研究高倍率充放电过程下的电荷转移成为可能.禹习谦等^[12]研究了化学脱锂以及充电倍率对 LiFePO_4 结构演化的影响,通过高时间分辨的原位快速 XAS 技术观察了 0.1C 到 60C 倍率充放电情况下的近边结构谱演化以及 120 s 的化学锂化,在所有的倍率下都在 7130 eV 处观察到了等吸光点(Isosbestic Points),这一结果表明所有倍率下的嵌脱锂反应都是一个两相反应.充放电过程中的相变动力学可以用 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov 方程描述,根据实验结果可以计算 LiFePO_4 中锂的表观化学扩散系数为 $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 120 s 化学脱锂的实验以及 60C 放出 120 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的实验说明, LiFePO_4 可以在 2 min 以内完成电荷转移过程,完成相变,显示了 LiFePO_4 优异的倍率特性.采用时间分辨,元素敏感的原位高速吸收谱(Quick-XAS)技术,禹习谦等研究了 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 材料在充放电过程中,Ni、

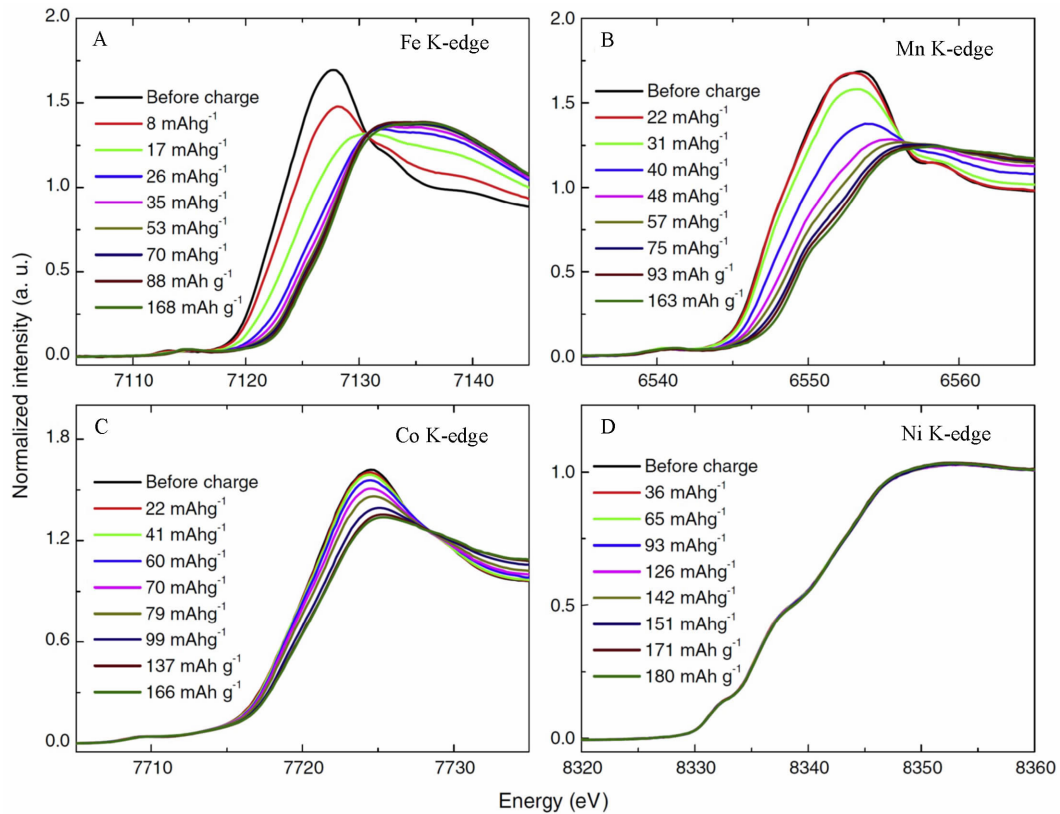


图 5 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ 正极材料首周充电过程中 Fe、Mn、Co、Ni (A、B、C、D) 的 K 边归一化的原位近边吸收谱^[5]

Fig. 5 Normalized *in situ* Fe, Mn, Co and Ni (A, B, C, D) K-edge XANES spectra of $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ during the first charge^[5]

Co、Mn 元素电荷转移速率的快慢^[13]。如图 6 所示, 在脱锂过程中首先变价的元素是 Ni^{2+} , 接着是 Co^{3+} 。Mn⁴⁺ 基本不发生氧化, 但 EXAFS 显示其局部有序度下降。在该材料上施加恒定的 5 V 电压, 比较时间分辨的 EXAFS 峰的强度变化, Ni、Co 在 160 s 峰强度不再变化, 而 Mn 在超过 600 s 仍未达到峰值, 这直接说明在该富锂材料中, Ni、Co 的电荷转移动力学较快, 与 Mn 相关的过程中脱锂的动力学相比于 Ni、Co 的都很差。可以判断, 影响富锂材料动力学的组分是 Li_2MnO_3 , 涉及到 Mn 元素过程的动力学较慢, 这与充放电过程中, Li_2MnO_3 结构单元中, Mn 元素发生位移有关。可以看出, Quick-XAS、Quick-EXAFS 技术的发展, 成为研究多元化合物中单一元素电荷转移以及局域结构演化动力学的一种有效的新技术。

如前所述, s-XAS 可以获得更精细的电子状态的信息。利用 s-XAS, 刘啸嵩、杨万里等研究了化学脱锂、电化学脱锂的 LiFePO_4 纳米棒样品以及 LiFePO_4 单晶的吸收谱^[14], 图 7 展示了部分结果。通过对 s-XAS 上 Fe L3 谱的拟合, 可以区分属于 Fe

3d 5 个 d 轨道对 XAS 谱图上每个峰的贡献, LiFePO_4 与 FePO_4 的吸收谱有明显的区别, 因此可以准确判断 LiFePO_4 与 FePO_4 之间氧化还原态的转化。通过极化依赖的 XAS 谱 (Polarization-Dependent Soft X-ray Spectroscopy), 调整线性极化的 XAS 光束沿着不同的单晶取向, 发现沿着 LiFePO_4 单晶样品的 b 轴, 707 eV 吸收得到显著增强, 如图 7A 展示, 该峰对应着 Fe 3d_{xy} 轨道。这说明该材料中, 除了离子输运, 电子结构也显示出各向异性。这一研究展示了 s-XAS 在揭示材料电子结构方面具有独特优势。对于具有一定导电性的单晶或外延膜材料, 最好的测量材料电子结构的方法是角分辨光电子能谱 (ARPES), 目前由于样品制备的困难, 除了少数研究石墨烯嵌锂的研究外, 在锂离子电池材料的研究中应用仍较少, 但材料的电子结构的精确测量对于理解嵌脱锂过程中的电荷转移、验证能带结构方面的理论计算至关重要, 相信今后会获得突破, 目前主要受限于样品的制备, 不存在技术上的困难。

3 准原位和原位扫描电子显微镜

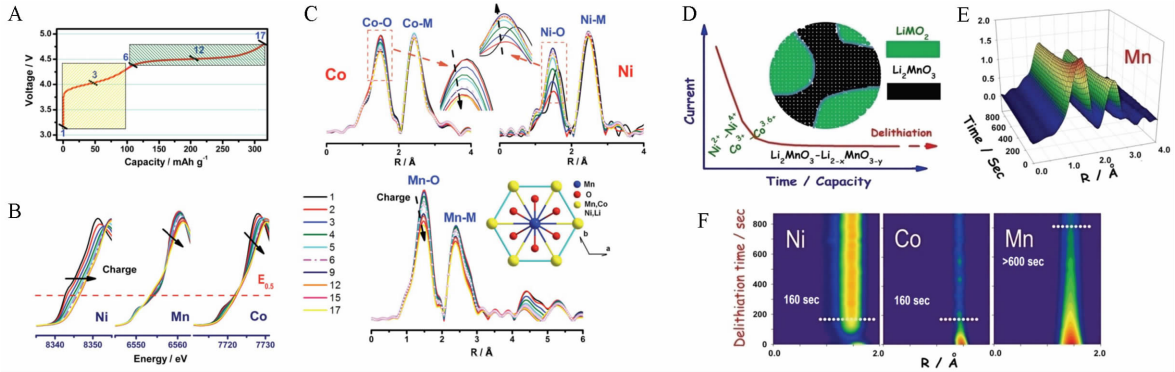


图 6 A. 原位 XAS 实验中 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 的首周充电曲线; B. 归一化的 XANES 谱; C. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 初始充电过程中收集的 Mn、Co、Ni 的 K 边谱的傅里叶变换信号放大图 (插图: 过渡金属离子周围环境的坐标示意图); D. 随着脱锂进行, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 颗粒的相分离示意图; E. Mn 边傅里叶变换谱随时间变化的三维图; F. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 电极 5 V 恒压充电过程中时间分辨的 Ni、Co、Mn 的 XAS 谱^[13]

