

专家讲座

锂离子电池基础科学问题 ()——表征方法

李文俊, 褚 赓, 彭佳悦, 郑 浩, 李西阳, 郑杰允, 李 泓

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

摘 要: 表征技术的进步对于锂离子电池科学与技术的发展至关重要。一般希望获得锂离子电池材料及电池的广泛信息, 包括化学组成、材料形貌、晶体结构、微观组织、表面结构、输运特性、力学特性、热学特性等。本文总结了锂电材料常用的表征技术及其研究现状与发展趋势, 包括最近发展的具有高时间和空间分辨的表征手段, 如原子力-拉曼光谱联用、原位扫描电镜、原位透射电镜、球差校正扫描透射电镜、扫描透射 X 射线成像、中子衍射以及二次离子质谱等。

关键词: 锂离子电池; 实验方法; 表征技术

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2014.06.012

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2014) 06-642-26

Fundamental scientific aspects of lithium batteries ()— Characterization techniques

LI Wenju, CHU Geng, PENG Jiayue, ZHENG Hao, LI Xiyang, ZHENG Jieyun, LI Hong

(Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: Scientific and technological progresses in lithium ion batteries are highly depending on advanced characterization techniques. Various physical and chemical properties are expected to obtain, including chemical composition, morphology, crystal structure, microstructure, surface structure, transport properties, mechanical properties, thermal properties. Here main characterization techniques for investigating lithium ion batteries have been introduced, including several new time and spatial resolved techniques, such as AFM-Raman; *in-situ* SEM and TEM; spherical aberration-corrected STEM; STXM; neutron diffraction and SIMS.

Key words: lithium ion battery; experimental method; characterization techniques

锂离子电池材料和器件的实验研究方法主要包括表征技术和电化学测量两部分。准确和全面的理解电池材料的构效关系需要综合运用多种实验技术。以正极材料的研究为例, 图 1 小结了正极材料性质与性能之间可能存在的复杂多对多关系。电池材料关心的主要性质包括结构方面和动力学方面, 均与材料的组成与微结构密切相关, 对电池的综合

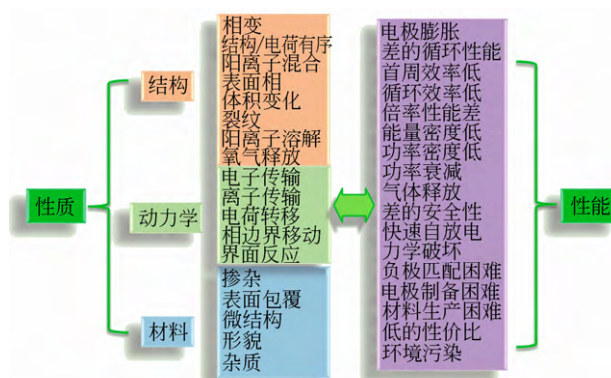


图1 锂离子电池正极材料研究中性质与性能之间可能存在的复杂多对多关系

Fig.1 Possible relationship between properties and performances of cathode materials for lithium ion batteries

收稿日期: 2014-09-24; 修改稿日期: 2014-09-28。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) (2012CB932900) 及国家自然科学基金杰出青年基金 (51325206) 项目。

第一作者: 李文俊 (1990—), 男, 博士研究生, 研究方向为金属锂负极及其保护, E-mail: wenjunli1990@163.com; 通讯联系人: 李泓, 研究员, 研究方向为固体离子学与锂电池材料, E-mail: hli@iphy.ac.cn。

性能有复杂的影响。每一项性能可能与材料的多种性质有关，每一类性质也可能影响多项性能，具体问题需要具体分析，没有特别统一的规律，这给电池的研究带来了很大的挑战。

以结构演化为例，锂离子电池的正极材料通常是含有锂元素以及可变价过渡金属元素的材料，如六方层状结构 LiCoO_2 、正交橄榄石结构 LiFePO_4 、立方尖晶石结构 LiMn_2O_4 等。在锂离子脱嵌过程中，可能带动其它骨架阳离子、阴离子、掺杂原子的迁移，进而对材料结构产生影响。如图2所示，离子的迁移可能会造成宿主材料局域晶格的扭曲、阳离子混占位、堆垛层错、相变、相分离、出现空穴与裂纹等情况。结构演化的过程还受电池充放电制度、倍率、温度、电解液、电极结构等因素影响。因此，锂离子电池正极材料结构演化的研究，需要十分仔细、系统地设计实验，否则容易得出片面的结论。

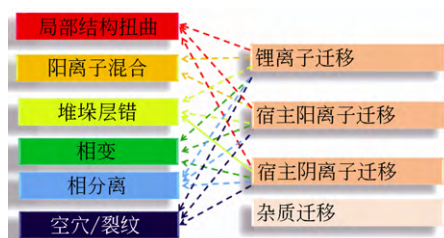


图2 正极材料中由于离子迁移可能引起的结构问题

Fig.2 Structure evolution caused by migration of ions in cathode lattice

负极材料的研究同样面临复杂的情况。石墨负极已经广泛应用在锂离子电池中，但一些基本的问题，如膨胀、阶结构的形成、不对称动力学特性、溶剂共嵌入、表面固体电解质膜 (SEI) 等问题，仍不是非常清楚。高容量硅负极材料需要考虑的问题更多。如图3所示，列出了硅负极材料研究一般需要考虑的性质与性能问题。硅负极主要存在体积形变很大，导致裂纹的产生，界面反应，黏结剂、电解液添加剂的选择等问题，这直接影响了硅负极的循环性能、首周效率、循环效率、倍率性能、功率、安全性等性能。电解液、隔膜的性质也对电池性能有重要影响，在此不再赘述。

液态锂离子电池中存在正极材料与电解液、负极材料与电解液的固液界面。电池中表界面的性质与电池最后表现出来的性能息息相关，如图4所示。材料表面的晶体结构与体相不同，由于悬挂键、表面相的存在导致表面活性很高，与液体接触的界面

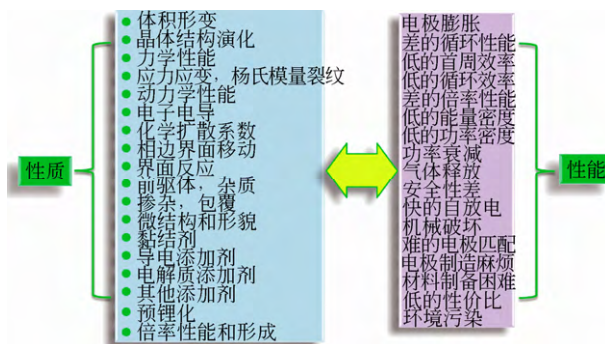


图3 硅负极材料研究的性质与性能的关系

Fig.3 Possible relations between performances and properties of silicon anode

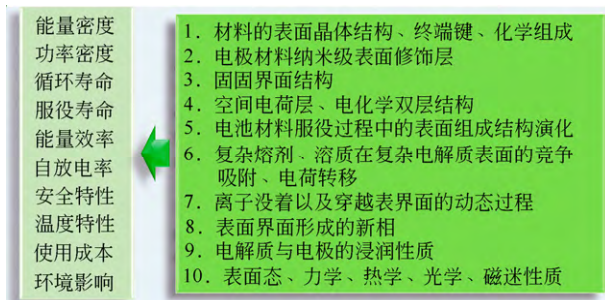


图4 电池中表界面问题对电池性能的影响图示

Fig.4 Surface/interface problems in batteries

可能发生很多副反应，影响电池的性能。另外，电池服役过程中，表面组成、结构发生演化，复杂溶剂、溶质在电极材料表面竞争吸附、发生电荷转移，在表界面形成稳定或不稳定的新相，骨架原子溶出，都影响到材料的功率密度、循环寿命、服役寿命、自放电率、安全特性、温度特性等性能。事实上，锂离子电池电极材料中结构问题和表界面问题是电池需要研究的核心问题。

