

2011-02-28

## Applications of Raman Spectroscopy Technique in Lithium Ion Batteries

Liang ZHAO

Yong-sheng HU

Hong LI

Zhao-xiang WANG

Hong-xing XU

Xue-jie HUANG

Li-quan CHEN

---

### Recommended Citation

Liang ZHAO, Yong-sheng HU, Hong LI, Zhao-xiang WANG, Hong-xing XU, Xue-jie HUANG, Li-quan CHEN. Applications of Raman Spectroscopy Technique in Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011, 17(1): Article 9.

DOI: 10.61558/2993-074X.2814

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss1/9>

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.

# 拉曼光谱在锂离子电池研究中的应用

赵亮, 胡勇胜\*, 李泓, 王兆翔, 徐红星, 黄学杰, 陈立泉

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

**摘要:** 综述拉曼光谱(Raman spectroscopy)在锂离子电池碳负极材料、尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  正极材料、聚合物和室温熔盐电解质以及电极/电解质界面膜研究中的应用, 分析了非原位拉曼测试手段与原位拉曼测试手段的优缺点, 展望了这一领域目前有待解决的问题和可能应用的新技术。

**关键词:** 拉曼光谱; 锂离子电池; 负极材料; 正极材料; 聚合物电解质; 室温熔盐电解质; 电极-电解质界面; 表面增强拉曼散射(SERS)

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

1928年印度科学家 Chandrasekhara Venkata Raman 发现了光的非弹性散射效应, 并于1930年获得诺贝尔奖. 这一发现揭示了光的量子本质. 拉曼(Raman)光谱能提供材料中振动、转动以及低频激发的非弹性散射的信息, 在材料的结构、取向、组成、缺陷、应力、声子、分子识别等研究中获得了广泛应用. 近年来, 随着傅里叶变换拉曼光谱、共聚焦拉曼光谱、共振拉曼光谱、表面增强拉曼光谱、相干反斯托克斯拉曼光谱、拉曼光谱成像技术、针尖增强拉曼光谱以及拉曼光谱与其它技术联用的快速发展, 其应用领域还在进一步拓宽. 锂离子电池以其高能量密度、高功率密度、低的自放电和高能量效率等特点, 已广泛用于各种便携式电子设备, 并有小批量应用于电动汽车、储能电池等. 锂离子电池的各项电化学性能, 如比容量、可逆性、循环稳定性、倍率性能等, 都与电极、电解质材料及电极-电解质界面在充放电过程中的结构与组成变化相关. 因此, 研究电极材料及其界面的结构与组成, 获得充放电过程结构与组成的变化信息, 对深入理解材料的储锂机制和储锂性质, 进一步设计与优化材料有着重要的指导意义. 拉曼光谱与其它表征技术一起, 如扫描电镜、透射电镜、扫描探针显微镜、X射线衍射、电子衍射、中子衍射、核磁共振、顺磁共振、热分析、红外光谱、X射线

光电子能谱、X射线吸收谱等, 在锂离子电池研究方面发挥着重要作用<sup>[1]</sup>. 本文简要介绍了有关拉曼光谱在锂离子电池研究中几个典型应用实例.

## 1 拉曼光谱对电极材料及电解质材料的表征

### 1.1 碳材料的拉曼光谱

石墨(R-3m, 空间群 166号)是目前商品锂离子电池采用的负极材料, 具有较高的比容量(290~350 mAh/g)、良好的循环稳定性(500~1000次)及高的初始充放电效率(90%~93%). 石墨的拉曼光谱于1000~2000  $\text{cm}^{-1}$ 之间出现两个拉曼峰, 即位于1582  $\text{cm}^{-1}$ 处的  $E_{2g}$  模式(G-band)和位于1330  $\text{cm}^{-1}$ 处的  $A_{1g}$  模式(D-band). G带来源于  $\text{sp}_2$  碳原子键的伸缩振动, 是石墨的特征峰. D带来源于碳环的呼吸振动, 与石墨片边缘的晶格对称性破缺、缺陷、晶型的不完整性、石墨片层间堆垛的无序化有关. 完全理想的高定向裂解石墨是没有D带的. G带与D带的相对峰强(卷积)反映了石墨片的横向尺度  $L_a$  的大小<sup>[2]</sup>. 中间相微碳球(MCMB)是一种球形结构的石墨类碳材料, 直径在5~20  $\mu\text{m}$ 之间, 具有小的比表面积和高的振实密度, 从而可减小充放电过程发生在电极表面的副反应. 与天然石墨相比, MCMB的球形片层结

收稿日期:2010-09-21, 修订日期:2010-11-05 \* 通讯作者, Tel:(86-10)82649808, E-mail:yshu@aphy. iphy. ac. cn

国家高技术研究发展计划(863计划)(2009AA033101)、国家自然科学基金(50972164)项目、中国科学院重要性研究项目(KJXC2-YW-W26)资助和“百人计划”支持

构使锂离子可以从颗粒的各个方向嵌入和脱出。MCMB 是一种软碳,其石墨化程度及电化学性能与热处理温度有很大关系<sup>[3]</sup>。图 1 是不同热处理温度下 MCMB 的拉曼光谱。与天然石墨的拉曼光谱相似,都在  $1580\text{ cm}^{-1}$  和  $1360\text{ cm}^{-1}$  处有两个峰。低温处理的 MCMB 的拉曼峰较宽,这说明该样品主要是无定形碳,随着热处理温度的升高,石墨的特征峰变锐,且 D 带与 G 带的相对强度变小,说明高温热处理使石墨晶粒长大,内部缺陷减少,石墨化程度变高<sup>[4]</sup>。

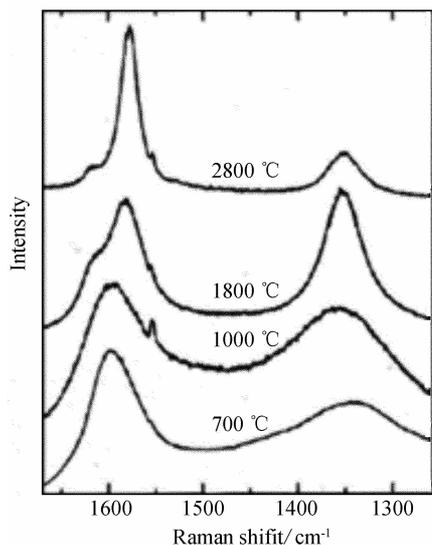


图 1 经不同温度热处理的 MCMB 的拉曼光谱<sup>[4]</sup>

Fig. 1 Raman spectra of the MCMBs heat-treated at different temperatures (reprinted with permission from ref 4, copyright 1996 The Electrochemical Society)

## 1.2 尖晶石 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的拉曼光谱

锂离子电池正极材料尖晶石结构  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Fd-3m, 空间群 225 号) 具有高的电压平台 ( $3.9 \sim 4.1\text{ V vs. Li/Li}^+$ )、较大的比容量 ( $95 \sim 120\text{ mAh/g}$ )、良好的倍率特性和安全性能以及价格便宜、环境友好等优点。它有 5 个拉曼活性的振动模式,分别为  $625\text{ cm}^{-1}$  处的  $A_{1g}$  模式,  $426 \sim 432\text{ cm}^{-1}$  处的  $E_g$  模式和  $365 \sim 380\text{ cm}^{-1}$ 、 $480 \sim 485\text{ cm}^{-1}$ 、 $580 \sim 590\text{ cm}^{-1}$  的  $F_g$  模式。其中,  $A_{1g}$  模式对应  $[\text{MnO}_6]$  八面体中 Mn—O 键的对称振动。但因  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中的两个 Mn 原子可能出现不同的价态,故其对应的拉曼峰指认也存在不同的解释。Julien 等认为  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的  $A_{1g}$  模式振动峰的峰形较宽,应存在两种类型的 Mn—O 键,一是各向同性的  $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$  八