Fig. 6 A. The first charging curve of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ during an in situ XAS experiment (current density: $21 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), selected XAS scan numbers are marked on the charge curves; B. Normalized XANES spectra; C. Magnitude of the Fourier transformed Mn, Co, and Ni K-edge spectra of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ collected during the initial charge process (Inset: a schematic view of the coordination environment around the transition metal ions); D. 5 V constant voltage charging was applied on the $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ electrode, Ni, Co, Mn reacted simultaneously, which was recorded using a time-resolved XAS technique; E. Magnitude of the Fourier transformed Mn K-edge spectra of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ collected during 5 V constant voltage charging; F. Projection view of the corresponding Ni-O, Co-O, and Mn-O peak magnitudes of the Fourier transformed K-edge spectra as functions of charging^[13]

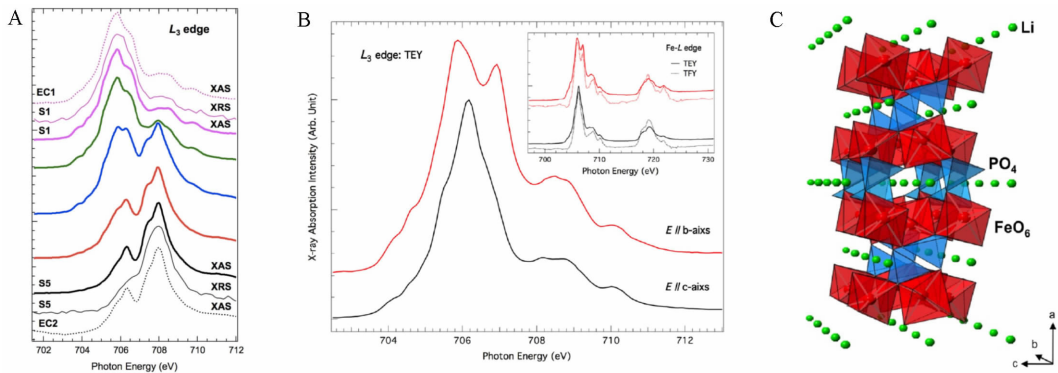


图 7 A. 化学制备的 S1-S5 样品和电化学制备的 LiFePO_4 (EC1) 和 FePO_4 (EC2) 样品 (虚线) 的 Fe-L₃ 边的 XAS 谱 (S1 和 S5 的 XRS 谱如细实线所示); B. 电场分别沿着 LiFePO_4 单晶 b 轴和 c 轴下的 Fe-L₃ 边的全电子场 XAS 谱; C. LiFePO_4 晶体结构^[14]

Fig. 7 A. Fe-L₃ XAS spectra collected on chemically prepared S1-S5 samples (thicker solid line), electrochemically prepared LiFePO_4 (EC1) and FePO_4 (EC2) samples (dotted lines), hard XRS spectra of S1 and S5 are plotted as the thinner solid lines; B. Fe-L₃ TEY XAS spectra of LiFePO_4 single crystal obtained for the electric field vector along the b-axis (red) and c-axis (black), respectively, both TEY (solid lines) and TFY (dotted lines) spectra over the entire L-edge are shown in the inset; C. Crystal structure of LiFePO_4 ^[14]

扫描电子显微镜技术 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 在锂离子电池研究中有广泛的应用。场发射 SEM 的空间分辨率可以达到 10 nm, 实际分辨率与样品的导电性和电镜腔体环境有关。SEM 是表征电池材料的颗粒大小、形貌的有效工

具。锂电池材料的研究中, 嵌脱锂后样品的观测需避免接触空气。SEM 实验可以直接将 SEM 连至手套箱, 或者通过一个 SEM 专用的样品转移盒, 在手套箱中拆解和放置样品于转移盒中, 再移至 SEM 电镜腔体中, 在真空或 Ar 气保护下打开样品

转移盒,这样可以避免样品接触空气。

何宇等借助样品转移盒^[15],非原位地表征了微米硅柱子在嵌脱锂过程中的形貌变化,定量地研究了硅的体积形变,同时还比较了 ALD 包覆 Al_2O_3 后的微米硅柱子充放电中微米硅柱子的形貌变化。王艳红利用该装置,研究了薄膜硅负极嵌脱锂后的裂纹演化^[16]。

李文俊等专门设计了针对金属锂电极观察的扫描电镜样品托^[17],确保了在每次 SEM 观测中,探测的都是样品的同一个位置,在转移过程中不影响柔软的金属锂电极的形貌,并能获得样品的顶视图。借助于专用样品托和 SEM 样品转移盒,观察了金属锂电极在 Li 的嵌入和脱出过程中表面孔洞和枝晶的形成过程,比较了锂先沉积和先溶出对于形貌变化的影响,以及锂枝晶再沉积进入孔洞的现象(图 8)。

SEM 可以使用环境腔技术(Environmental Scanning Electron Microscopy, ESEM),在其中加装电极、变温台后可以实现原位观察形貌变化,特别适合于全固态电池的原位观察。郑浩等利用这个装置原位地观察了 Li- O_2 模型固态电池放电、充电过程中形貌的变化^[18]。利用金属锂表面自然生长的一层 Li_2O 作为固体电解质,用一根直壁碳纳米管做正极构成一个模型电池进行观察。图 9 给出了放电和充电过程中的不同状态,可以直观地看到在碳纳米管与氧化锂接触的地方,随着放电深度的进行,逐渐出现一个 $1\ \mu\text{m}$ 大小的球状物,在充电返回的过程中,该球状颗粒有所收缩,并且是从边缘处而不是从与 CNT 直接接触的地方分解。这说明 Li_2O_2 的电子、离子电导足够维持放电产物的生长和分解,不是速率控制步骤,而氧在晶格中扩散和在表面释放可能是速率控制步骤。

相对于 SEM,TEM 具有更高的分辨率。近年来,利用可操纵的原位样品杆和氮化硅窗口保护的液态样品池以及环境腔体,在 TEM 电镜腔体中可以组装多种原位电池。同时,在电镜中还可以同时加装能量耗散 X 射线谱(EDS)、电子能量损失谱(EELS)、选区电子衍射(SAED)、扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、近场光学红外探头、紫外或可见光源等,可以进一步原位分析器件或材料的元素组成、价态变化、电子输运、光电响应、力学响应等。这些技术在锂电池的研究中正在迅速推广。

4 球差校正环形明场扫描透射电镜

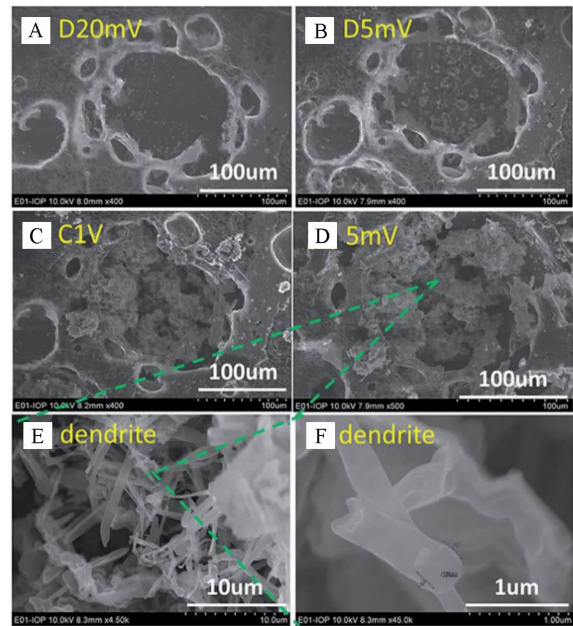


图 8 Li/Si 电池中锂电化学溶解和沉积过程中的形貌演化(电流密度为 $6.4\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[17]