锂离子电池中涉及的动力学过程在空间尺度上大致如图5所示。有的过程在多个尺度体现，

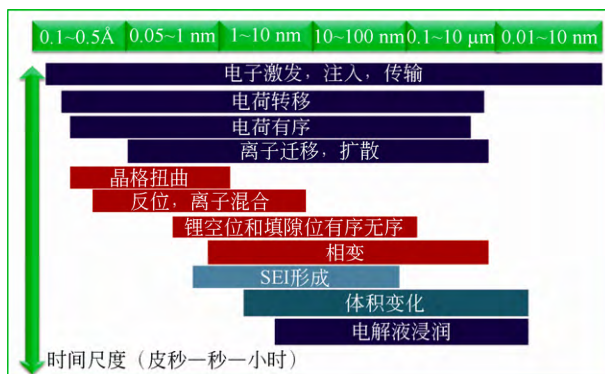


图5 锂离子电池研究过程中空间尺度的跨度

Fig.5 Scale of dynamic processes in batteries

有的过程在较小的尺度发生,大体包括结构、输运、化学与电化学反应过程。这些现象和反应的时间尺度也是从皮秒到秒到小时的跨度。

既然 Li^+ 的动力学过程涉及到亚埃至毫米量级的空间跨度,对它进行研究时,也需要使用具有相应空间分辨、时间分辨、能量分辨能力的设备或表征技术。现有的锂离子电池实验技术的时间、空间、能量分辨能力大体如图 6 所示。研究者可以采用不同的表征技术,从不同尺度针对不同的问题研究锂离子电池中存在的现象及物理化学过程。

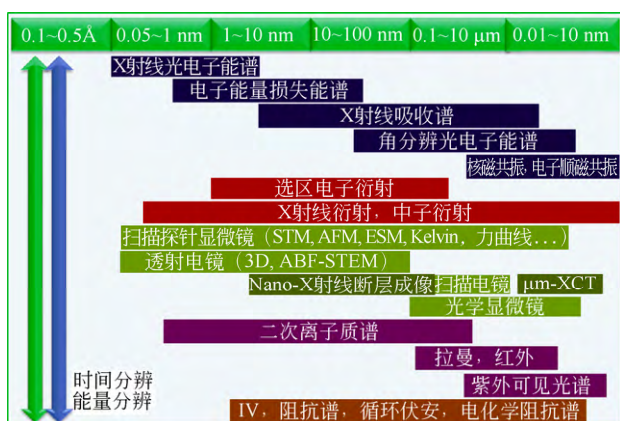


图 6 锂离子电池实验技术的空间分辨分布图

Fig.6 Space-resolution scheme of experimental techniques in lithium ion batteries

以下按照分析内容进行简要介绍和讨论。

1 元素成分及价态

材料成分的表征主要有能量弥散 X 射线谱 (EDX)、二次离子质谱 (SIMS)、电感耦合等离子体 (ICP)、X 射线荧光光谱仪 (XRF), 其中 SIMS 可以分析元素的深度分布且具有高灵敏度。元素价态的表征主要有 X 射线光电子谱 (XPS)、电子能量损失谱 (EELS)、扫描透射 X 射线成像 (STXM)、X 射线近边结构谱 (XANES) 等。由于价态变化导致材料的磁性变化, 因此通过测量磁化率、顺磁共振 (ESR)、核磁共振 (NMR) 也可以间接获得材料中元素价态变化的信息。若含 Fe、Sn 元素, 还可以通过穆斯鲍尔谱 (Mössbauer) 来研究。杂质测量也有专门的分析技术。下文将介绍几类主要表征技术在锂电池领域的应用。

1.1 电感耦合等离子体

电感耦合等离子体 (inductive coupled plasma,

ICP) 是一种用来分析物质的组成元素及各种元素含量的一种常用方法。能量分辨率较低, 不具备空间分辨、时间分辨能力。根据检测方式的不同 ICP 分为 ICP-AES (atomic emission spectroscopy) 和 ICP-MS (mass spectrometry) 两种方法。ICP-AES 是根据每种原子或离子在热或电激发, 处于激发态的待测元素原子回到基态时发射出特征的电磁辐射而进行元素定性和定量分析的方法。ICP-MS 是根据运动的气态离子按质荷比 (M/Z) 大小进行分离并记录其信息的分析方法。ICP-AES 可以很好地满足实验室主、次、痕量元素常规分析的需要; ICP-MS 相比 ICP-AES 是近些年新发展的技术, 仪器价格更贵, 检出限更低, 主要用于痕量/超痕量分析。ICP 方法广泛用于锂离子电池正极材料^[1-5]、负极材料^[6-8]、电解液^[9]、锂硫^[10]及锂空电池^[11-12]的材料化学元素组成分析。Aurbach 等^[1]在研究正极材料与电解液的界面问题时, 用 ICP 方法研究 LiCoO_2 和 LiFePO_4 在电解液中的溶解性。通过改变温度、电解液的锂盐种类、水含量、用碳包覆的正极材料等参数, 用 ICP 测量改变参数时电解液中的 Co 和 Fe 含量的变化, 从而找到减小正极材料在电解液中溶解的关键。精确测量过渡金属在电解液中随着充放电过程、储存过程、高温环境下的溶出, 对正极材料、电解质材料、合成工艺的设计至关重要。

Park 等^[2]在研究微波加热制备 LiFePO_4 时, 用 ICP 分析合成的 LiFePO_4 中 Li/Fe 的比值随着制备条件改变时发生的变化, 从而得到制备条件改变不会影响 LiFePO_4 的成分变化。Meligrana 等^[3]在研究表面活性剂对水热方法合成 LiFePO_4 的影响时, 用 ICP-AES 研究随着表面活性剂浓度的变化, 合成的 LiFePO_4 材料中的 Li、Fe、P、C 各个成分百分比的变化。Wang 等^[6]用 ICP 研究不同的加热方法制备 SnO_2 石墨复合物中 Sn 的含量变化。Fey 等^[7]用 ICP 研究稻米壳热解制备碳的过程中, 酸处理和热解温度等对得到的碳成分的影响。Yoshikawa 等^[8]用喷雾干燥的方法制备富锂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 并研究得到富锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性质。为了确定富锂相中 Li 和 Ti 的原子比, 作者用 ICP-MS 得到精确的 Li、Ti 比。在大量的正极材料研究中, 偏离整比的材料设计经常可以见到, 所以准确测定制备材料的摩尔比, 特别是 Li 在材料中的摩尔比, 对于检验目标材料是否达到设计要求以及了解性能优异材料的化学组成必不可少。