面体,另一是局域扭曲的  $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$  八面体。出现在  $580\text{ cm}^{-1}$  处的肩峰主要起源于  $\text{Mn}^{4+}$ —O 的振动,其强度反映了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  晶体中  $\text{Mn}^{4+}$  的相对含量<sup>[5]</sup>。Hwang 等则提出  $580\text{ cm}^{-1}$  和  $625\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰都属于  $A_{1g}$  振动模式,分别对应于  $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$  八面体和  $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$  八面体<sup>[6]</sup>。

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中  $\text{Mn}^{4+}$  的溶解会造成电池容量的衰减,目前解决这一问题的主要手段是以  $\text{Mn}^{3+}$  离子取代<sup>[7-8]</sup>。取代形成的  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $M = \text{Ni, Co}$  等) 被认为是最有前景的锂离子电池高电压正极材料,循环性能也同时得到了很大改善。由于  $A_{1g}$  振动模式反映的是  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  中  $[\text{Mn}(M)\text{O}_6]$  八面体 M—O 键的振动,因此不同元素的取代及不同的取代量对  $A_{1g}$  峰频移的影响都将不同。以 Ni 取代为例,即如图 2a ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  的拉曼光谱) 所示,当  $x = 0.2$  时,  $A_{1g}$  峰波数最高,据此推断,在  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  中,  $[\text{Mn}(\text{Ni})\text{O}_6]$  八面体最为稳定<sup>[9]</sup>。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  是目前研究较多的一种高电压材料。Amdouni 等<sup>[10]</sup> 的研究表明,用两种方法合成的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  具有不同的空间结构:一是 Fd-3m 空间群,对应于  $\text{Ni}^{2+}$  随机取代  $\text{Mn}^{3+}$  离子的位置;另一是  $P4_332$  空间群,对应于  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  离子的有序排列。由于这两种结构的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  晶胞参数非常接近,且 Ni 与 Mn 二者的 X 射线散射因子接近,所以从 XRD 不能有效区分它们的结构。然而由于有序排列导致的对称性降低,使得拉曼光谱表现出更多、更锐的峰(见图 2b),从而成为区分这两种结构的有力证据。

表 1 列出部分电极材料的主要拉曼峰及其振动模式,供参考。

## 1.3 拉曼光谱对电解质各组分间相互作用的研究

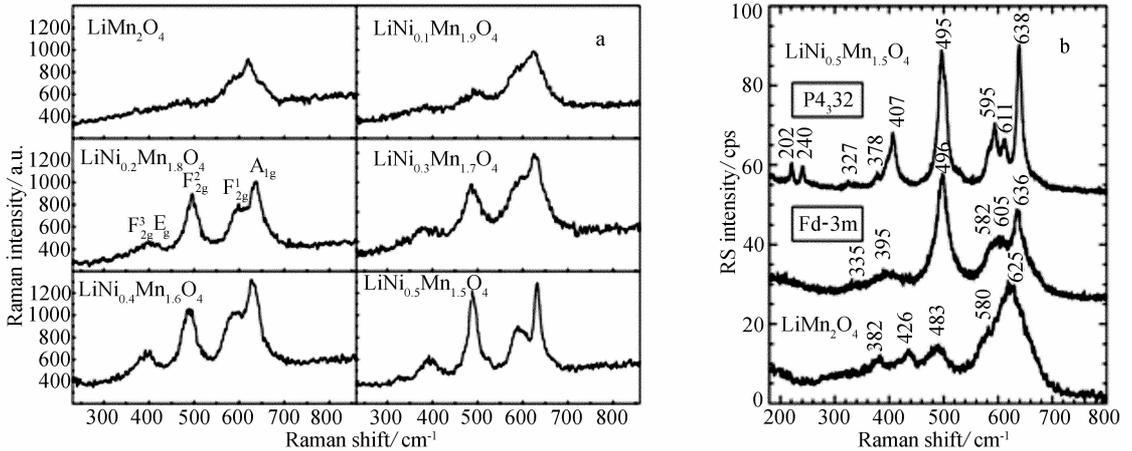
拉曼光谱作为分子的指纹谱,与 FTIR 一起,成为分析研究电解质的有力工具。除了用于识别组成,还被广泛用于研究电解质各组分之间的相互作用。本实验室王兆翔博士利用拉曼光谱等谱学手段,系统研究了聚合物电解质中锂盐 ( $\text{LiClO}_4$ )—增塑剂 (EC、PC、DMSO、DMF 等)—聚合物 (PAN) 之间的相互作用<sup>[16-21]</sup>。

在  $\text{LiClO}_4/\text{EC}$  体系拉曼光谱中,溶剂 EC  $713\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰于其高频侧出现肩峰,且其强度随着  $\text{LiClO}_4$  浓度的增加而增加<sup>[16]</sup>。与 EC

表 1 某些锂离子电池电极材料的主要拉曼光谱峰及其振动模式归属

Tab. 1 Wavenumbers of Raman-active modes of some important cathode and anode materials of the lithium ion battery

| Materials   | Assignments of main Raman bands/cm <sup>-1</sup> |  |                       |  |  |
|---|--|--|-----------------------|--|--|
| Graphite <sup>[2]</sup>   | 1580(E <sub>2g2</sub> )                          | 1330(A <sub>1g</sub> )                 |                       |  |  |
| Hard carbon <sup>[26]</sup>                                     | 1590(E <sub>2g2</sub> )                          | 1355(A <sub>1g</sub> )                 |                       |  |  |
| LiCoO <sub>2</sub> <sup>[11]</sup>                              | 595(A <sub>1g</sub> )                            | 485(E <sub>g</sub> )                   |                       |  |  |
| LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>[5]</sup>                 | 625(A <sub>1g</sub> )                            | 580(F <sub>2g</sub> )                  | 483(F <sub>2g</sub> ) | 426(E <sub>g</sub> )                   | 382(F <sub>2g</sub> )                  |
| LiFePO <sub>4</sub> <sup>[30]</sup>                             | 1071   | 999                                    | 953                   | 292                                    | 226                                    |
| Si <sup>[12]</sup>  | 520(crystalline)                                 |  | 480(amorphous)        |  |  |
| Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> <sup>[13]</sup> | 671(A <sub>1g</sub> )                            | 430(E <sub>g</sub> )                   | 347(F <sub>2g</sub> ) | 271(F <sub>2g</sub> )                  | 232(F <sub>2g</sub> )                  |
| TiO <sub>2</sub> (anatase) <sup>[14]</sup>                      | 639(E <sub>g</sub> )                             | 518(A <sub>1g</sub> ,B <sub>1g</sub> ) | 398(B <sub>1g</sub> ) | 198(E <sub>g</sub> )                   | 144(E <sub>g</sub> )                   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>[15]</sup>                   | 994(A <sub>g</sub> )                             | 700(B <sub>1g</sub> ,B <sub>3g</sub> ) | 526(A <sub>g</sub> )  | 282(B <sub>1g</sub> ,B <sub>3g</sub> ) | 144(B <sub>1g</sub> ,B <sub>3g</sub> ) |

图 2 不同 Ni 取代量的  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  的 (a)<sup>[9]</sup> 及 Fd-3m、P4<sub>32</sub> 空间群结构的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 (b)<sup>[10]</sup> 拉曼光谱Fig. 2 Raman spectra of the  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (a) and the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  powders (Fd-3m and P4<sub>32</sub>) compared with that of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b) reprinted with permission from ref 9, copyright 2006 Elsevier (a), reprinted with permission from ref 10, copyright 2007 Elsevier (b)