Fig. 8 SEM images showing morphology evolution of the lithium electrode during lithium dissolution and deposition in the Li/Si cell (the current density for charging and discharging was $6.4\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[17]

A. 1st discharge to 20 mV; B. 1st discharge to 5 mV; C. 1st charge to 1 V; D. 2nd discharge to 5 mV; E ~ F. The dendrite-like lithium which deposited in the hole

球差校正的扫描透射电镜技术(Spherical Aberration Corrected Annular Bright Field-Scanning Transmission Electron Microscopy, ABF-STEM)是近年来开发的一种具有亚埃级分辨率的电镜技术。包括高角环形暗场 HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field STEM, HAADF-STEM)和环形明场 ABF-STEM (Annular Bright Field STEM, ABF-STEM)。暗场相衬度与原子序数的 1.7 次方成正比,对于原子序数有较大依赖,对轻元素成像困难;而后者通过选择特定角度的电子成像,将衬度对原子序数的依赖关系降到 1/3 次方的程度,大大提高了对轻元素成像衬度,使得 ABF-STEM 不仅可以对重原子成像,还可以对轻元素如 Li、B、C、N 等,甚至 H 元素的原子进行成像^[19]。由于 ABF-STEM 的这种特性,使其在锂电池材料领域成为越来越重要的手段。下面简要介绍物理所在此方向的研究进展。

卢侠等^[20]通过对合成的 TiNb_2O_7 负极材料脱嵌锂的第一性原理计算表明,该材料在嵌锂后锂

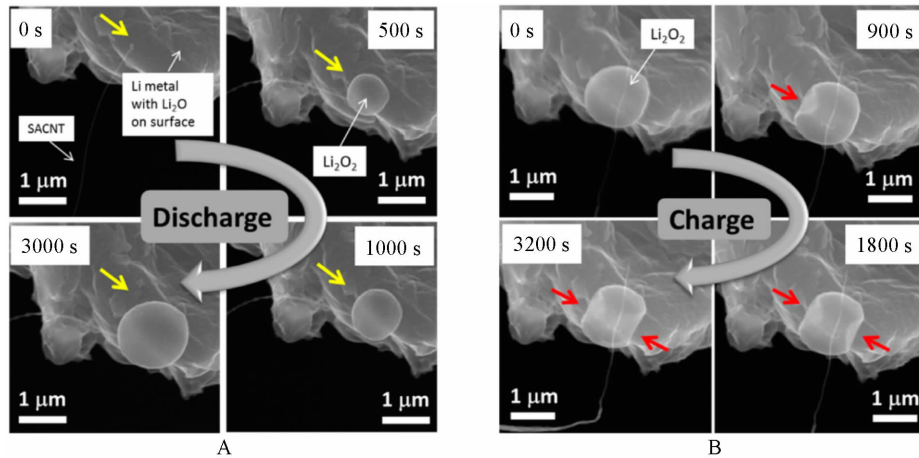


图 9 Li-O₂ 电池中放电/充电过程原位形貌演化^[18]

Fig. 9 Discharge and charge processes of the Li-O₂ battery^[18]

A. Images captured at 0, 500, 1000, and 3000 s show the growth process of a spherical particle, which can grow up to 1.5 μm. -3 V was applied on SACNT vs. Li metal to initiate the discharge process. Yellow arrows indicate that the spherical particle grew up at a CNT-solid state electrolyte-oxygen TPI. Note that the CNT curved probably due to the sample drift.

B. Images captured at 0, 900, 1800, and 3200 s show the decomposition process of the spherical particle. 8 V was applied on SACNT vs. Li metal to initiate the charge process. Red arrows indicate the position where the particle decomposed. Note that the electron beam was on only during the image acquisition to minimize the irradiation effect.

离子占据晶格 (001) 晶面的间隙位置. HAADF-STEM 观察发现随着放电到 1 V 再充电至 3 V 的过程中, (110) 晶面间距从 1.03 nm 变化到 1.15 nm 再缩小至 1.08 nm. ABF-STEM 图表明沿着 [010] 带轴方向放电至 1 V 后, 储锂空位出现了锂的衬度像. 这些观察直接给出了锂在 TiNb₂O₇ 材料中的存储位置.

卢侠等^[21]研究了尖晶石结构的 Li₄Ti₅O₁₂ 负极材料的结构演化. 首次在原子尺度直接观察到 Li₄Ti₅O₁₂/Li₇Ti₅O₁₂ 两相共存, 并且发现靠近界面附近的 Li₇Ti₅O₁₂ 中 Li 会偏离 16c 位置而靠近紧邻的氧原子, 该观察结果与 DFT 计算结果一致. 唐代春等^[17]利用此技术, 对尖晶石正极材料 LiMn₂O₄ 以及三元材料 Li_{1.2}0Ni_{0.32}Co_{0.004}Mn_{0.476}O₂ 的电化学行为进行了研究. 发现 LiMn₂O₄ 充到高压 (5.1 V) 后, 即便只有 1 周, 其颗粒表面也有很大变化, 观察到颗粒表面有明显的层状结构. 这一结果否定了锂离子脱嵌过程中尖晶石结构比层状结构稳定的传统观念. 进一步充放电发现该表面结构的变化具有一定可逆性. 研究表明, 脱嵌的 0.06 mol 的 Li 可能用于了全电池中负极石墨材料表面 SEI 的不可逆形成. 表面层状结构中存在更多的 Mn²⁺ 量, 加速了 Mn²⁺ 的溶解. 进一步仔细研究表面的演化后, 发现充电态表面存在 Mn₃O₄ 相, 且放电后消失. Mn₃O₄

含有较多的 Mn²⁺, 解释了活性材料可逆容量损失关键原因. 唐代春等^[22]还研究了 Li₂CO₃ 源和 LiOH 源制备的 Li_{1.2}0Ni_{0.32}Co_{0.004}Mn_{0.476}O₂ 三元材料的差异, 发现后者电化学活性更高, 因为材料中类 Li₂MnO₃ 结构的含量更多, 类 Li₂MnO₃ 相的存在有利于稳定界面和提高循环性.

随着 Na 离子电池的研究, 许多锂离子电池正负极材料被用来研究其储 Na 的性质. 作者课题组研究了 Li₄Ti₅O₁₂ 作为 Na 离子电池负极材料储钠的界面. 赵亮等^[23]首次提出 Li₄Ti₅O₁₂ 可以用于储钠反应. 相关机理提出后, 孙洋等^[8]通过密度泛函理论计算表明 Li₄Ti₅O₁₂ 嵌 Na 的三相反应在热力学上更有利. 如图 10 所示, 观察到存在 Li₄Ti₅O₁₂/Li₇Ti₅O₁₂、Li₇Ti₅O₁₂/Na₆LiTi₅O₁₂ 两类界面. 前者晶格失配约 0.1%, 形成清晰的共格界面 (Coherent Boundary), 而后者晶格失配约 12.5%, 但仍然能完全共格. 这表明含 Na 的相具有更大的点阵应变, 具体机制有待进一步研究.

LiFePO₄ 正极材料的研究经过了长期的累积, 从 Goodenough 提出可以用作正极材料开始, 经历了碳包覆、掺杂、固溶及相边界等问题的研究^[24-27]. 已有的证据表明, LiFePO₄ 脱锂是典型的两相反应. 物理所谷林、段晓峰、贺小庆与清洁能源实验室李泓、胡勇胜、陈立泉以及德国马普固体所、日本精

细陶瓷研究所、东京大学的研究人员合作^[28]利用原子级 ABF-STEM 观察了 LiFePO_4 ^[28] 单晶纳米线正极材料. 通过与完全充电态和半充电态的比较发现 LiFePO_4 材料中存在隔层脱 Li 的二阶结构, 类似于石墨中存在的“阶”现象, 如图 11 所示. 这一发现与之前提出的相边界推移、核壳结构等各类反应模型均不一致, 对传统的 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相分离的充放电机制认识形成挑战, 对于深入认识这一材料的储锂机制以及“阶现象”具有重要意义.