在新的锂电池研究中, Diao 等^[10]在研究锂硫电池充放电过程中多硫离子在电解液中的溶解情况时, 用 ICP-AES 确定电解液中 S 的含量, 作者通过液相色谱-质谱联用(LC-MS)技术成功得到了电解液中溶解的多硫离子 Li_2S_4 和 Li_2S_6 的浓度。Kramer 等^[9]研究将 1 mol/L 的 LiTFSI EC/DEC 为 3:7 作电解液时, 对正极集流体铝箔的腐蚀情况。通过 ICP-AES 和原位的电化学石英晶体微天平(electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM)技术研究了电解液中 Al 的浓度随时间的变化, 从而得到电解液对铝箔腐蚀的机理。Jang 等^[11]在研究金属 Li 的量对锂空气电池限压测试时容量大小的影响时, 用 ICP 测量第 1 周放电后金属 Li 在负极上的剩余量, 来解释容量衰减与金属 Li 的量的关系。目前 ICP 广泛用于锂电池各类材料的研究中。

1.2 二次离子质谱

二次离子质谱(second ion mass spectroscopy, SIMS)通过发射热电子电离氦气或氧气等离子体轰击样品的表面, 探测样品表面溢出的荷电离子或离子团来表征样品成分。具有高空间分辨能力, 可以对同位素分布进行成像, 灵敏度极高。由于离子束轰击对样品造成破坏, 目前还没开发时间分辨的原位 SIMS 技术。

最早于 1980 年 Nelson 等^[13]用 SIMS 表征技术探测 Li/Si 合金暴露在干燥空气中表面生成膜的成分, 发现因为反应的活化能很高, Li/Si 合金与干燥空气中 N_2 、 O_2 在低温下几乎不发生反应, 而主要是与干燥空气中的痕量水发生反应生成 Li_2O 和 LiOH 。Peled 等^[14]采用飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)研究了高定向裂解石墨(HOPG)负极表面形成固体电解质钝化膜(SEI)的过程, 首次得到了 SEI 在亚微米尺度的形成、组分等的侧向分布: HOPG 上的 SEI 生长不均匀, 截面上的 SEI 主要成分是 Li 和 F, 而基面处的 SEI 主要由有机物组成。TOF-SIMS 技术的应用使基面处的 SEI 成分含有聚合物的猜想首次得到直观的证实。Ota 等^[15]研究了亚硫酸乙烯酯(ES)作为添加剂加到标准电解液中后, 石墨负极和 LiCoO_2 正极表面形成 SEI 膜的成分。发现负极表面膜主要是亚硫酸盐的复合物, 而正极表面膜成分主要是磷酸盐、硫酸盐^[15]。

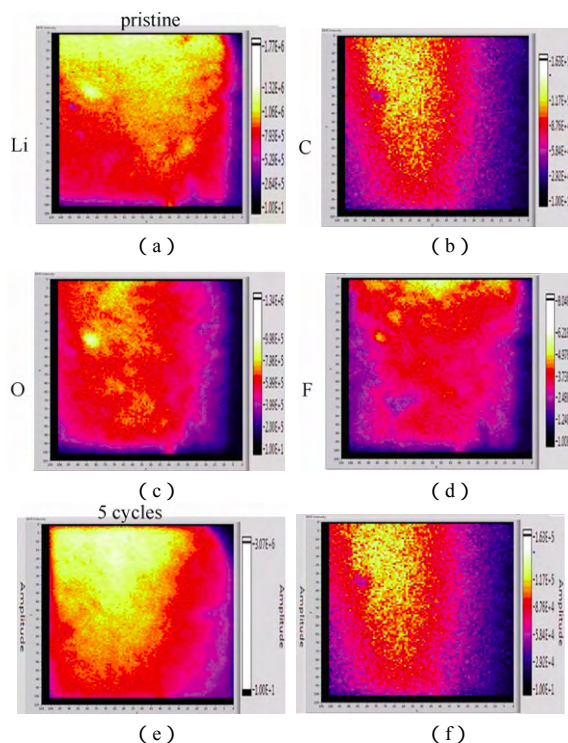
SIMS 的另一大应用是探测样品成分的纵向分布, Castle 等^[16]通过 SIMS 探测 V_2O_5 在嵌锂后电极表面到内部 Li^+ 的分布来研究 Li^+ 在 V_2O_5 中的扩散过

程。发现 Li^+ 主要在界面聚集, 并随着循环进行, Li^+ 聚集的界面向里层移动, 并且含量越来越高^[17]。随后, 又有许多研究者对 Cr_2O_3 薄膜^[18]、 MnO_2 正极^[19]、Sn-Co 合金负极^[20]的脱嵌锂行为、非水烷基酯类溶剂^[21]中集流体的电化学行为等作了详细的研究。

SEI 是锂离子电池研究中最重要也是最困难的研究对象。它在锂离子电池第一周循环时形成, 起到了保护电极材料不继续与电解液反应的重要作用。Veryovkin 等^[22]运用 SIMS 研究了正负极材料中形成的 SEI 在空气中暴露一段时间后的变化, 发现短时间暴露于空气中的 SEI 元素具有更强的二次离子场信号, 并且元素深度分布也被改变。Lu 等^[23]、Nakai 等^[24]、Lee 等^[25]分别对 SEI 膜的 Li^+ 传输、添加剂影响以及全电池中 SEI 的分布进行了探讨。随着锂硫电池、锂空气电池的研究热潮, 对金属 Li 的研究重新受到众多研究者的注意。李文俊等^[26]运用 SIMS 观察了循环前后的 Li 表面的元素二维分布与深度分布(图 7), 并对表面元素进行二次离子成像。如图 8 所示, 验证了金属 Li 表面在循环后 F 含量显著升高, SEI 成分含有 Li、F、C、O 等元素, 并提出金属 Li 表面孔洞的形成与 SEI 的分布有关。