的 C=O 基团对应的  $893\text{ cm}^{-1}$  峰也发生同样的变化,这说明  $\text{Li}^+$  与该基团中的氧原子发生缔合<sup>[17]</sup>. 据  $713\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰的相对强度分析计算得出,随着溶液浓度的增加,溶液中生成了缔合体  $[\text{Li}^+ \text{-溶剂} \text{-ClO}_4^-]$  和  $\{\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-\}_n$ ,使得电解液中自由离子的浓度和活度下降. 另外,锂盐与聚合物之间也存在相互作用,如 EC/ $\text{LiClO}_4$ /PAN 体系,其 PAN 的 C≡N 基团振动模( $2000\text{ cm}^{-1}$ )于高频侧出现肩峰,可归因于  $\text{Li}^+$  与 PAN 中 C≡N 基团的 N 原子相互作用形成缔合物,导致该峰发生分

裂<sup>[18]</sup>. 当增塑剂为 PC 时,也有类似现象<sup>[19]</sup>,但对 DMSO 与 DMF 增塑剂,却观察不到此现象<sup>[20]</sup>,说明增塑剂和聚合物对  $\text{Li}^+$  离子的结合存在竞争.

图 3 示出 PC/ $\text{LiClO}_4$ /PAN 体系去除增塑剂前后 PAN 之 C≡N 基团拉曼峰随锂盐浓度的变化. 如图,去除 PC 之前(a),仅当锂盐浓度很高时才会出现 PAN 的  $2240\text{ cm}^{-1}$  处峰的劈裂;去除 PC 后(b),在很低的锂盐浓度下就可观察到这个现象<sup>[19]</sup>. 说明增塑剂的加入能够解离  $\text{Li}^+$  与 PAN 的缔合,使电解质中自由离子的浓度和活度增加. 但

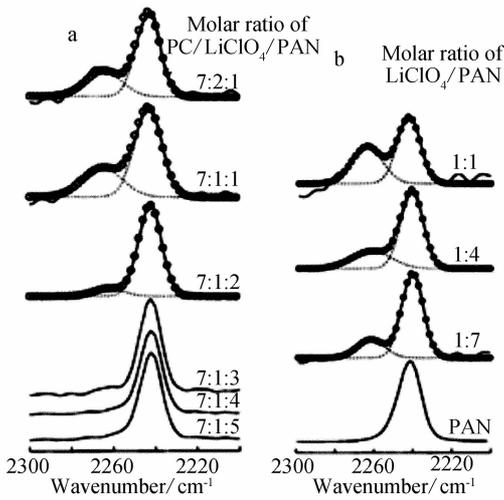


图 3 PC/LiClO<sub>4</sub>/PAN 体系去除增塑剂 PC 前(a)后(b) C≡N 键伸缩振动的拉曼光谱<sup>[19]</sup>

Fig. 3 Raman spectra of the C≡N stretching mode of PAN in PC/LiClO<sub>4</sub>/PAN (a) and in plasticizer-free LiClO<sub>4</sub>/PAN (b) reprinted with permission from ref 19, copyright 1997 The Electrochemical Society

增塑剂与锂盐也同时存在相互作用,若增塑剂对 Li<sup>+</sup> 的竞争力太强,将导致产生 [Li<sup>+</sup>-溶剂-CIO<sub>4</sub><sup>-</sup>] 形式的缔合体,降低自由离子的浓度. 只有 PAN、锂盐、增塑剂三者以合适的比例混合,才能得到具有较高离子电导率的聚合物电解质.

室温熔盐是室温下呈液态的离子化合物,某些室温熔盐具有很高的电导率、较宽的电化学窗口、不易燃、不挥发,使其可能成为绿色、安全的锂离子电池电解质材料. 本实验室胡勇胜博士利用

拉曼光谱并结合量子化学计算,研究了室温熔盐中阴离子、阳离子、溶剂之间的相互作用,解释了相关形成机制<sup>[22-24]</sup>.

对 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/乙酰胺体系,由于乙酰胺 (CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>) 中的羰基氧 C=O 同 Li<sup>+</sup> 离子存在强的配位作用,导致锂盐 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 解离,形成了很大的配位阳离子,同时破坏了乙酰胺分子间的氢键作用. 而 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 阴离子的 SO<sub>3</sub> 基团和乙酰胺的 NH<sub>2</sub> 基团则是通过氢键发生作用的,此处这两个大阴、阳离子之间的库仑作用很弱. 其阳离子-溶剂、阴离子-溶剂和阳离子-阴离子之间的相互作用使得该熔盐在室温下以液体的形式存在,也正是这些相互作用使得该熔盐中形成了各式各样的离子结构,如积聚离子、离子对和“自由”离子等. 就 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 阴离子而言,根据 SO<sub>3</sub> 对称伸缩振动和 CF<sub>3</sub> 变形振动峰位的变化即可推断体系中存在的各种离子结构,诸如不与 Li<sup>+</sup> 离子直接作用的“自由”阴离子(完全解离的离子或被溶剂分开的离子对)、接触离子对和积聚离子等. 图 4 是不同配比的 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 与乙酰胺体系 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 的 SO<sub>3</sub> 对称伸缩振动拉曼光谱(a)及其各类离子结构的相对含量随锂盐浓度的变化(b). 可以看到,该谱带随锂盐浓度改变而发生明显变化,增加锂盐浓度时,主峰明显向高波数方向移动. 经计算得出 3 个峰分别位于 1032 cm<sup>-1</sup>、1040 cm<sup>-1</sup>、1050 cm<sup>-1</sup> 处,依次对应于该体系的自由阴离子、接触离子对和积聚离子. 对比各拉曼峰的相对强度,即可确定各类离子结构的相对含量随锂盐浓度的变化.

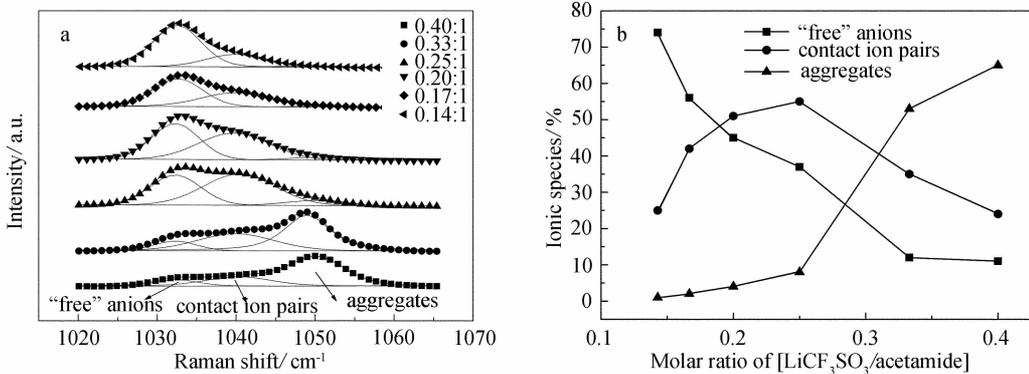


图 4 不同配比的 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-乙酰胺体系 SO<sub>3</sub> 基团对称伸缩振动的拉曼光谱(a)及其各类离子结构的相对含量随锂盐浓度变化(b)

Fig. 4 Raman spectra of the SO<sub>3</sub> symmetric stretching band (a) and the relative amount of different ionic species (b) in LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>: acetamide complex with different molar ratios