为进一步研究掺杂对 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面“阶”结构的影响, 索鏊敏等^[29]观察到沿 a 轴方向 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相高度有序的结构, 并发现界面

形状弯曲, 非“多米诺”或“核-壳”模型所述的直线状. 在 Nb 掺杂的样品部分区域的 HADDF-STEM 照片的锂层中确实观察到了比锂更亮的衬度点, 光凭锂不足以产生如此高亮的衬度, 因此很有可能源自 Nb 的衬度, 如果这些衬度点代表了 Nb 掺杂的位置, 则表明 Nb 掺杂是不均匀的. 另外, 在 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面的“阶”结构层中, 没有任何一张图片显示出锂层有 Nb 的存在, 表明 Nb 对 Nb 掺杂 LiFePO_4 样品中脱锂结构不具备主导作用; 阶结构应该是材料本征的一种结构, 并不随掺杂变化. 孙洋等^[8]进一步通过第一性原理计算表明了界面处二阶的阶结构在动力学上稳定存在, 部分脱

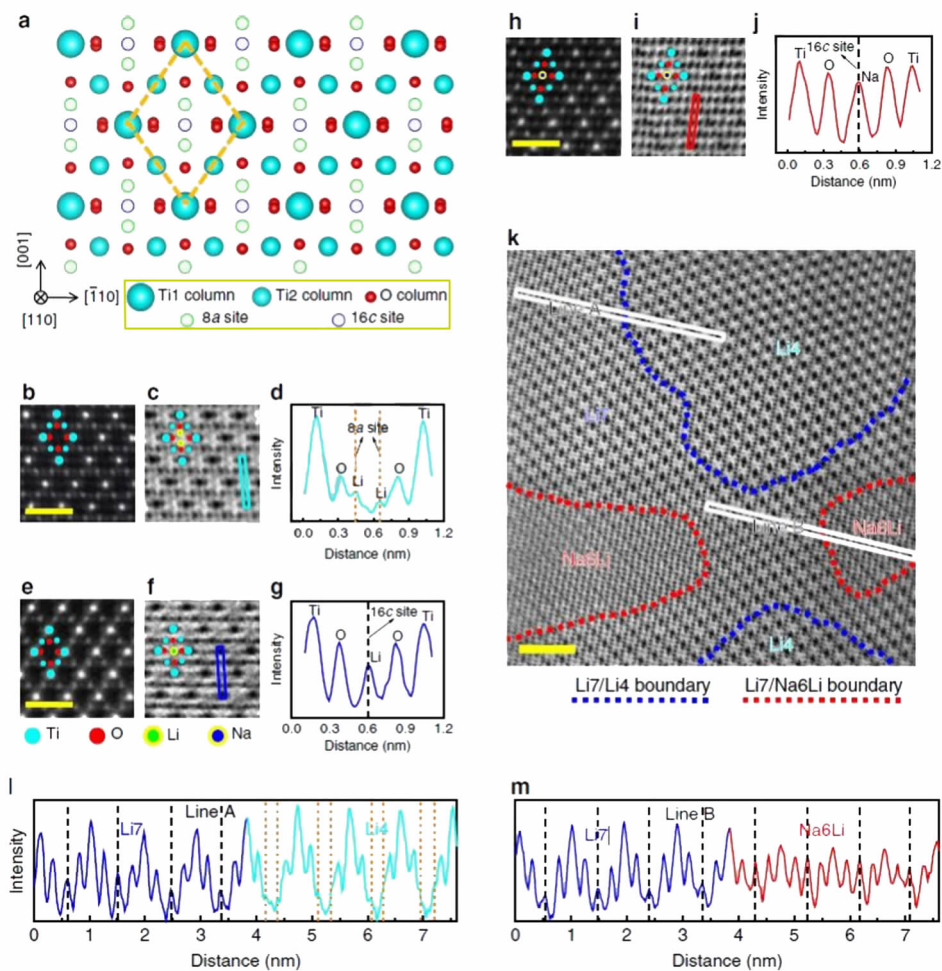


图 10 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 嵌 Na 的结构示意图和三相共存区域^[8]

Fig. 10 STEM imaging of a three-phase coexistence region. Crystal structure (a) of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ viewed from the [110] crystallographic direction showing separated Ti and O columns. Ti1 and Ti2 columns with different atom densities are represented by balls of different size. HAADF (b), ABF (c) images and ABF line profile (d) of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Li_4) phase. Scale bar, 1 nm. HAADF (e), ABF (f) images and ABF line profile (g) of $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Li_7) phase. Scale bar, 1 nm. HAADF (h), ABF (i) images and ABF line profile (j) of $\text{Na}_6\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ (Na_6Li) phase. Scale bar, 1 nm. ABF image (k) in the half electrochemically sodiated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nano-particle. In ABF line profile, the contrast is inverted for a convenient visualization. Scale bar, 2 nm. Line profiles (l, m) crossing the Li_7/Li_4 (line A) and $\text{Li}_7/\text{Na}_6\text{Li}$ (line B) boundaries, respectively^[8]

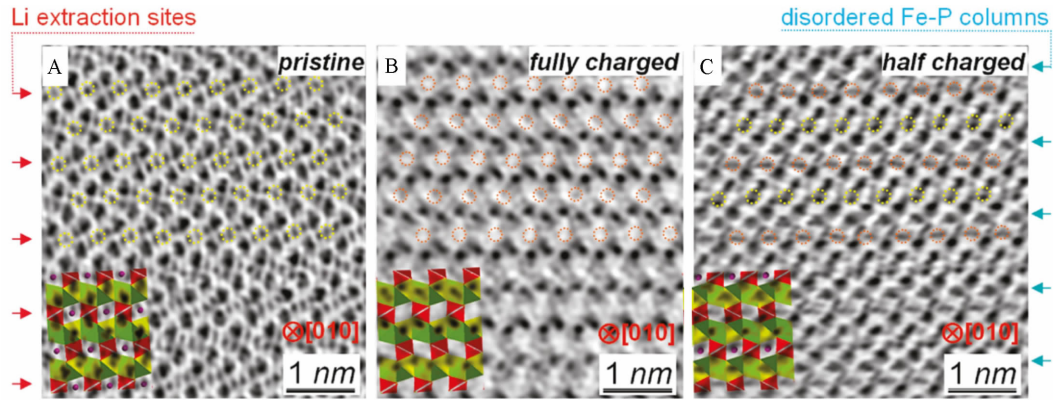


图 11 不同充电状态下 LiFePO_4 沿 $[010]$ 方向的 ABF-STEM 像(图中黄色圈和橘色圈分别表示锂占据位置和脱锂位置)^[28]
A. 初始状态;B. 完全充电状态;C. 半充电状态

Fig. 11 ABF micrographs showing Li ions of partially delithiated LiFePO_4 at every other row (note that Li sites are marked by yellow circles and the delithiated sites are marked by orange circles)^[28]

A. Pristine material with the atomic structure of LiFePO_4 shown as inset; B. Fully charged state with the atomic structure of FePO_4 shown for comparison; C. Half charged state showing the Li staging

锂的 LiFePO_4 是一个动力学控制的热力学亚稳态. 当一层锂层脱出以后, 锂层两侧相邻的铁层中心位置优先达到平衡态, 抑制了最近邻锂层脱出, 因此锂的脱出更可能发生在第二近邻的锂层, 由此形成了实验上观察到的二阶的阶结构. 热力学与动力学影响相互竞争导致 LiFePO_4 在脱锂过程中出现 $\text{LiFePO}_4/\text{Staging-II Li}_x\text{FePO}_4/\text{FePO}_4$ 三相共存的结构.

马普固体所朱昌宝等^[30]在上述工作的基础上, 研究了二阶的结构对晶粒尺寸的依赖关系. 发现形貌和纯度对阶结构出现没有决定性影响, 在 LiFePO_4 纳米线和纳米颗粒中均看到了二阶的结构. 如图 12 所示, 在 70 nm 的大颗粒中, 可以形成一个稳定的阶结构中间相, 相边界也是曲线, 与之前索鏊敏 200 nm 样品的结果一致. 其界面相的宽度在 15 nm 左右, 较索鏊敏 200 nm 样品大 13 nm. 随着晶粒尺寸缩小, 中间相的厚度增大, 在 50 nm 甚至更小颗粒中, 发现二阶结构贯穿整个晶粒并且有序度从中心向外逐渐递减. 这可以归结为表面弱的长程有序打破了对称性, 具体的原因还有待进一步理论的验证.