运用 SIMS 进行成像的技术逐渐应用到固态锂电池研究中, 如 Julich 研究中心运用 SIMS 进行三维重构得到全固态薄膜电池的三维元素分布等。

由于多数的正负极材料均为复合结构材料,



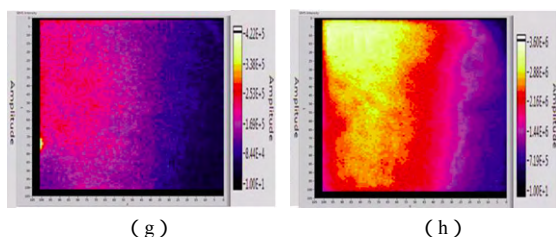
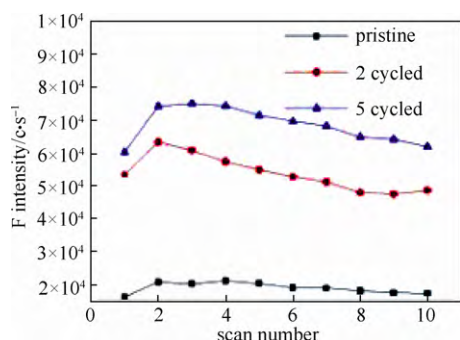


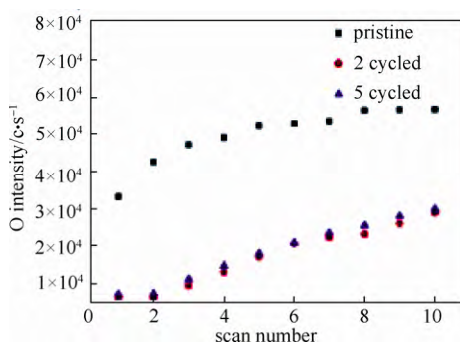
图7 Li、F、C、O的ESM图:(a) (b) (c) (d)为初始Li片;(b) (d) (f) (h)为循环5周后的Li电极^[26]

(*Faraday Discussion* 杂志拥有此图版权)

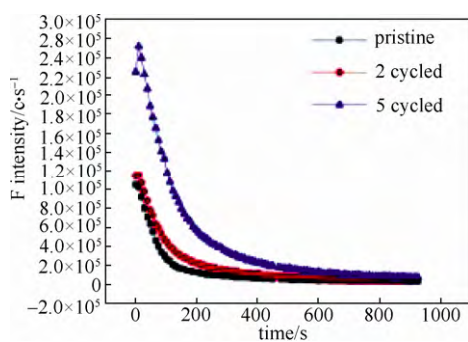
Fig.7 ESM of Li, F, C, O: (a), (c), (e), (g) in the pristine lithium and (b), (d), (f), (h) in the 5 cycled lithium electrode^[26] (*Faraday Discussion* has this image copyright)



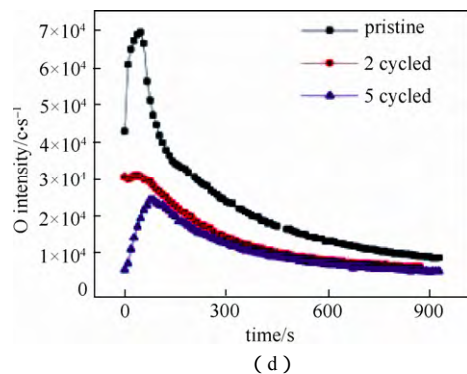
(a)



(b)



(c)



(d)

图8 金属锂表面(a) F、(b) O循环前后的深度分布及(c) F、(d) O的分析^[26] (*Faraday Discussion* 杂志拥有此图版权)

Fig.8 The surface depth distribution of (a) fluorine, (b) oxygen and element depth profile of (c) fluorine and (d) oxygen in pristine lithium electrode, after the second cycle, and the fifth cycle.^[26] (*Faraday Discussion* has this image copyright)

界面元素的分布是液态和固态锂电池重要的科学问题, SIMS 高精度 (10^{-6} 级) 同位素分辨、具有空间分辨率的特性将使其在锂电池研究中得到更为广泛的应用。

1.3 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 由瑞典 Uppsala 大学物理研究所 Kai Siegbahn 教授及其小组在 20 世纪五六十年代逐步发展完善。X 射线光电子能谱不仅能测定表面的组成元素, 而且还能给出各元素的化学状态信息, 能量分辨率高, 具有一定的空间分辨率 (目前为微米尺度)、时间分辨率 (分钟级)。因此 XPS 广泛用于锂电池的研究中^[27-29], 如锂电池的负极材料^[27, 30-34]、正极材料^[35-38]、高能量密度的锂硫电池^[39-40]、锂空电池^[41-42]。1996 年 Aurbach 等^[27]在研究石墨和金属 Li 在各种电解液中性能时, 用 XPS 研究金属 Li 和石墨表面生成的 SEI 膜的成分, 发现 SEI 膜的主要成分有 F、C、O、Li。至于 As、P、Cl 等元素则与电解液中锂盐的种类有关。胡勇胜等^[43]研究用亚乙烯碳酸酯 (VEC) 作添加剂用在石墨电极中, 在首周较高电压下 VEC 先在石墨表面还原生成一层 SEI 膜, 防止丙烯碳酸酯 (PC) 的共嵌入。在该篇文章中, 作者用 XPS 研究了在高电压下 VEC 在石墨表面生成的 SEI 的成分, 主要还是以 C、O、Li 为主, 联合 FTIR 发现其中主要成分为烷氧基锂盐。吴晓东等^[44]用 XPS 研究了沉积了 Ag 的负极硅材料颗粒

表面 SEI 的成分,发现 SEI 层中有 1.9% 的 Ag,解释了为何 Ag 表面 SEI 膜较厚的原因。McCloskey 等^[41]研究非水锂氧电池界面上碳酸盐形成的问题时,利用 XPS、同位素标记和微分电化学质谱 (DEMS),观察到大量的碳酸盐在锂氧电池充放电过程中生成。Yang 等^[42]在研究将沉积在铜颗粒表面的钙钛矿结构的 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CoO}_{3-\delta}$ 作为锂空电池的双功能添加剂时,用 XPS 表征该催化剂发现该颗粒表面同时存在 Ce^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{4+} 等元素和相应的价态,说明在该催化剂的表面存在钙铁石相的 $\text{CeCoO}_{2.5}$, $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 对是一个很好的 OER 催化剂。Agostinia 等^[40]开发了一种用包含 Li_2S_8 基于 TEGDME 的电解液的半液体锂电池体系,作者利用 XPS 发现 Li_2S_8 沉积在金属 Li 表面,因此通过减小电压和容量可能会提高电池的循环性能。目前来看,XPS 技术已经在锂电池领域应用十分广泛,可以说锂电池材料的改进、机理的研究已经离不开 XPS 技术的支持。最新发展的 XPS 技术已经可以通过环境腔的引入实现原位的测量,这为锂电池界面研究提供了更加有力的武器。

1.4 电子能量损失谱

电子能量损失谱 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 也是材料学研究领域的重要手段。EELS 是利用入射电子引起材料表面电子激发、电离等非弹性散射损失的能量,通过分析能量损失的位置可以得到元素的成分。EELS 相比 EDX 对轻元素有更好的分辨效果,能量分辨率高出 1~2 个量级,空间分辨能力由于伴随着透射电镜技术,也可以达到 10^{-10} m 的量级,同时可以用于测试薄膜厚度,有一定时间分辨能力。通过对 EELS 谱进行密度泛函 (DFT) 的拟合,可以进一步获得准确的元素价态甚至是电子态的信息。