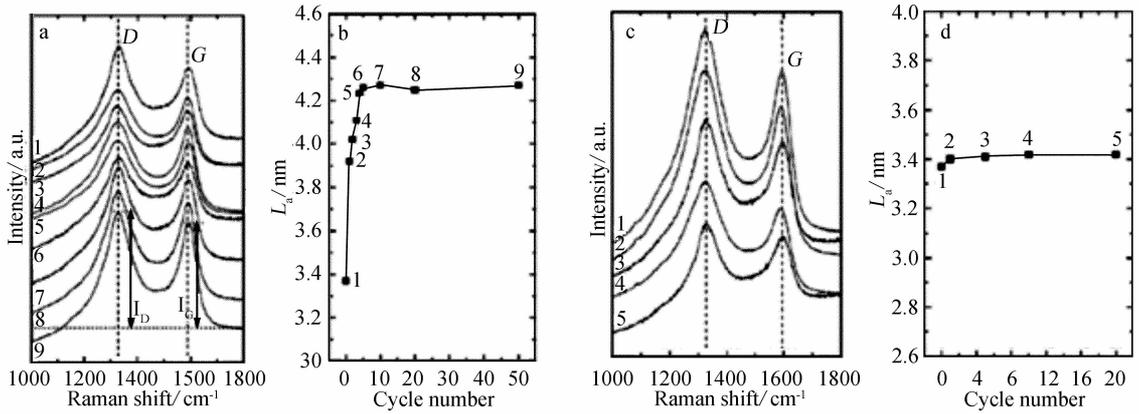


图5 含H量较高的硬碳球(a,b)及经过1000℃热处理的硬碳球(c,d)<sup>[27]</sup>于不同周次充放电后的拉曼光谱及其对应的 $L_a$ 值变化

Fig.5 Raman spectra of the hard carbon spheres with high H content (a,b) and the hard carbon spheres heat-treated at 1000 °C (c,d) after different cycles and its calculated  $L_a$  values reprinted with permission from ref 27, copyright 2007 Elsevier

从以上电解质的实例即可看出,拉曼光谱可用于半定量地分析电解质溶液中离子的缔合程度或解离程度以及各组分之间的相互作用,这对于理解电解质体系离子电导率随组成的变化,有着重要的指导意义。

## 2 电极材料脱/嵌锂过程及电极-电解质界面的非原位拉曼光谱

拉曼光谱对锂离子电池研究的另一重要应用,就是研究电极材料脱/嵌锂过程中的结构变化以及电极-电解质界面膜成分和演化,这将有助于揭示锂离子电池在充放电过程中的电极反应.分别举例介绍如下:

### 2.1 硬碳球充放电过程的非原位拉曼光谱

硬碳材料具有较好的倍率性能、优异的循环性能以及斜坡式的充放电曲线等特点,在动力型锂离子电池方面引起人们的重视.本实验室王庆博士利用水热法制备了一种纳米孔球形硬碳材料,表现出良好的储锂性能<sup>[25-26]</sup>.一般认为,硬碳材料优异的循环性能即在于循环过程中微结构不发生变化,但缺乏直接的证据.硬碳球经1000℃热处理后,即可得到H含量较低的样品.胡进博士利用拉曼光谱等研究了热处理前后硬碳球在循环中微结构的变化<sup>[27]</sup>.类似于软碳材料,硬碳球在1590 cm<sup>-1</sup>和1355 cm<sup>-1</sup>左右有两个拉曼峰,分别为G带和D带.其石墨层的平均宽度 $L_a$ 可由G峰与D峰强度比得到.图5分别给出了含H量高

的硬碳球和1000℃热处理过的硬碳球经过不同次数充放电循环后的拉曼光谱及其对应的 $L_a$ 值变化.对含H量高的硬碳球, $L_a$ 值在前5周循环中增加较快,随后趋于稳定,这说明硬碳球乱层结构的有序化程度(即石墨化程度)随着循环周数的增加而提高.而含H量低的硬碳球,循环过程对 $L_a$ 值并没有影响.结合两种硬碳球的电化学性能,分析认为,放电过程中H原子与Li结合成LiH, LiH在充电中发生分解,而H不能再与C结合.这样,位置相邻的并且取向相同的石墨片层边缘失去H的—C—C—悬键就有可能发生结合,形成一个较大的石墨片层,在一定程度上增加了硬碳球的石墨化程度<sup>[27]</sup>.

### 2.2 LiFePO<sub>4</sub> 化学脱锂过程的拉曼光谱

LiFePO<sub>4</sub> 以其良好的循环稳定性、低廉的成本、较高的比容量(170 mAh/g),有望成为锂离子电池动力电池的正极材料. LiFePO<sub>4</sub> 是橄榄石结构,具有一维离子通道.一般认为 LiFePO<sub>4</sub> 脱/嵌锂过程是 LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> 之间转变的两相反应过程,但 Gibot 等从原位 XRD 电化学测试发现,纳米尺度的 LiFePO<sub>4</sub> 表现出单相反应的电化学行为<sup>[28]</sup>. LiFePO<sub>4</sub> 的拉曼峰可以分为内振动模式和外振动模式两类<sup>[29]</sup>. 内振动指的是 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 阴离子内部键的振动,处在 900 ~ 1100 cm<sup>-1</sup> 之间的 3 个峰即为 P—O 键的振动,外振动(即晶格振动)出现在 400 cm<sup>-1</sup> 以下的低频区,主要由 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与 Fe<sup>2+</sup> 之间的振动引

起. 由于未经碳包覆的  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能很差, 而碳包覆层又会遮挡住  $\text{LiFePO}_4$  大部分的拉曼信号, 所以至今还没有关于  $\text{LiFePO}_4$  电化学脱锂的非原位和原位拉曼光谱研究的报道. Burba 等利用拉曼光谱结合 FTIR 研究了  $\text{LiFePO}_4$  化学脱锂后的结构变化<sup>[30]</sup>. 在  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  脱锂的过程中, 其拉曼峰不是由  $\text{LiFePO}_4$  到  $\text{FePO}_4$  的渐变, 而是呈现  $\text{LiFePO}_4$  与  $\text{FePO}_4$  的共存, 可能是  $\text{LiFePO}_4$  的电化学脱锂是一个两相反应的过程. 而且  $\text{FePO}_4$  与  $\text{LiFePO}_4$  的相对峰强并不随脱锂量的增多而逐渐增大, 在嵌锂的初级阶段, 出现  $\text{FePO}_4$  的峰, 在  $x = 0.38$  以后, 为  $\text{FePO}_4$  的拉曼峰主导, 峰型无明显变化. 由此可知, 脱锂过程是由  $\text{LiFePO}_4$  颗粒表面向内推进的, 拉曼光谱的探测深度有限. 当颗粒表层的  $\text{FePO}_4$  达到一定厚度后, 就观察不到  $\text{LiFePO}_4$  核的拉曼光谱信号.

### 2.3 Li-Ag 合金表面的 SEI 分析

锂离子电池负极材料当放电至 1.0 V 以下时, 电解液会在电极表面发生还原分解, 在电极-电解质界面形成固体电解质中间相 (Solid Electrolyte Interphase), 即 SEI 膜. SEI 膜的属性对锂离子电池的性能有很大的影响, 有关它的成分已有很多研究<sup>[31-34]</sup>. 由于 SEI 膜一般只有几个纳米厚度, 利用拉曼光谱通常难以观测到该膜成分的信号. 自上世纪 70 年代, 发现其表面增强拉曼散射 (SERS) 已广泛用于微量物质的检测<sup>[35-37]</sup>. 本实验室李泓博士在放电态的 Ag 电极表面观察到 SEI 膜的增强拉曼信号<sup>[38-39]</sup>. 嵌锂后的 Ag 电极表面变得粗糙, 本身形成了良好的 SERS 基底. 以金属锂为对电极, 分别放电到 0.8 V, 0.4 V 和 0 V 都观察到电极表面的一系列拉曼峰, 其中  $715\text{ cm}^{-1}$ ,  $744\text{ cm}^{-1}$ ,  $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$  的峰为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  分子的振动峰, 而  $1009\text{ cm}^{-1}$ ,  $1146\text{ cm}^{-1}$  和  $1380\text{ cm}^{-1}$  的峰可能是由 SEI 膜的另一主要成分  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  引起.