LiCoO_2 、 Li_2MnO_3 这类层状正极材料的晶体结构中往往产生堆垛层错. 商业化的 LiCoO_2 具有热力学稳定的 O_3 (O 是 ABC 堆垛的)堆垛型结构. 早期研究证实了可逆的 0.5 摩尔锂的嵌入脱出是一个固溶反应, 该过程中 Co、O 离子局部的化学环境发生变化, 离子发生微观重排, 但是这类详细的微

观结构变化很难用衍射技术来确定. 卢侠等结合 ABF-STEM 对充放电过程中堆垛层错结构的演化进行了研究^[31], 随着 Li 的脱出, 含 Co 的(003)平面从体相到表面发生扭曲且 c 轴显著伸长. Li 离子和 Li 空位的有序结构与计算仿真结果一致. HAADF-STEM 发现充电后初始态的 LiCoO_2 由 O_3 结构转变成 O1 型的 $\text{Li}_x\text{CoO}_2(x = 0.5)$, 在刚开始脱 Li 阶段($x = 0.93$), 出现了 O_2 的中间相. 如图 13 所示, 其 O_3 至中间相 O_2 是两相反应, O_2 至 O1 是一个固溶反应. 后续的充放电循环在 O_2 至 O1 的相中可逆地变换.

富 Li 层状材料高的能量密度倍受众多研究者关注. Li_2MnO_3 具有与 LiCoO_2 类似的晶体结构, O 以近似密堆积排列, Li 层和 LiMn_2 层沿 c 方向依次排列, 所有阳离子均处于八面体位置. 由于 LiMn_2 的 Li、Mn 有序排列, 使其空间群下降为单斜 $C2/m$. 物理所汪锐等^[32]借助 ABF-STEM 技术研究了 Li_2MnO_3 材料中 LiMn_2 层的 Li 是否脱出. 如图 14A 所示, 给出了原始 Li_2MnO_3 样品的 ABF-STEM 图, 可以看到图中分为两个区域, 在 A 区域 LiMn_2 层的次序沿 c 方向是连续的, 表现出 O_3 的特性, B 区域 LiMn_2 层并不连续, 它们以两两为一个单元, 在每两个单元之间有一个固定的位错, 表现出 O_2 的特性. 图 14B 给出了初始状态及脱嵌锂之后的 ABF-STEM 照片, 发现材料在脱嵌锂之后 LiMn_2 层之间的堆垛次序从 O_3 或 O_2 相变成了一种新的堆垛次序, 即相邻的几个 LiMn_2 层在 ab 平

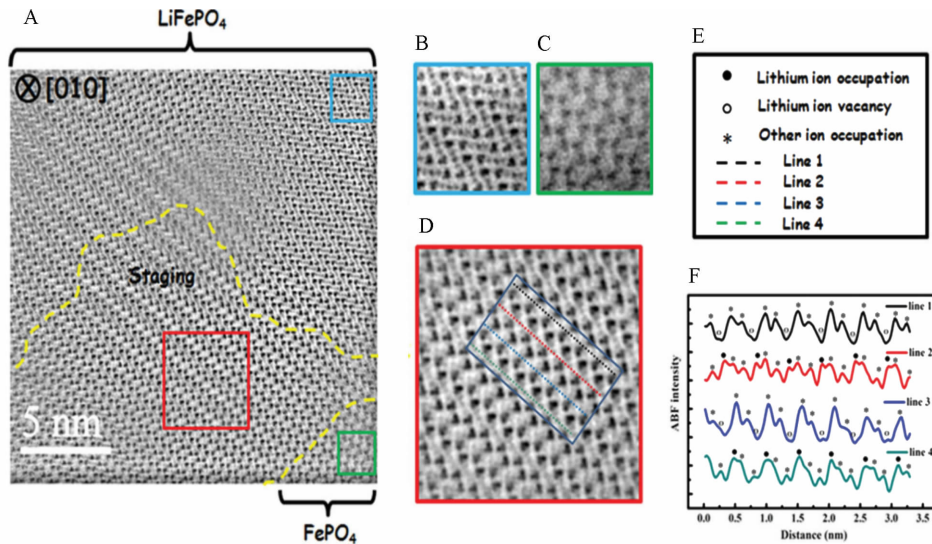


图 12 沿 LiFePO_4 [010] 带轴方向观察脱嵌锂的后材料原子级结构的变化及不同层的衬度曲线变化^[30]

Fig. 12 A. ABF-STEM images of 70 nm LiFePO_4 viewed at the [010] zone axis (the staging area is marked by the dashed yellow lines); B–D. Enlarged images of LiFePO_4 phase, FePO_4 phase and interfacial phase with staging structure, corresponding to blue, green and red squares respectively in A; E–F. The line profiles from the ABF image corresponding to the different colored dashed lines in D (note that in the ABF line profile, image contrast of the dark dots is inverted and showed as peaks)^[30]

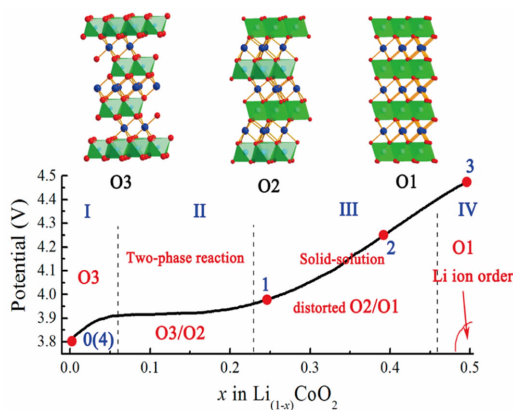


图 13 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 纳米颗粒的相图^[31]

Fig. 13 Phase diagram of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.50$) nanoparticle. Numerical symbols 0 ~ 4 represent the sample points for STEM observation: (0) Pristine LiCoO_2 ; (1) Charged to ca. 3.9 V; (2) Charged to 4.2 V; (3) Charged to 4.5 V; (4) Back to 3.0 V^[31]

面的投影位置相同. 结果还表明嵌锂后 LiMn_2 层间距从 0.47 nm 减小至 0.46 nm, 脱锂后增大至 0.48 nm. 进一步分析 Li 的状态可知, Li 在 LiMn_2 层处在 2b 位, 在 Li 层处在 2c 位和 4h 位. 图 14C 展示了沿不同层作截面得到的衬度曲线. 如下排 3 个衬度图所示, 图中越高的峰代表越重的原子, 越

低的峰代表越轻的原子. 曲线 1 沿 LiMn_2 层作的, 可以看到两个较高的峰和一个较低的峰交替排列, 分别代表了 Mn 和 Li. 脱锂后两个 Mn 的峰仍存在, 而较低的 Li 峰消失, 表明 LiMn_2 层的 Li 已经完全脱出. 由图 14C 中的 (3) 可知, 嵌锂后重新嵌入. 对 2c 位和 4h 位的 Li 的研究发现 Mn 在充电后会移动到 Li 层, 有可能转变成尖晶石结构, 当 Li 重新嵌入后, Li 层中的 Mn 消失. 表明这一过程可能是可逆的. 同时, 实验还观察到 Mn 在充放电过程中, 在 *ab* 平面内也发生了可逆的移动, 如图 14D 所示. 此外, 作者还在首周脱锂态的 Li_2MnO_3 中观察到一些其他相的存在, 尽管作者通过该手段可以观察到充放电态 Li、Mn 原子的迁移, 但对于 Li_2MnO_3 充电过程中电荷转移的机理如 Li、O 同时脱出等目前并没有直接的实验证据.

层状过渡金属氧化物因其高的储锂容量而被广泛研究, 其中已知的如 LiCoO_2 这类早已商业化的材料. Cr 基的材料因其多电子转移而备受关注, 然而对于纯 LiCrO_2 和 $\text{Li}_3\text{Cr}_7\text{Co}_{13}\text{O}_{52}$ 材料电化学活性很差的原因仍未很好的诠释. 吕迎春等^[33]利用 HADDF-STEM 研究了 LiCrO_2 正极材料充电后的样品, 如图 15 所示, 发现 Cr 迁移至了 Li 层的八面体位, 出现阳离子混占位的现象, 且计算表明, 该

混占位情况下, 较为稳定. 且在颗粒表面含量很高, 阻碍贫锂区的 Li 进一步脱出, 形成了一个稳定的相, 进一步放电的时候 Cr 不能返回至原来的位置, 阻碍了 Li 离子嵌入通道, Li 无法回到初始的位置而导致不可逆容量的出现. 利用高分辨透射电镜成像技术以及计算结果从原子尺度解释了 Li-CrO₂ 材料中 Li、Cr 阳离子混占位导致 Li 离子的传输势垒远高于没有混占位时的情况, 因而出现锂离子无法嵌入回去, 这是 LiCrO₂ 材料电化学活性很低的原因.