Xu 等^[45]在研究 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3})\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$) 在高电压下表面结构的变化时,通过联合 EELS、XRD 及 STEM 技术和理论计算发现该材料在高电压充放电时会在表面生成一种类尖晶石的新固相结构。EELS 结果表明,充放电之后材料表面 O 的缺失很少 < 5%,但 Li 会缺失 50% 以上。王峰等^[46]在研究二元金属氟化物 FeF_2 和 CuF_2 表现出不同的可逆性时,通过 TEM-EELS 联用并利用 EELS 非常高的分辨率 (1 nm) 研究充放电前后各个元素在颗粒表面的分布,从而揭示 FeF_2 与 CuF_2

截然不同的可逆性原因。Rom 等^[47]在研究纳米结构和微米结构的 Sn/SnSb 复合电极电化学性质巨大差异时,利用 EELS 对 Sn/SnSb 粉末及复合电极的元素分布进行了研究。Al-Sharab 等^[48]在研究氟化铁和碳的纳米复合物电极材料时利用 STEM-EELS 联合技术研究了不同充放电状态时氟化铁和碳的纳米复合物的化学元素分布、结构分布及铁的价态分布。Schuster 等^[49]通过联合 EELS/NEXAFS 技术研究了溶剂热处理合成的 LiFePO_4 的充放电行为。其中,用 EELS 得到了不同充放电状态的颗粒表面和内部 Li 的分布,发现 Li 在高维的缺陷处不易嵌入和脱出。Naji 等^[50]在 1999 年就利用 TEM 和 EELS 联用研究了用 $\text{MClO}_4\text{-EC}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$) 作电解液时在嵌锂或者嵌钠时碳表面生成的 SEI 的成分,发现碳表面存在 M_2CO_3 、 ROCO_2M 等化合物。Kohandehghan 等^[51]发现用 ALD 方法在硅的纳米线表面包覆一层 TiN 之后能够大幅提高材料的循环性能。通过 EELS 确定在充放电过程中硅纳米线材料表面及截面的 Si、C、N、Ti、O 的分布,发现材料的循环性提高的原因是在包覆 TiN 之后能够明显的减少 SEI 的生成,从而提高库仑效率和循环性能。Gu 等^[52]研究了硅负极在嵌锂过程中生成的无定型的 Li_xSi 如何向晶态的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 转变的过程,文章中作者利用 EELS、原位的 TEM 和 DFT 理论模拟,发现硅在嵌锂过程中先生成 a- Li_xSi ,当 Li 的量达到 $x=3.75$ 时,a- $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 开始向 c- $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 转变。其中 EELS 清楚地显示了在嵌锂过程中 Li 和 Si 在 Li_xSi 中的分布情况及相应的浓度比。由此可见具有超高分辨率的 EELS 在锂电池中有大量应用,从 20 世纪末对碳负极表面的 SEI 成分的探究,到近两年与原位的 TEM 结合研究充放电过程的机理都有应用。

随着球差校正电镜技术的发展,STEM-EELS 联用将有望对之前研究中无法涉及的电荷有序、局域互占位等问题给出更为精确的结果。环境 TEM 的发展则可能促进原位 EELS 技术在锂电池研究中的发展。

1.5 扫描透射 X 射线显微术

扫描透射 X 射线显微术 (scanning transmission X-ray microscopy, STXM) 是近年发展起来的基于第三代同步辐射光源以及高功率实验室 X 光源、X 射线聚焦技术的新型谱学显微技术。采用透射 X 射线吸收成像的原理,STXM 能够实现具有几十个纳

米的高空间分辨的三维成像,同时能提供一定的化学信息,这方面软 X 射线更为适用。通过硬 X 射线衍射成像,易于聚焦,穿透性强,可以获得更高的空间分辨率,极限目标是 1 个 nm,目前最新的实验技术达到了 5 个 nm。STXM 能够实现无损伤三维成像,对于了解复杂电极材料、固体电解质材料、隔膜材料、电极以及电池可以提供关键的信息,而且这些技术可以实现原位测试的功能。具有较低空间分辨率(微米尺度)的仪器(Zeiss 公司,岛津公司等)已能提供(micro-XCT),用于电池内部叠层电极结构的分析。纳米尺度分辨的实验室仪器,nano-XCT 技术也已商业化,可以对单颗粒实现 3D 成像,但不如同步辐射光源成像质量好。对于 3D 成像的结果,通过软件分析,还可以提供电极层、颗粒的孔隙率、孔的通道弯曲程度等信息。

Sun 等^[53]研究碳包覆的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与未包覆之前相比,具有更好的倍率性能和循环性能。作者利用 STXM-XANES 和高分辨的 TEM 确定了无定型的碳层均一地包覆在 LTO 颗粒表面,包覆厚度约为 5 nm。其中通过 STXM 作者获得了单个 LTO 颗粒的 C、Ti、O 分布情况,其中 C 包覆在颗粒表面。Zhou 等^[54]在研究 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ 纳米棒与石墨烯复合后在充电状态的价态分布图及对应的内部变化时,作者用 STXM 观察到 Fe 的不同价态的分布图,从而观察到了 LMFP-C 在充电过程中的价态变化。Chueh 等^[55]在研究 LiFePO_4 在充电过程中许多纳米颗粒的脱锂情况时,利用 STXM 得到不同充电状态时颗粒上 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的分布情况,从而发现对于纳米的 LiFePO_4 相转变的脱锂过程是非常快的,而触发一个 LiFePO_4 颗粒脱锂却是决定该材料倍率性能的步骤。

由于渴望在三维尺度上了解材料和电池结构在充放电过程中的动态演化信息,STXM 实验技术在锂电池领域的研究具有十分重要的作用。只是目前仪器设备昂贵,光源的实验还不是很方便。相信未来该技术在锂电池领域的应用会越来越多。

1.6 X 射线吸收近边谱

X 射线吸收近边结构谱(XANES)是标定元素及其价态的技术,不同化合物中同一价态的同一元素对特定能量 X 射线有高的吸收,我们称之为近边吸收谱。XANES 分为软 X 射线吸收谱(s-XAS)与硬 X 射线吸收谱(h-XAS),空间分辨尺度在数纳米到毫米范围。通过 h-XAS 近边谱的位置,比对

参考化合物,可以得到元素价态的信息;通过对 h-XAS 实验同时获得的扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)的数据分析,可以获得局域键长、结构有序度、配位环境变化的信息。由于硬 X 射线穿透能力较强,可以实现原位电池的观察。S-XAS 对电子结构更为敏感,通过 DFT 的辅助拟合分析,可以获得精确的价态,甚至是电子在特定电子轨道填充的信息,这对于理解电池充放电过程中的电荷转移非常重要。s-XAS 在高真空下完成,之前无法实现原位技术。目前通过引入环境腔和 Si_3N_4 窗口,已经可以实现原位技术,这对于电池基础研究是个重大利好消息。在 XAS 实验中,还分电子产率(TEY)荧光产率(TFY)两种模式。TEY 更多获得表面信息,TFY 模式获得体相信息。