目前, SERS 测试的基底多为 Au, Ag 等贵金属, 限制了 SERS 在 SEI 研究中的应用. 现今有报道以过渡金属及其合金、过渡金属氧化物作为 SERS 基底<sup>[36,40]</sup>. 还有利用铺撒一层“纳米壳层粒子”, 就可在各种物质的表面产生拉曼增强<sup>[41]</sup>. 这意味着, 可以借助 SERS 手段在更多的电极表面研究 SEI 膜的成分和变化. 此外, 将拉曼光谱与扫描隧道显微镜 (STM) 联用, 即针尖增强拉曼光谱

(TERS) 技术, 可以有选择性地对局域拉曼信号增强<sup>[42]</sup>. 将扫描近场光学显微镜 (SNOM) 与光谱仪联用, 可以获得近场信号的光谱信息. 这些新的实验技术, 都有望在电极-电解质界面的研究中发挥作用.

## 3 电极材料充放电过程的原位拉曼光谱

电极材料的非原位拉曼光谱测试, 一般是应用控制电池电压或容量的方法, 使电池停留在某个脱/嵌锂态, 然后取出极片, 清洗, 在非原位 Raman 池中测试. 由于极片质量的误差, 以及电池极化化的差别, 造成充放电状态存在一定的不准确性, 但以同一电极的相对变化做比较仍然是有意义的. 另一方面由于电极片上反应的不均匀性, 控制的电压无非是电极片上各颗粒脱/嵌锂状态的动态平均. 而由显微 Raman 获得的则可能是局部变化的信息, 这些在实验中均需注意. 原位 XRD 的一些研究已经注意到, 电极的平衡态与非平衡态的相变可能存在一定的差异. 原位拉曼光谱可在电池充放电过程中同步地采集电极材料的拉曼谱, 从而获得结构与组成变化的信息<sup>[11,43-52]</sup>. 比之原位 XRD 技术, 原位 Raman 更容易实现, 只需设计带有石英窗的电化学池便可完成测试.

### 3.1 石墨充放电过程的原位拉曼光谱

石墨是原位拉曼光谱研究比较多的一种电极材料<sup>[48-50]</sup>. 在  $\text{LiClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$  电解液体系中, SFG6 石墨放电至 0.2 V 时, 其 G 带略向高频侧偏移. 随着  $\text{Li}^+$  的进一步嵌入, G 带分裂成两个峰: 位于  $1578\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{E}_{2g2}(\text{i})$  振动模式, 乃由未与嵌入层相邻的石墨层碳原子的振动引起, 而位于  $1602\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{E}_{2g2}(\text{b})$  振动模式, 则由与嵌入层相邻的石墨层碳原子振动引起. 同时, 随着 Li 的嵌入, D 带逐渐消失. Hardwick L. J. 认为这是由于 Li 的嵌入导致与 D 带相关的碳环呼吸模的相干性消失<sup>[50]</sup>. 充电过程中, 对应的拉曼谱峰变化可逆, 证明了石墨材料良好的可逆性. SFG44 石墨在同一电解液体系中, 会发生  $\text{Li}^+$ -PC 的共嵌入, 放电平台约在 0.8 V. 放电过程中, G 带的位置没有变化, 放电至锂离子的嵌入平台 (0.8 V) 后, 出现  $1597\text{ cm}^{-1}$  的肩峰, 其强度随着放电进行明显增大, 远强于石墨的 G 带峰. 这个肩峰不同于非共嵌入时出现的  $\text{E}_{2g2}(\text{b})$  峰, 是由处在  $\text{Li}^+$ -溶剂分子共嵌入的石墨层中碳

原子的振动引起,称为 E-band(即石墨层的剥落). 而实验表明,SFG6 和 SFG44 石墨在  $\text{LiClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$  体系中,放电过程都没有 E 带的出现,表现为  $\text{Li}^+$  的嵌入<sup>[50]</sup>. 由此可知, $\text{Li}^+$ -溶剂分子的共嵌入是否发生,既与电解液溶剂的选择有关,也与石墨本身的类型有关.

### 3.2 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的原位拉曼光谱

过渡金属取代的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  是重要的高电压材料,但由于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在其脱锂过程中晶格参数变化很小,且 Li 原子对 X 射线散射小,以及取代离子与 Mn 离子半径接近,这些因素造成 XRD 在研究尖晶石及其过渡金属取代物充放电过程的结构变化时存在一定困难. 利用拉曼光谱可以给出锂离子和过渡金属离子在充放电过程中局部环境的变化信息,这里分别以 Ni、Co 掺杂的  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  为例作简要说明.

图 7 为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  原位拉曼光谱的测试结果<sup>[51]</sup>. 如图(b,c),初始样品  $500\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应于  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}$  键的振动<sup>[53-54]</sup>,充电到  $4.68\text{ V}$  之后,该峰移动到  $488\text{ cm}^{-1}$  处,Delichere 等<sup>[53]</sup>和 Cordba-Torresi 等<sup>[54]</sup>认为这与  $\text{Ni}^{3+}-\text{O}$  键的振动相对应,之后继续充电,  $488\text{ cm}^{-1}$  处的峰消失,出现逐渐增强的  $540\text{ cm}^{-1}$  峰,可指认为  $\text{Ni}^{4+}-\text{O}$  键的振动

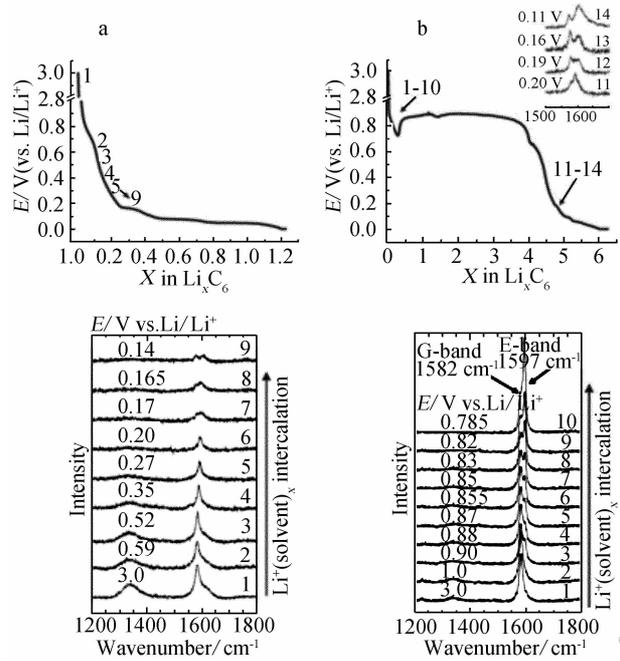


图 6 SFG6 石墨(a)和 SFG44 石墨(b)的首周放电曲线及放电过程原位拉曼光谱(1 mol/L  $\text{LiClO}_4$ -EC-PC 电解液)<sup>[50]</sup>

Fig. 6 First lithiation curve and its in-situ Raman spectra series of the SFG6 graphite (a) and the SFG44 graphite (b) in  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4$ -EC-PC solution reprinted with permission from ref 50, copyright 2007 Elsevier