综上所述, ABF-STEM 已经成为一种有效的、强大的可以直接观测轻元素如 Li 等的工具, 为探测电极材料充放电后原子级分辨的近平衡结构提供了前所未有的机遇. 但电极材料通常工作在非平衡态, 电极行为可能与热力学预测不一致, 尽管后期的电镜观察可以推断电极的反应机制, 但不能直接反映固有的动力学过程. 因此, 发展原位的原子级分辨的 STEM 有着重要意义. 此外, 还要考虑到含锂的电极材料很容易受到电子束损伤, 这可能使实验及其解释更加复杂化. 为获得高质量的球差电镜照片, 除了配备性能优良的仪器装

备、仔细制备样品外, 物理所谷林还采用了在原位和非原位 STEM 中最小化电子束, 增大采集速度, 使用低于敲击模式(Knock-On)辐射损伤的加速电压等一些有效的方案^[19]. 最后需要注意的是, 电镜局部的视场不能反映整个样品的结构变化信息, 需要与体积平均的技术如 XRD、XAS、EXAFS、NMR 等结合进行全面的阐释, 防止管中窥豹.

5 力曲线

力曲线(Force-curve, FC)方法是最新开发的一种可以用于研究薄膜材料表面多层结构膜力学性能及覆盖度的方法. Flake 小组^[34]采用硅纳米线表面修饰做锂离子负极材料. 首次利用原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)纳米压痕技术研究了 SEI 膜的力学性能, 得到了添加剂对表面刚性的影响. 后来由中科院纳米所陈立桅、卢威、张杰等发展了这个方法, 从力学性能和形貌结合的角度定量描述了 MnO 负极上不均匀的 SEI 膜的形成、杨氏模量空间分布、以及充放电深度对测量点杨氏模量的影响的信息^[35]. 物理所郑杰允等^[36]在纳米所开发的技术基础上, 通过自动扫描力曲线技术, 结合三维作图首次获得了硅负极表面的 SEI

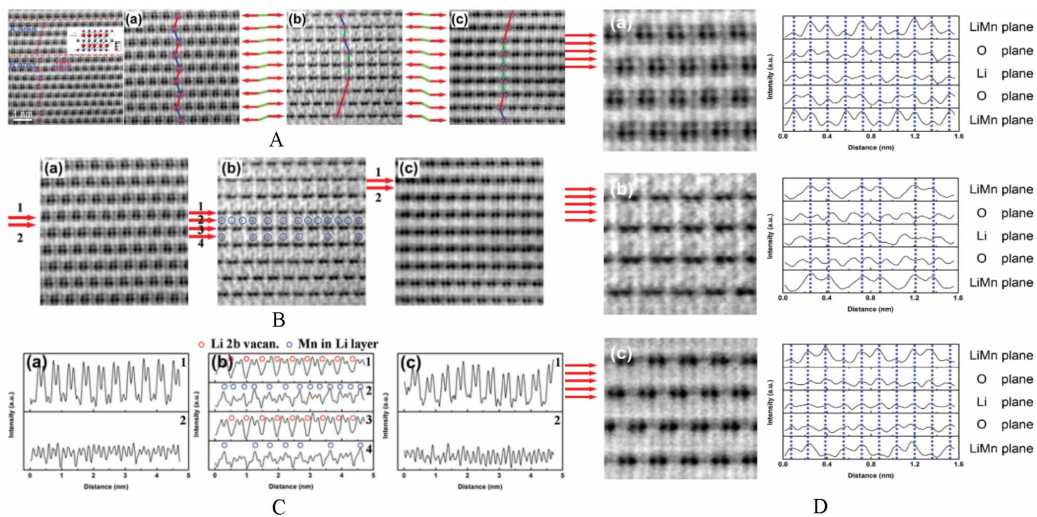


图 14 A. 800 °C 合成的 Li₂MnO₃ 线[110]方向的 ABF 电镜图(插图: Li₂MnO₃ 原子结构的说明); B. Li₂MnO₃ 初始态(a)、充电到 4.8 V(b)、放电到 2 V(c)的 ABF 电镜图; C. Li₂MnO₃ 电化学脱嵌锂后的图像和相应层反应锂离子衬度强弱变化的轮廓曲线; D. LiMn₂ 平面的轮廓线^[32]

Fig. 14 A. ABF electron micrograph of Li₂MnO₃ synthesized at 800 °C viewed along the [110] orientation (inset: illustration of the atomic configuration in a unit cell of Li₂MnO₃); B. ABF electron micrographs of: a) initial Li₂MnO₃; b) Li₂MnO₃ charged to 4.8 V; and, c) Li₂MnO₃ discharged to 2 V after being charged to 4.8 V; C. Pictures and corresponding line profile of changes of Li ions in Li₂MnO₃ after electrochemical lithiation and delithiation: a) pristine Li₂MnO₃; b) Li₂MnO₃ charged to 4.8 V; and, c) Li₂MnO₃ discharged to 2 V after being charged to 4.8 V; D. Line profiles of LiMn₂ plane, O plane, Li plane, O plane, and LiMn₂ plane in Li₂MnO₃ samples at three different states: a) pristine Li₂MnO₃; b) Li₂MnO₃ charged to 4.8 V; and, c) Li₂MnO₃ discharged to 2 V after being charged to 4.8 V^[32]

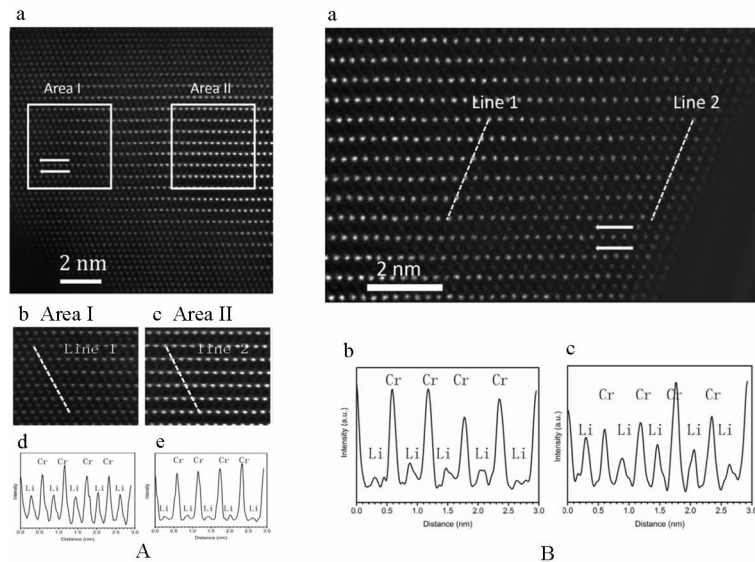


图 15 A. LiCrO_2 脱锂颗粒沿 $[110]$ 带轴方向完整原子级分辨的 HAADF-STEM 图; B. LiCrO_2 嵌锂颗粒沿 $[110]$ 带轴方向完整原子级分辨的 HAADF-STEM 图^[33]

Fig. 15 A. The full atomic resolution HAADF-STEM image for the delithiated particle viewed along the $[110]$ zone axis (a), selected areas (b, c) from the surface and the bulk, respectively; (d) and (e) are the average image intensity profiles of the regions designated by lines in (b) and (c), respectively; B. The HAADF-STEM image for the discharged state viewed along the $[110]$ zone axis. (b) and (c) are the average image intensity profiles of the regions designated by line 1 (bulk) and line 2 (surface), respectively^[33]

膜的非均相三维覆盖图以及不同杨氏模量 SEI 膜成分的空间分布(图 16), 并通过对不同添加剂中以及充放电过程中杨氏模量的数值变化, 来推测成膜添加剂对于 SEI 膜结构的影响. 还发现, 高温时杨氏模量小的有机物首先分解, SEI 厚度减薄. 目前, 有关力曲线这一方法研究锂电池界面问题正在不断探索与发展.