在锂电池领域中,XAS 主要用于电荷转移研究,如正极材料过渡金属变价问题。Uchimoto 等^[56-57]研究了 LiNiO_2 、 LiCoO_2 中 Li^+ 脱出后 Ni、Co、O 的变价情况。采用软 X 射线观察 Ni、Co 的 L 边吸收谱,O 的 K 边吸收谱。发现 Li^+ 脱嵌后的空穴补偿主要位于 O 的 2p 态,并不是 Ni、Co 价态的升高补偿。后来研究者们对掺杂的 LiMO_2 型化合物正极材料进行了研究。Rosolen 等^[58]研究了 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 化学脱锂过程中的变价情况,得到与电化学脱锂后一致的结构。文闻等^[59]在研究 $\text{LiM}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_4$ 正极材料过程中发现在 5 V 的充放电范围内, Zn^{2+} 也没有变价。Myung 等^[60]、Holzapfel 等^[61]、Kobayashi 等^[62-63]分别研究了 $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ 以及 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料。 $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_2$ 材料中 Mn、Cr 在充放电过程中都变价; $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ 只有 Fe 会变价,并且富铁的情况下变价会比富锂情况困难些^[62]; $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与 LiCoO_2 不同,XANES 检测到颗粒表面含有 Li_2CO_3 和其它额外立方相杂质^[63]。Yang 等^[64]运用 XANES 谱研究了 LiFePO_4 中不同元素形态的存在方式,指明了元素在不同化合物中的特征谱线可以作为 LiFePO_4 基正极材料充放电循环中相转变定量分析的手段之一。Tanaka^[65]将其用于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的研究,验证了第一性原理的计算结果。Akai 等^[66]将 XANES 应用到固体电解质界面膜的研究中,验证了石墨负极 SEI 膜中主要含有 Li_2SO_3 、 ROSO_2Li 、 Li_2SO_4 和含有 C—S—C 或 C—S—S—C 键的有机硫化物,而正极形成的 SEI 膜中主要含有 Li_2SO_4 以及

含有 C—S—C 或 C—S—S—C 键的有机硫化物。并且在 120 °C 没有观察到充电态的负极表面 SEI 膜的溶解,而正极表面 SEI 膜的有机硫化物溶解程度在放电态比充电态更低。王小建等^[67]采用原位的 XANES 技术研究了 LiFePO_4 正极在充放电过程中 Fe 的 K 边变化,发现在充电过程的一开始,Fe 的 K 边便开始移动,表明充电一开始 Fe 的价态便发生变化,由+2 变到+3 价;另外,还采用了软 X 射线吸收谱的部分电子场检测和荧光场检测模式分别探测了 Li 含量在表面和体相的分布,表明 Li 含量在充电过程中,体相的变化慢于表面的变化,这主要是由于扩散长度的影响。Bak 等^[68]运用准原位的 X 射线吸收谱研究了 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料中 Ni、Co 的变价对 O_2 释放的影响,表明 O_2 释放与 Ni、Co 阳离子在材料中的迁移密切相关。这些迁移影响了从层状到无序的尖晶石相再到岩盐相的转变,并且 Ni 优先变成岩盐结构。Nam 等^[69]研究了正极材料的热不稳定性,XANES 表明 Ni 是最不稳定的元素,Co 比 Ni 要稳定,还原过程也稍慢,Mn 是最稳定的过渡金属。禹习谦等对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料储 Na 机制,对于全部钠化的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,计算得到的 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Na}_6\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 比值为 1 : 1,而 XANES 得到的结果与计算的曲线刚好匹配。Yu 等^[70]研究了 NaCrO_2 中的相转机制,XANES 数据表明充电到 3.6 V 后, Cr^{3+} 将转变为 Cr^{5+} ,整个充电过程中,Cr 都稳定在氧八面体位,且没有 Cr^{6+} 形成。马君等^[71]研究了 Mo 掺杂的 Li_2MnO_3 材料,XAS 谱表明在 Mo^{5+} 取代的氧化物中, Mo^{5+} 和 O^{2-} 都在脱锂过程中贡献了电子。另外, Mo^{5+} 的取代提高了 O^{2-} 、 Mn^{4+} 迁移的电荷容忍性。马君等^[72]还研究了纯 Li_2MoO_3 材料,XANES 谱表明充电过程中, Mo^{4+} 转变成 Mo^{6+} ,并且 MoO_6 八面体出现局部扭曲;而放电过程中,材料并没有回到初始状态,再 Li 嵌入过程中,Mo 减少了,但平均价态仍然是+4 价,并且边前峰并没有回到初始值,这意味着完全放电态处于初始态和部分充电态之间。Liu 等^[73]也利用软 X 射线吸收谱研究了 LiFePO_4 在充放电过程中 Fe^{2+} 的变价情况,并深入研究了其相转变和锂化对电子结构的影响。具体将在 3.2 节介绍。

1.7 杂质测量

除了通过上述分析手段外,X 射线荧光光谱分析和振动样品磁强计也被广泛应用于杂质分析。

X 射线荧光光谱(XRF)分析利用初级 X 射线

光子或其它微观离子激发待测物质中的原子,使之产生荧光(次级 X 射线)而进行物质成分分析和化学态研究的方法。按激发、色散和探测方法的不同,分为 X 射线光谱法(波长色散)和 X 射线能谱法(能量色散)。根据色散方式不同,X 射线荧光分析仪相应分为 X 射线荧光光谱仪(波长色散)和 X 射线荧光能谱仪(能量色散)。XRF 被工业界广泛应用于锂离子电池材料主成分及杂质元素分析。对某些元素检出限可以达到 10^{-9} 的量级。

振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)可完成磁滞回线、起始磁化曲线、退磁曲线及温度特性曲线、IRM 和 DCD 曲线的测量,具有测量简单、快速和界面友好等特点。适用于各种磁性材料的测量,对样品的形状没有要求。作为含过渡金属正极材料中检测游离的磁性过渡金属杂质是一个较为方便的实验技术。

2 形貌表征

形貌一般采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、STXM、扫描探针显微镜(SPM)进行表征。SPM 中的原子力显微镜(AFM)大量应用于薄膜材料、金属 Li 表面形貌的观察,主要用在纳米级平整表面的观察。这里主要介绍扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)。

扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)作为传统的电子成像技术,在锂离子电池研究的诸多领域中都有广泛的应用。使用环境腔后,二者都可以对实际体系进行观察,并具有一定的时间分辨能力,可以原位观察模型电池工作、材料受热、外电场影响下的形貌变化。SEM 收集的是样品表面的二次电子信息,它的衬度反映了样品的表面形貌和粗糙程度。SEM 的空间分辨率可以达到 10 nm,实际分辨率受限于样品的导电性和电镜腔体的环境。虽然 SEM 的分辨率远小于 TEM,但它仍是表征电池材料的颗粒大小和表面形貌的最基本的工具(图 9)^[74]。同时,通过对循环后的电极材料进行 SEM 观察,可以直观地分析电极材料在循环过程中的形貌变化,找出电池失效的可能原因,有助于改进电极材料的设计。