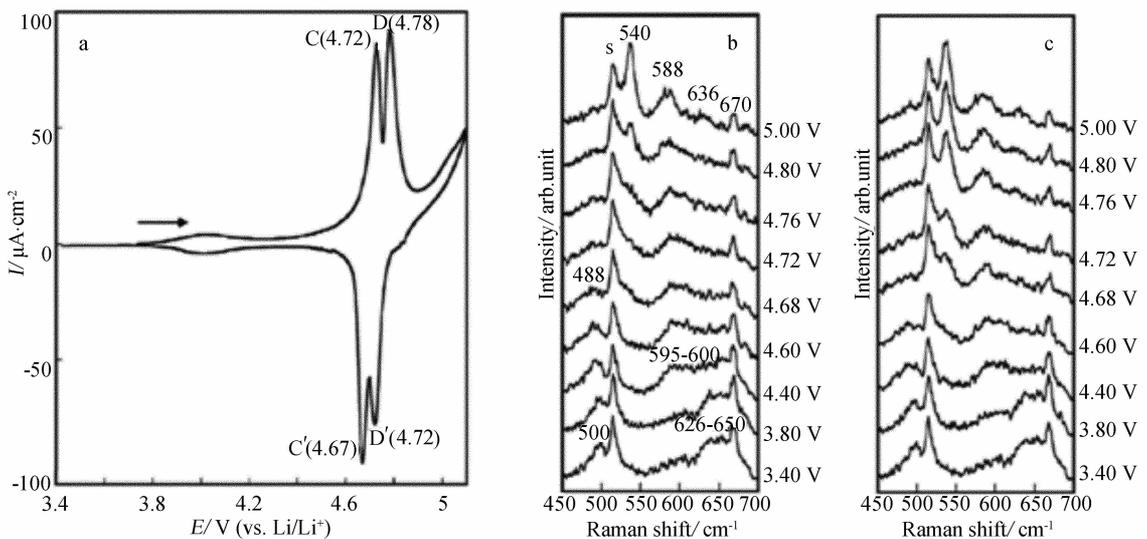


图 7  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  薄膜的循环伏安曲线(a)及其正向(b)与反向(c)扫描过程的原位拉曼光谱( $647.1\text{ nm}$  激光激发)<sup>[51]</sup>

Fig. 7 Cyclic voltammograms of the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  thin films in  $1\text{ mol/L}$   $\text{LiBF}_4$ -EC-DMC (a) and its in-situ Raman spectra ( $647.1\text{ nm}$  laser excitation) for potential scanning from  $3.40\text{ V}$  to  $5.00\text{ V}$  (b) and from  $5.00\text{ V}$  to  $3.40\text{ V}$  (c) reprinted with permission from ref 51, copyright 2002 The Royal Society of Chemistry

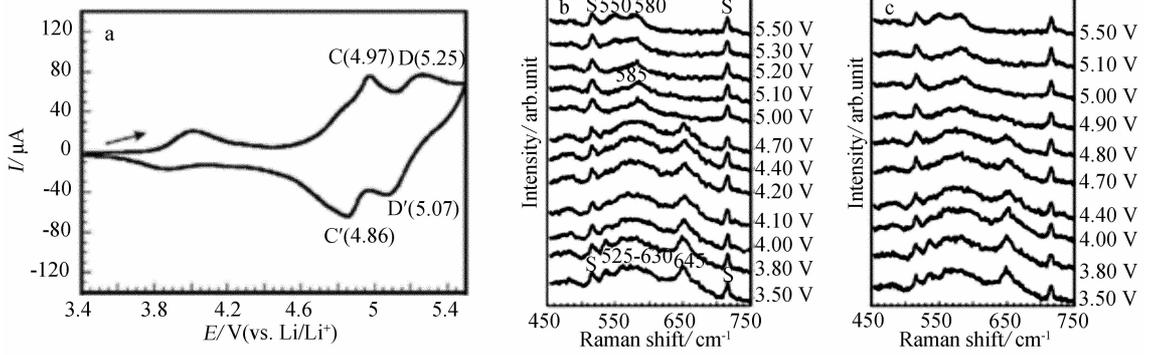


图 8  $\text{LiCoMnO}_4$  的循环伏安曲线(a)及其正向(b)与反向(c)扫描过程的原位拉曼光谱(647.1 nm 激光激发)<sup>[52]</sup>

Fig.8 Cyclic voltammogram of the  $\text{LiCoMnO}_4$  thin films in  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiBF}_4\text{-EC-DMC}$  and its in-situ Raman spectra (647.1 nm laser excitation) for potential scanning from 3.50 V to 5.50 V (b) and from 5.50 V to 3.50 V (c) reprinted with permission from ref 52, copyright 2004 Elsevier

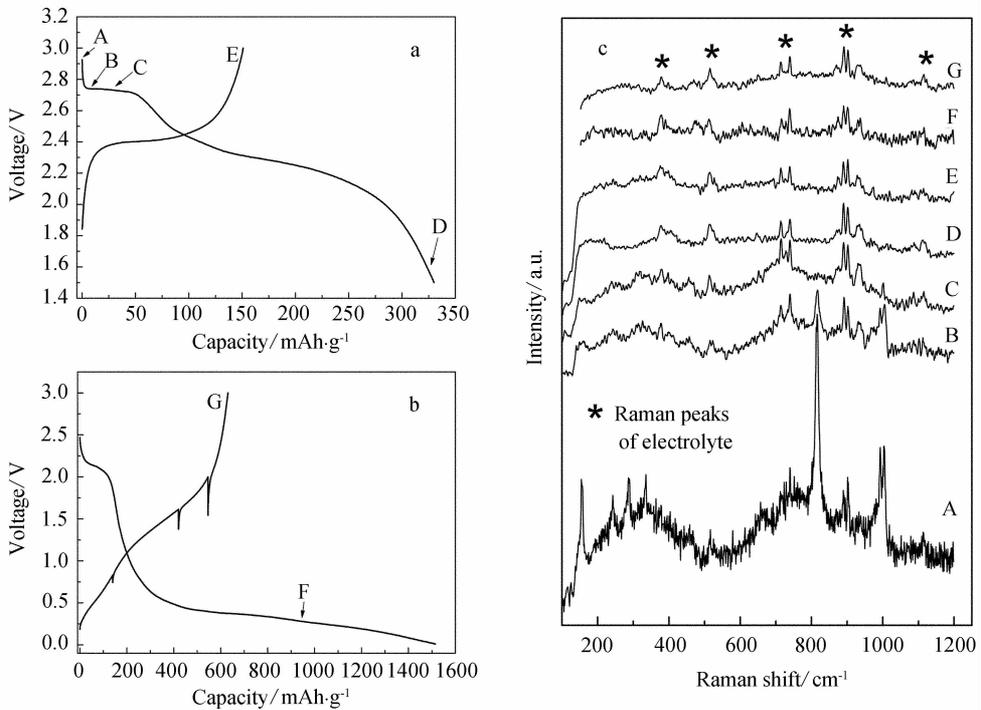


图 9  $\text{MoO}_3$  纳米带的首周充放电曲线(电压区间:a. 1.5 V ~ 3.0 V;b. 10 mV ~ 3.0 V);c. 不同充放电状态的原位拉曼光谱

Fig.9 First discharge/charge curves of the  $\text{MoO}_3$  nano-belts (voltage ranges/V:a. 1.5 ~ 3.0;b. 0.01 ~ 3.0);c. in-situ Raman spectra measured at different states of charge (632.8 nm laser excitation)

峰<sup>[55-56]</sup>. 与其对应的的循环伏安曲线(a)在 4.72 V 和 4.78 V 处各有一个氧化峰,对比原位拉曼光谱,可知 C/C' 氧化还原峰乃对应于  $\text{Ni}^{2+}$  向  $\text{Ni}^{3+}$  的转变,而 D/D' 氧化还原峰则对应于  $\text{Ni}^{3+}$  向  $\text{Ni}^{4+}$  的转变.  $\text{LiCoMnO}_4$  的测试结果如图 8 所示<sup>[52]</sup>. 据图,其于循环伏安曲线(a)出现的 D 氧化峰与原位拉曼

谱(b,c)  $550 \text{ cm}^{-1}$  处的峰相对应,可认为是  $\text{Co}^{4+}-\text{O}$  的振动. 类似的,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  完全脱锂时的拉曼谱在  $540 \text{ cm}^{-1}$  处也出现  $\text{Ni}^{4+}-\text{O}$  键的峰,这说明以上两种过渡金属取代的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  具有相似的晶体结构和电子态.