6 其它原位/非原位表征技术

热重-差示扫描量热-质谱联用(TG-DSC-MS)技术是一种同步分析有机体系的热反应及分解产物的有效方法. 物理所曾艳等利用该方法对不同充放电态的 Cr_2O_3 电极进行了分析^[37]. 发现完全嵌锂态的 Cr_2O_3 含有大量可热分解的有机或聚合物产物(8.9%, by mass). 充电至 3 V 后, 电极材料的重量损失减少到 1.5%(by mass), 与透射电镜结果一致. 通过实时同步跟踪 8 个不同荷质比的信号, 证实热分解时释放出的气体产物主要是 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、 CO_2 / $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 和含 CH_3 的挥发性物质. TG-DSC-MS 联用可以判断 SEI 膜中是否包含可热分解的有机成分, 通过比对参考化合物, 可以大致判断含有哪些物质. 此外, 针对不同电位下样品的 TG-DSC-MS 分析还可以了解在不同电位下产生

的有机类产物及其分解电位, 将热稳定性与电化学稳定性相互关联起来.

表面增强拉曼(Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)技术是一种可以用来分析负极表面 SEI 膜成分的方法^[38-39]. 通过组装 Li/Ag 、 Li/Al 两种电池体系对比研究了表面 SEI 的成分^[38], 其中 Ag 具有 Raman 增强特性, Al 没有 Raman 增强特性. 发现放电态的银电极在显微拉曼谱中能够观察到拉曼活性的 Li_2CO_3 的峰以及类似 SEI 成分的其他物质的峰, 而在放电态 Al 电极表面没有呈现出拉曼峰. 表明 Ag 电极增强了表面沉积数纳米的 SEI 层的拉曼活性. 由于 Ag 电极表面平整, 猜测可能导致拉曼散射增强的粗糙表面是由于 $\text{Li}-\text{Ag}$ 合金反应的岛状生长导致的. 这种方法的缺点是衬底参与电化学反应, 无法研究其它材料. 厦门大学田中群课题组正在发展的惰性纳米层修饰针尖增强 Raman 技术有望解决这一技术难题, 在锂电池界面化学组成研究中获得应用.

中子衍射(Neutron Diffraction, ND)可以用于表征材料结构. 原位中子衍射技术可以实时反映体相结构信息, 而电镜观察的只是其中一个特定的颗粒. 作者课题组郭现伟等与澳大利亚核科学

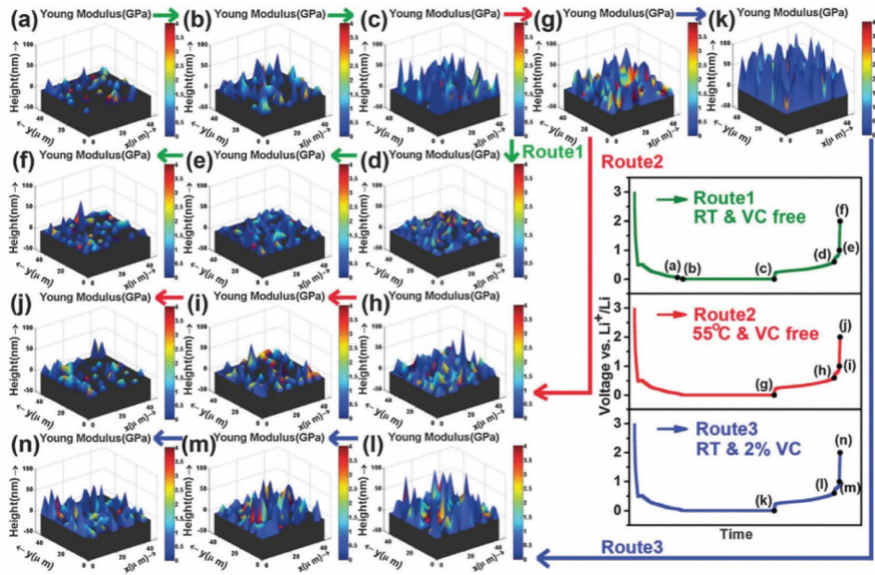


图 16 不同充放电 Si 薄膜表面 SEI 分布三维图 (a,b 分别为室温下未添加剂放电到 50 mV 和 5 mV; c 为未添加剂室温放电到 5 mV 并恒压 48 h; d~f 分别表示无添加剂室温充到 0.6 V, 1 V, 2 V 状态; g 表示 55 °C 放电到 5 mV, 恒压 48 h; h~j 分别表示无添加 55 °C 充电到 0.6 V, 1 V, 2 V; k 表示 2% VC 添加剂室温下放电到 5 mV 并恒压 48 h 后的样品; l~n 表示 2% VC 添加剂室温下分别充电到 0.6 V, 1 V, 2 V) 黑色表示不同状态的 Li/Si 合金, 彩色表示杨氏模量, 三维坐标表示薄膜实际空间大小^[36]

Fig. 16 Three-dimensional plots for samples 3 and 4 (a and b, discharged to 0.05 V, 0.005 V, RT, VC free; c, discharged to 0.005 V and kept at 0.005 V for 48 h, VC free, RT; d~f, charged to 0.6 V, 1 V, 2 V, RT, VC free; g, discharged to 0.005 V and kept at 0.005 V for 48 h, 55 °C, VC free; h~j, charged to 0.6 V, 1 V, 2 V, RT, VC free; k, discharged to 0.005 V and kept at 0.005 V for 48 h, RT, 2% VC, by mass; l~n, charged to 0.6 V, 1 V, 2 V, RT, 2% VC, by mass). Black substrates indicate Li-Si alloys at different states, *x* and *y* axes give the coordinates, and the *z* axis gives the thickness of SEI films. The color bar of 0~4 GPa shows Young's modulus for the SEI films^[36]

与技术组织布拉格研究所的 Sharma 等^[40]合作运用原位中子粉末衍射技术观察了 LiFePO₄ 材料放电到 0.75 V 过程中固溶现象及其与两相变化的转化过程. 发现在 LiFePO₄ 正极中体相晶格发生变化, 并且固溶体和两相反应同时出现, 且该两个反应机制都依赖于颗粒尺寸、脱嵌锂技术和测试倍率. 汪锐等^[42]利用中子衍射表征了合成的 Li₂MnO₃ 脱锂前后的样品, 化学脱锂后 *a*, *b* 方向的晶胞参数增大, 而 *c* 方向的晶胞参数减小. 此外, Mn 的热振动因子比 O 大, 这也说明材料中 Mn 比 O 更容易移动. 这些结果与 STEM 观察结果一致. 锂的中子散射界面较大, 可以精确获得结构占位的信息. 利用最大熵方法, 还可以获得在一定温度下锂原子在晶格中振动的投影, 间接判断锂在晶格中的扩散路径, 日本 Yamada 最先报道此工作, 并逐渐开始在锂电池的研究中获得应用^[41].

其它先进的原位/非原位表征技术还有二次离子质谱 (Second Ion Mass Spectroscopy, SIMS)、扫描透射 X-射线成像技术 (Scanning Transmission X

Ray Microscopy, STXM, 包括 maicor-CT 以及 nano-CT)、原位球差校正扫描透射电镜 (*in-situ* ABF-STEM) 等.

7 总 结

当今锂电池研究的特点是测量的空间尺度从原子尺度到宏观尺度, 从低维到三维, 时间尺度从离子在晶格中快到 10¹² ~ 10¹³ Hz 的跃迁到持续数十年的寿命衰减, 温度范围从 -100 °C 到超过百度, 化学组成检测到 10⁻⁹, 物性测量内容从运输特性到结构演化、电荷转移、介电、力学、热学、磁学、光学等特性. 提高单一测量方法的时间、空间、能量分辨率, 综合集成多种原位/非原位技术对电池材料与器件进行测量, 以期获得全面准确的构效关系, 从而指导新的材料与器件的设计, 正逐渐成为基础研究和应用技术开发的趋势, 也确实将锂电池的研究推进到前所未有的深度和广度. 而需要指出的是, 任何一种技术都有其特定的精度范围、针对的研究尺度以及测量成本. 研究人员需要仔细

清楚考虑,在完成基础电化学测量后,再考虑通过什么样的测试技术能最有效、最经济快速地帮助分析问题,对测量数据及其测量结果意义的解释说明也应实事求是,而最终能否解决问题需要创造性的思考。

参考文献(References):