本课题组利用密封转移盒在样品的转移过程中保护样品,避免样品在从手套箱转移到 SEM 电镜腔体的过程中接触空气。借助这个特点,本组在利用非原位 SEM 手段观察电极材料在循环过程中的

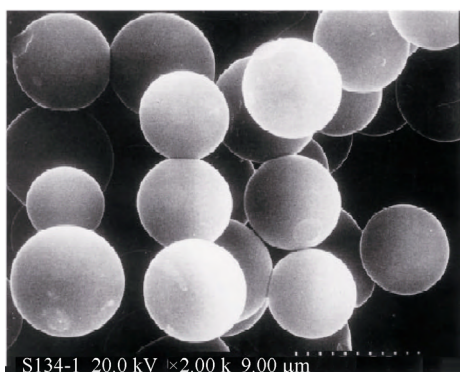


图9 硬碳球的 SEM 二次电子像^[74](*Carbon* 杂志拥有此图版权)

Fig.9 SEM image of the hard carbon sphere^[74] (*Carbon* has this image copyright)

形貌变化时做了一系列的工作。何宇等^[75]利用这个装置,非原位地表征了硅柱子在循环过程中的形貌变化,直观地研究了硅的体积形变对电池性能带来的影响(图10)。李文俊等^[26]利用密封转移盒转移样品的基础上,重新设计了针对金属锂电极的扫描电镜的样品托架,确保了在每次 SEM 观测中,探测的都是样品的同一个位置。利用这个特点,他研究了金属锂电极在 Li 的嵌入和脱出过程中表面孔洞和枝晶的形成过程。

相对于 SEM,TEM 具有更高的分辨率,广泛被用来分析材料的表面和界面形貌和特性。在关于表面包覆以及阐述表面 SEI 的文献中^[76-77],都用到

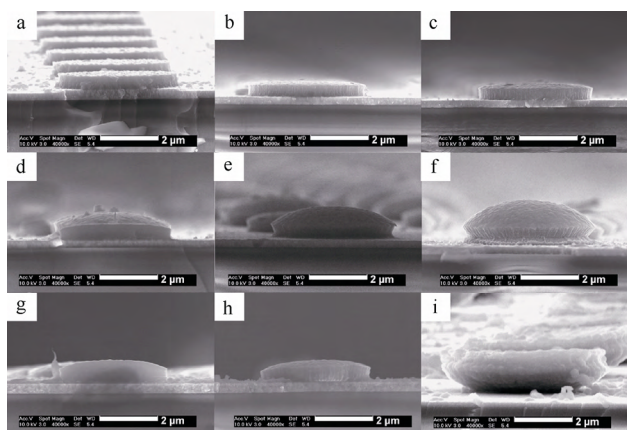


图10 循环过程中硅柱子的形貌变化^[75](*能源杂志*拥有此图版权)

Fig.10 Morphology evolution of the silicon pillar during cycling^[75] (*Journal of Power Source* has this image copyright)

了 TEM 的表征技术。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,研究者得以在 TEM 电镜腔体中组装原位电池,同时借助于 TEM 的高分辨特性,对电池材料在循环过程中的形貌和结构演化进行实时的测量和分析。黄建宇等^[78]利用原位样品杆对 SnO_2 在离子液体中嵌脱锂过程中的形貌和结构演化进行了原位表征。随后,他们^[79]对 TEM 原位电池实验的装置进行了改进,利用在金属 Li 上自然生产的氧化锂作为电解质,代替了原先使用的离子液体,提高了实验的稳定性,更好地保护了电镜腔体。Gu 等^[80]利用氮化硅窗口保护的液态样品池,利用传统的电解液组装了原位电池,对硅纳米线的嵌脱锂行为进行了研究。但是这种技术对于样品池设计的要求极高,并且存在污染和损坏电镜腔体的潜在风险。Santhanugopalan 等^[81]利用薄膜技术生长出了全固态电池,并利用 FIB 进行切割,将切片后的电池放入电镜腔体中,利用原位样品杆的针尖接触固态电池的两个电极,进行充放电循环。在这个工作中,他们研究了循环过程中锂硅界面的演化。这种技术稳定、安全,但同时也需要制作全固态薄膜电池及切片的技术基础。同时,配合 SEM 和 TEM 仪器自带的能量耗散 X 射线谱(EDS),TEM 中的电子能量损失谱(EELS),还可以进一步分析元素组成。

3 材料晶体结构表征

表征材料晶体结构的主要有 X 射线衍射技术(X-Ray diffraction, XRD)、扩展 X 射线吸收精细谱(extended X-Ray absorption fine spectroscopy, EXAFS)、中子衍射(neutron diffraction)、核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)以及球差校正扫描透射电镜等。此外,Raman 散射也可以通过涉及晶格振动的特征峰及峰宽来判断晶体结构及其对称性。表1给出了这几类技术的一个简单的总结比较。

综上所述,同是表征材料结构的技术,得到的信息、针对的物质元素形态仍有不同,运用这些技术相互弥补,能够得到锂离子电池材料精细的结构及其变化情况。以下对其简单介绍、总结与探讨。

表 1 锂电池研究中所采用的材料晶体结构表征技术比较

Table 1 comparison of characterization techniques of crystal structure in lithium ion battery				
技 术	探针粒子	探测粒子	得到的信息	特 点
X 射线衍射	光子	光子	材料内部平均结构信息	反映块体材料平均晶体结构性质，平均的晶胞结构参数变化，拟合后可以获得原子占位信息
扩展 X 射线吸收精细谱	光子	光子	材料内部局部的结构变化	同步辐射光源辐射的高强度 X 光源，探测局部区域的结构变化，获得配位环境、近程结构信息
中子衍射	中子	中子	材料的结构和内部粒子的运动学信息	与原子核作用，可以区分邻近原子及同位素，探测 Li 等轻原子，中子穿透强，可以做原位实验；变温后可以获得原子在晶格中的扩散轨迹
核磁共振	电磁波	电磁波	材料内部的局部结构和电子性能	对正极材料掺杂对电子结构的影响灵敏；可以探测离子扩散系数，
球差校正扫描透射电镜	电子	电子	局部区域的原子结构、排布	原子级实空间成像，可清晰看到晶格与原子占位；对样品要求高；可以实现原位实验
Raman 光谱	光	光	特征晶体结构的识别、结晶度、晶格畸变等信息	可以无损、非原位检测，也可以 2D 成像、时间分辨；对样品要求不高，只要有 Raman 活性