不足的是,原位拉曼光谱的信噪比较差. 通常

入射的激发光束要依次经过空气/石英玻璃/氩气/电解液这几个介质层,才能到达极片表面,这样既增大了入射光与拉曼信号的损失,也不利于聚焦.而且电解液和石英玻璃的拉曼和荧光信号会遮挡住一些比较微弱的拉曼峰,比如  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  初始状态时的原位拉曼光谱除了电解液显示的峰外,几乎看不到样品的信号.为此,需要设计薄层原位拉曼池.

根据电磁波的趋肤深度公式,电磁波对介质的穿透深度与介质电导率的  $1/2$  次方成反比,从而,电导率越高的材料,拉曼激发光能穿透的深度越小,能有效被探测的物质也就越少.比如,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  嵌锂后或  $\text{LiCoO}_2$  脱锂后的电导率都变高,因而以这些材料作原位拉曼光谱测试,信号可能很弱,甚至无法检测<sup>[11]</sup>.

拉曼光谱在电极材料结构演化研究方面也存在一些局限.诸如氧化锰,氧化钨等这些在嵌锂中发生相转变反应以及向非晶态金属转变的材料,拉曼光谱都不能给出结构变化的信息.图 9 是  $\text{MoO}_3$  首周充放电过程的原位拉曼光谱.在 2.75 V 的嵌锂平台,  $\text{MoO}_3$  的拉曼峰就减弱直到消失.0.5 V 以下的平台对应于  $\text{MoO}_3$  向无定形 Mo 和  $\text{Li}_2\text{O}$  的转变.充电过程中,可能会形成  $\text{MoO}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  或  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ ,但都为无定形态,没有拉曼峰的出现,因此不能依据拉曼光谱确定充电产物.对于长程结构已经破坏的材料体系,则其近程结构需要结合红外光谱、X 射线吸收谱、核磁共振作进一步研究.

一般来说,拉曼光谱测量需要避免电极片局部反应的不一致性.但有时需要对极片反应的不均匀性进行探测,以及分析电极片内各组分的分布.拉曼光谱成像,就是在某一特定波数处的各点峰强的空间分辨图像,如此可以获得极片表面在较大范围内的信息<sup>[57]</sup>,这是有待将来重点发展的技术.

## 4 结 论

至今,系统应用拉曼光谱研究锂离子电池电极与电解质材料的报道还不多见.但可以预见,随着多种先进拉曼技术的发展以及储能技术重要性的日益提升,拉曼光谱在研究锂电池材料的平衡态与非平衡态、局部与平均、组成与结构的信息时,将会发挥更大的作用.此外,基于第一性原理计算的发展与广泛使用也将进一步从理论上帮助准确指认由 Raman 光谱谱带获得的相关信息.

## 参考文献 (References):

- [1] Baddour-Hadjean R, Pereira-Ramos J P. Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries [J]. *Chem Rev*, 2010, 110 (3): 1278-1319.
- [2] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J]. *J Chem Phys*, 1970, 53(3): 1126.
- [3] Mabuchi A, Tokumitsu K, Fujimoto H, et al. Charge-discharge characteristics of the mesocarbon microbeads heat-treated at different temperatures [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(4): 1041-1046.
- [4] Inaba M, Yoshida H, Ogumi Z. *In-situ* Raman study of electrochemical lithium insertion into mesocarbon microbeads heat-treated at various temperature [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(8): 2572-2578.
- [5] Julien C M, Massot M. Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel [J]. *Mater Sci Eng B*, 2003, 97(3): 217-230.
- [6] Hwang S J, Park D H, Choy J H, et al. Effect of chromium substitution on the lattice vibration of spinel lithium manganate: A new interpretation of the Raman spectrum of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(34): 12713-12717.
- [7] Li G H, Ikuta H, Uchida T, et al. The spinel phases  $\text{LiM}_{(y)}\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_{(4)}$  ( $M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$ ) as the cathode for rechargeable lithium batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(1): 178-182.
- [8] Song D, Ikuta H, Uchida T, et al. The spinel phases  $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $y = 0, 1/12, 1/9, 1/6, 1/3$ ) and  $\text{Li}(\text{Al}, \text{M})_{(1/6)}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$  ( $M = \text{Cr}, \text{Co}$ ) as the cathode for rechargeable lithium batteries [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 117(1/2): 151-156.
- [9] Wei Y J, Kim K B, Chen G. Evolution of the local structure and electrochemical properties of spinel  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.5$ ) [J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51 (16): 3365-3373.
- [10] Amdouni N, Zaghbi K, Gendron F, et al. Magnetic properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinels prepared by wet chemical methods [J]. *J Magn Magn Mater*, 2007, 309 (1): 100-105.
- [11] Itoh T, Sato H, Nishina T, et al. In situ Raman spectroscopic study of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  electrodes in propylene carbonate solvent systems [J]. *J Power Sources*, 1997, 68(2): 333-337.
- [12] Iqbal Z, Veprek S. Raman-scattering from hydrogenated microcrystalline and amorphous silicon [J]. *J Phys*