- [1] Li W J (李文俊), Chu G (褚赓), Peng J Y (彭佳悦), et al. Fundamental scientific aspects of lithium batteries (XII)—Characterization techniques[J]. *Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术), 2014, 3(6): 642-667.
- [2] Thurston T R, Jisrawi N M, Mukerjee S, et al. Synchrotron X-ray diffraction studies of the structural properties of electrode materials in operating battery cells[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(2): 194-196.
- [3] Liu L J, Chen L Q, Huang X J, et al. Electrochemical and *in situ* synchrotron XRD studies on Al_2O_3 -coated LiCoO_2 cathode material[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(9): A1344-A1351.
- [4] Cho J, Kim Y J, Park B. Novel LiCoO_2 cathode material with Al_2O_3 coating for a Li ion cell[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(12): 3788-3791.
- [5] Nam K W, Wang X J, Yoon W S, et al. *In situ* X-ray absorption and diffraction studies of carbon coated $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$ cathode during first charge[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(4): 913-916.
- [6] Wang X J, Chen H Y, Yu X, et al. A new *in situ* synchrotron X-ray diffraction technique to study the chemical delithiation of LiFePO_4 [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(25): 7170-7172.
- [7] Wang L P, Li H, Huang X J, et al. A comparative study of Fd-3m and $\text{P4}_3\text{2}$ “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ” [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 193(1): 32-38.
- [8] Sun Y, Zhao L, Pan H L, et al. Direct atomic-scale confirmation of three-phase storage mechanism in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *Nature Communication*, 2013, 4: 1870.
- [9] Wang Y S, Yu X Q, Xu S Y, et al. A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries[J]. *Nature Communication*, 2013, 4: 2365.
- [10] Wu N, Lyu Y C, Xiao R J, et al. A highly reversible, low-strain Mg-ion insertion anode material for rechargeable Mg-ion batteries[J]. *NPG Asia Materials*, 2014, 6(8): e120.
- [11] Gibot P, Casas-Cabanas M, Laffont L, et al. Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li_xFePO_4 [J]. *Nature Material*, 2008, 7(9): 741-747.
- [12] Yu X Q, Wang Q, Zhou Y N, et al. High rate delithiation behaviour of LiFePO_4 studied by quick X-ray absorption spectroscopy[J]. *Chemical Communication*, 2012, 48(94): 11537-11539.
- [13] Yu X Q, Lyu Y C, Gu L, et al. Understanding the rate capability of high-energy-density Li-rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(5): 1300950.
- [14] Liu X S, Liu J, Qiao R M, et al. Phase transformation and lithiation effect on electronic structure of Li_xFePO_4 : An in-depth study by soft X-ray and simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (33): 13708-13715.
- [15] He Y, Yu X Q, Wang Y H, et al. Alumina-coated patterned amorphous silicon as the anode for a lithium-ion battery with high coulombic efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(42): 4938-4941.
- [16] Wang Y H, He Y, Xiao R J, et al. Investigation of crack patterns and cyclic performance of Ti-Si nanocomposite thin film anodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202: 236-245.
- [17] Li W J, Zheng H, Chu G, et al. Effect of electrochemical dissolution and deposition order on lithium dendrite formation: A top view investigation[J]. *Faraday Discussion*, 2014, 176: 109-124..
- [18] Zheng H, Xiao D D, Li X, et al. New insight in understanding oxygen reduction and evolution in solid-state lithium-oxygen batteries using an *in situ* environmental scanning electron microscope[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4245-4249.
- [19] Xiao D D (肖东东), Gu L (谷林). Atomic-scale structure of nearly-equilibrated electrode materials under lithiation/delithiation for lithium-ion batteries[J]. *Scientia Sinica Chimica*(中国科学 化学), 2014, 44(3): 295-308.
- [20] Lu X, Jian Z L, Fang Z, et al. Atomic-scale investigation on lithium storage mechanism in TiNb_2O_7 [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2638-2644.
- [21] Lu X, Zhao L, He X Q, et al. Lithium storage in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel: The full static picture from electron microscopy [J]. *Advance Material*, 2012, 24(24): 3233-3238.
- [22] Tang D C, Liu D T, Liu Y Y, et al. Investigation on the electrochemical activation process of $\text{Li}_{1.20}\text{Ni}_{0.32}\text{Co}_{0.004}\text{Mn}_{0.476}\text{O}_2$ [J]. *Progress in Natural Science-Materials International*, 2014, 24(4): 388-396.
- [23] Zhao L, Pan H L, Hu Y S, et al. Spinel lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) as novel anode material for room-temperature sodium-ion battery[J]. *Chinese Physics B*, 2012, 21(2): 028201.
- [24] Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite[J]. *Journal of Power Source*, 20001, 97/98: 503-507.
- [25] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nature Materials*, 2002, 1: 123-128.
- [26] Delacourt C, Poizot P, Tarascon J M, et al. The existence

- of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$ [J]. *Nature Materials*, 2005, 4: 254-260.
- [27] Delmas C, Maccario M, Croguennec L, et al. Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade model[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(8): 665-671.
- [28] Gu L, Zhu C B, Li H, et al. Direct observation of lithium staging in partially delithiated LiFePO_4 at atomic resolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(13): 4661-4663.
- [29] Suo L M, Han W Z, Lu X, et al. Highly ordered staging structural interface between LiFePO_4 and FePO_4 [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(16): 5363-5367.
- [30] Zhu C B, Gu L, Suo L M, et al. Size-dependent staging and phase transition in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(3): 312-318.
- [31] Lu X, Sun Y, Jian Z L, et al. New insight into the atomic structure of electrochemically delithiated $\text{O}_3\text{-Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(12): 6192-6197.
- [32] Wang R, He X Q, He L H, et al. Atomic structure of Li_2MnO_3 after partial delithiation and re-lithiation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(10): 1358-1367.
- [33] Lyu Y C, Ben L B, Sun Y, et al. Atomic insight into electrochemical inactivity of lithium chromate (LiCrO_2): Irreversible migration of chromium into lithium layers in surface regions[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 1218-1225.
- [34] Xu W L, Vegunta S S S, Flake J C. Surface-modified silicon nanowire anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(20): 8583-8589.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] Zeng Y, Li L F, Li H, et al. TG-MS analysis on thermal decomposable components in the SEI film on Cr_2O_3 powder anode in Li-ion batteries[J]. *Ionics*, 2008, 15(1): 91-96.
- [38] Li H, Mo Y J, Pei N, et al. Surface-enhanced Raman scattering study on passivating films of Ag electrodes in lithium batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(35): 8477-8480.
- [39] Li G F, Li H, Mo Y J, et al. Surface enhanced resonance Raman spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on silver electrode in lithium batteries[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 330(3/4): 249-254.
- [40] Sharma N, Guo X W, Du G D, et al. Direct evidence of concurrent solid-solution and two-phase reactions and the nonequilibrium structural evolution of LiFePO_4 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(18): 7867-7873.
- [41] Nishimura S I, Kobayashi G, Ohoyama K, et al. Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 [J]. *Nature Materials*, 2008, 7: 707-711.

Researches on *In-situ* and *Ex-situ* Characterization Techniques in Lithium Batteries

LI Wen-jun, ZHENG Jie-yun, GU Lin, LI Hong*

(*Institute of physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: Electrochemical performance of Lithium batteries is directly linked to interfacial transports, reactions and storing behaviors of electrons and ions at bulk-surface interfaces. It is extremely important to conduct evolution studies from atomic level to macro level in electron structures, crystal structures, microstructures and morphologies, chemical compositions and physical properties of battery materials at equilibrium and nonequilibrium in order to understand various structure-performance relations in lithium ion batteries. Advanced *in-situ* and *ex-situ* characterization techniques have been used widely to clarify scientific and technological problems in lithium batteries. This paper summarizes our efforts on battery researches using various experimental techniques, including *in situ* X-ray diffraction (*in-situ* XRD), *in situ* X-ray absorption spectroscopy (*in-situ* XAS), *quasi-situ/in situ* scanning electron microscopy imaging (*quasi/in-situ* SEM), high angle annular dark field/annular bright field-scanning transmission electron microscopy (HAADF/ABF-STEM), scanning force curve, neutron diffraction, thermogravimetric-differential scanning calorimetry-mass spectroscopy (TG-DSC-MS), surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), etc. Future research directions in advanced characterization techniques for lithium ion batteries are briefly discussed.

Key words: lithium batteries; *in-situ* characterization; *quasi/ex-situ* characterization