- C, 1982, 15(2) :377-392.
- [13] Julien C M, Massot M, Zaghbi K. Structural studies of  $\text{Li}_{4/3}\text{Me}_{5/3}\text{O}_4$  (Me = Ti, Mn) electrode materials; local structure and electrochemical aspects [J]. *J Power Sources*, 2004, 136(1) :72-79.
- [14] Baddour-Hadjean R, Bach S, Smirnov M, et al. Raman investigation of the structural changes in anatase  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  upon electrochemical lithium insertion [J]. *J Raman Spectrosc*, 2004, 35(7) :577-585.
- [15] Baddour-Hadjean R, Pereira-Ramos J P, Navone C, et al. Raman microspectrometry study of electrochemical lithium intercalation into sputtered crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin films [J]. *Chem Mater*, 2008, 20(5) :1916-1923.
- [16] Wang Z X, Huang B Y, Xue R J, et al. Ion association and solvation studies of  $\text{LiClO}_4$  ethylene carbonate electrolyte by Raman and infrared spectroscopy [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(10) :3346-3350.
- [17] Wang Z X, Huang B Y, Huang H, et al. A vibrational spectroscopic study on the interaction between lithium salt and ethylene carbonate plasticizer for PAN-based electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(5) :1510-1514.
- [18] Wang Z X, Huang B Y, Huang H, et al. Investigation of the position of Li ions in a polyacrylonitrile-based electrolyte by Raman and infrared spectroscopy [J]. *Electrochim Acta*, 1996, 41(9) :1443-1446.
- [19] Wang Z X, Huang B Y, Wang S M, et al. Competition between the plasticizer and polymer on associating with Li ions in polyacrylonitrile-based electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(3) :778-786.
- [20] Wang Z X, Huang B Y, Wang S M, et al. Vibrational spectroscopic investigation of polyacrylonitrile-based electrolytes with a dimethylformamide plasticizer [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(1) :44-48.
- [21] Wang Z X, Huang B Y, Huang H, et al. Experimental evidence of the interaction between polyacrylonitrile and ethylene carbonate plasticizer by Raman spectroscopy [J]. *J Raman Spectrosc*, 1996, 27(8) :609-613.
- [22] Hu Y S, Li H, Huang X J, et al. Novel room temperature molten salt electrolyte based on LiTFSI and acetamide for lithium batteries [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6(1) :28-32.
- [23] Hu Y S, Wang Z X, Li H, et al. Spectroscopic studies on the mechanism of liquid formation and ionic conductivity in the  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /acetamide complex system [J]. *Vib Spectrosc*, 2005, 37(1) :1-10.
- [24] Hu Y S, Wang Z X, Li H, et al. Spectroscopic studies on the cation-anion, cation-solvent and anion-solvent interactions in the  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ /acetamide complex system [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2005, 61(3) :403-411.
- [25] Wang Q, Li H, Chen L Q, et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores [J]. *Carbon*, 2001, 39(14) :2211-2214.
- [26] Wang Q, Li H, Chen L Q, et al. Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152(SI) :43-50.
- [27] Hu J, Li H, Huang X J. Electrochemical behavior and microstructure variation of hard carbon nano-spherules as anode material for Li-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178(3/4) :265-271.
- [28] Gibot P, Casas-Cabanas M, Laffont L, et al. Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  [J]. *Nature Mater*, 2008, 7(9) :741-747.
- [29] Paquesle M, Tarte P. Vibrational Studies of olivine-type compounds 2. orthophosphates, orthoarsenates and orthovanadates  $\text{A}^1\text{B}^n\text{X}^v\text{O}_4$  [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 1974, A30(3) :673-689.
- [30] Burba C M, Frech R. Raman and FTIR spectroscopic study of  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $0 < x < 1$ ) [J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(7) :A1032-A1038.
- [31] Aurbach D. The electrochemical-behavior of lithium salt-solutions of gamma-butyrolactone with noble-metal electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1989, 136(4) :906-913.
- [32] Aurbach D, Markovsky B, Weissman I, et al. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 1999, 45(1/2) :67-86.
- [33] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, et al. The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into  $\text{Li}_x\text{MO}_y$  host materials (M = Ni, Mn) [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(4) :1322-1331.
- [34] Li H, Huang X J, Chen L Q. Direct imaging of the passivating film and microstructure of nanometer-scale  $\text{SnO}$  anodes in lithium rechargeable batteries [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 1998, 1(6) :241-243.
- [35] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(9) :1667-1670.
- [36] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface-enhanced Raman

- scattering; From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(37): 9463-9483.
- [37] Xu H X, Bjerneld E J, Kall M, et al. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 83(21): 4357-4360.
- [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]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(35): 8477-8480.
- [39] Li G F, Li H, Mo Y J, et al. Further identification to the SEI film on Ag electrode in lithium batteries by surface enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *J Power Sources*, 2002, 104(2): 190-194.
- [40] Dong B, Huang Y Z, Yu N S, et al. Local and remote Charge-transfer-enhanced Raman scattering on one-dimensional transition-metal oxides [J]. *Chem Asian J*, 2010, 5(8): 1824-1829.
- [41] Li J F, Huang Y F, Ding Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Nature*, 2010, 464(7287): 392-395.
- [42] Pettinger B, Ren B, Picardi G, et al. Nanoscale probing of adsorbed species by tip-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 92(9).
- [43] Lei J L, McLarnon F, Kostecki R. In situ Raman microscopy of individual  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  particles in a Li-ion battery composite cathode [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(2): 952-957.
- [44] Hardwick L J, Holzapfel M, Novak P, et al. Electrochemical lithium insertion into anatase-type  $\text{TiO}_2$ : An in-situ Raman microscopy investigation [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(17): 5357-5367.
- [45] Huang W W, Frech R. In situ Raman spectroscopic studies of electrochemical intercalation in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -based cathodes: 9th International Meeting on Lithium Batteries, Edinburgh, July 12-17, 1998 [C]. Lausanne: Elsevier, c1999.
- [46] Zhang X L, Frech R. In situ Raman spectroscopy of  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  in a lithium rechargeable battery [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(3): 847-851.
- [47] Baddour-Hadjean R, Navone C, Pereira-Ramos J P. *In situ* Raman microspectrometry investigation of electrochemical lithium intercalation into sputtered crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin films [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(26): 6674-6679.
- [48] Huang W W, Frech P. *In situ* Raman studies of graphite surface structures during lithium electrochemical intercalation [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(3): 765-770.
- [49] Panitz J C, Joho F, Novak P. *In situ* characterization of a graphite electrode in a secondary lithium-ion battery using Raman microscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 1999, 53(10): 1188-1199.
- [50] Hardwick L J, Buqa H, Holzapfel M, et al. Behaviour of highly crystalline graphitic materials in lithium-ion cells with propylene carbonate containing electrolytes: An in situ Raman and SEM study [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(15): 4884-4891.
- [51] Dokko K, Mohamedi M, Anzue N, et al. In situ Raman spectroscopic studies of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  thin film cathode materials for lithium ion secondary batteries [J]. *J Mater Chem*, 2002, 12(12): 3688-3693.
- [52] Dokko K, Anzue N, Mohamedi M, et al. Raman spectro-electrochemistry of  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  thin film electrodes for 5 V lithium batteries [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6(4): 384-388.
- [53] Delichere P, Hugotleffo A, Yu N. Identification by In-situ Raman-spectroscopy of the films grown during the polarization of nickel in sulfuric solutions [J]. *J Electrochem Soc*, 1986, 133(10): 2106-2107.
- [54] Cordoba-Torresi S I, Hugot-Le Goff A, Joiret S. Electrochromic behavior of nickel-oxide electrodes 2. Identification of the bleached state by Raman-spectroscopy and nuclear-reactions [J]. *J Electrochem Soc*, 1991, 138(6): 1554-1559.
- [55] Desilvestro J, Corrigan D A, Weaver M J. Spectroelectrochemistry of thin nickel-hydroxide films on gold using Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy [J]. *J Phys Chem*, 1986, 90(24): 6408-6411.
- [56] Desilvestro J, Corrigan D A, Weaver M J. Characterization of redox states of nickel-hydroxide film electrodes by in-situ surface Raman spectroscopy [J]. *J Electrochem Soc*, 1988, 135(4): 885-892.
- [57] Kerlau M, Marcinek M, Srinivasan V, et al. Studies of local degradation phenomena in composite cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(17): 5422-5429.

# Applications of Raman Spectroscopy Technique in Lithium Ion Batteries

ZHAO Liang, HU Yong-sheng<sup>\*</sup>, LI Hong, WANG Zhao-xiang,  
XU Hong-xing, HUANG Xue-jie, CHEN Li-quan  
(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

**Abstract:** The Raman spectroscopy has been widely used in the study of lithium ion batteries. In this short review, we gave some examples of the applications of Raman spectroscopy in the study of electrode materials including carbonaceous materials, spinel  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , as well as polymer electrolytes, room temperature molten salt electrolytes and the solid-electrolyte interphase layers. The advantages and disadvantages of the ex-situ and in-situ Raman spectrum techniques are discussed. Using new Raman techniques to investigate Li-ion batteries are suggested.

**Key words:** Raman spectroscopy; lithium ion batteries; anode materials; cathode materials; polymer electrolytes; room temperature molten salt electrolytes; solid-electrolyte interphase (SEI); surface enhanced Raman scattering (SERS)