3.1 X 射线衍射

X 射线衍射是通过入射的 X 射线光子与样品中原子的电子相互作用，出射的衍射可以反映材料的结构信息，是一个平均的统计结果。通过 XRD，可以获得材料的晶体结构、结晶度、应力、结晶取向、超结构等信息。微聚焦 XRD 具有一定的空间分辨能力，目前基于同步辐射光源技术可以实现 20 nm 以上区域的衍射，今后发展的目标是空间分辨率 1 nm。目前 XRD 衍射探测器可以实现毫秒量级的记录，今后会朝着更快的方向发展。对于锂离子电池研究而言，现有的时间分辨水平已经能够完成大多数的原位 XRD 实验。此外，快速记录的能力还被用来发展高通量样品表征手段，有利于实现多批次样品的筛选表征。

李国宝等^[82]利用 X 射线衍射谱(XRD)区分了人造石墨、1600 处理的炭黑、1600 处理的焦炭、1200 处理的石油焦、1600 处理的石油焦 5 种碳族负极材料,并讨论了嵌锂容量与晶粒尺寸的关系。Peres 等^[83]对 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ 电化学脱锂后的 $\text{Li}_{0.63}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ 正极材料进行了 XRD 精修,发现与层状的 NaNiO_2 相比,结构扭曲很微弱,John-Teller 效应并不是晶格扭曲的驱动力。Thomas 组^[84-85]利用 XRD 直接观察了过渡金属氧化物嵌锂过程中 $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ 相 ($x=0、0.5、1、2、3、6$) 的变化序列。为了弄清楚连续嵌锂过程中晶体发生的一系列变化,Thurston 等^[86]首次将原位的 XRD 技术应用到锂离子电池中。通过利用同步辐射光源的硬 X 射线探测原位电池装置中的电极材料,直观地得到了

晶格膨胀和收缩、相变、多相形成的结果。Eriksson 等^[87]通过原位的 XRD 研究了 LiMn_2O_4 正极材料的结构和动力学特性,发现在不同倍率下充放电峰位有所移动但峰形都没有宽化,解释了球磨的 LiMn_2O_4 基正极材料有高的充放电倍率性能的原因。杨晓青等^[88-89]基于同步辐射的原位 XRD 研究了 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料和碳包覆的 Si 负极材料, $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 材料 2 V 以上的充放电伴随着类似 LiNiO_2 材料 H1 到 H2 的可逆的相转变,而 LiNiO_2 材料 4.3 V 以上的 H3 相被抑制。王小建等^[90]采用原位 XRD 研究了 LiFePO_4 正极材料充放电过程中两相变化,结果表明其是个典型的两相反应,没有看到中间相,也没有看到固溶体反应的特征(图 11)。

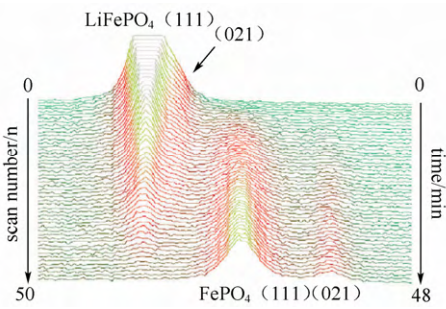


图 11 LiFePO_4 原位脱锂 X 射线谱：(111) 和 (021) 晶面衍射演化细节^[90] (Chemical Communications 杂志社拥有此图版权)

Fig.11 XRD patterns during in situ chemical delithiation of LiFePO_4 : evolution details of (111) and (021) reflections^[90] (Chemical Communications has this image copyright)

负极材料中,研究发现碳包覆的 Si 负极材料的脱嵌锂反应首先发生在石墨中,然后在 Si 中,解释了该材料高比容量和循环性能的原因。Hatchard 等^[91]利用原位 XRD 研究了非晶硅(a-Si)与 Li 合金化的反应,研究表明 2.5 μm 是 a-Si 薄膜厚度的一个临界尺寸,只有大于这个厚度时, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 的晶相才会在放电到 30 mV 时形成。刘立君等^[92]研究了 Al_2O_3 包覆的 LiCoO_2 ,提出了 LiCoO_2 型的正极材料过充导致容量衰减的机制以及表面包覆的作用机制。随后几年中,原位 XRD 技术被广泛用来研究 $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ 纳米复合物、 $\text{LiM}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_4$ 、 $(1-x)\text{LiNiO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 MnO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 包覆的 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 TiSnSb 等多种正负极材料^[59, 93-102]。

Yao 等^[103]利用 *in-situ* XRD 技术研究了锂离子电池中 Li_2O_2 和 Li_2O 的热稳定性。 Li_2O_2 的晶格参数在 280 K 时显著减小, c/a 比升高。随着温度升高 Li_2O_2 转化为 $\text{Li}_2\text{O}_{2-\delta}$, 在 300 K 以上出现 $\text{Li}_{2-\delta}\text{O}$ 相。原位变温的技术也被广泛用来研究电池材料的热稳定性,合成反应机理,不再详细描述。

3.2 扩展 X 射线吸收精细谱

扩展 X 射线吸收精细谱(extended X-Ray absorption fine spectroscopy, EXAFS)是通过 X 射线与样品的电子相互作用,吸收部分特定能量的入射光子,来反映材料局部结构差异与变化的技术,具有一定的能量和时间分辨能力,主要获得晶体结构中径向分布、键长、有序度、配位数等信息;通常需要同步辐射光源的强光源来实现 EXAFS 实验。

Rougier 等^[104]采用扩展 X 射线吸收精细谱(EXAFS)研究了准二维的 LiNiO_2 嵌锂后 NiO_6 八面体由于 Jahn-Teller 效应导致局部的形变,其中 Jahn-Teller 是由于 Ni^{3+} 处在低自旋态引起的。其与 NaNiO_2 不同,没有宏观形变,只有微观的形变,这对后期嵌锂有至关重要的作用。随后研究者们对其变体(如 $\text{Li}_{0.65-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ^[83]、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ^[58, 61]、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ^[61]等)分别作了类似的研究。Chadwick 等^[105]在对 LiMnO_2 的研究中没有发现 Jahn-Teller 效应引起的 Mn 离子周围配位原子的畸变。Paolone 等^[106]对 LiMn_2O_4 这类价格便宜、有一定应用前景的材料做了研究,表明存在两种 Mn—O 键长,当在高温测量时只存在一种 Mn—O 键长,

正好与中子散射的数据一致。Chadwick 等^[105]则在 LiMn_2O_4 的基础上研究了掺杂 Co、Ni、Ga、In 样品的结构,发现 Co、Ni 替代了 LiMn_2O_4 中 Mn 的位置,而 In、Ga 则既占据了 Li 位,也占据了 Mn 位。除了正极材料, Jung 等^[107-108]通过用 EXAFS 分析研究了嵌 $\text{SnO}_x/\text{CuO}_x$ 的碳纳米负极材料的电化学性质,表明嵌 $\text{SnO}_x/\text{CuO}_x$ 的碳纳米纤维具有一个无序的结构,形成了 SnO_x 颗粒的特殊分布,由此导致电化学性能有所提升。由于硬 X 射线主要用于探测过渡金属 K 吸收边的电子,若要探测更轻元素(如 C、N、P、O、F 等)的变价需要软 X 射线吸收谱。另外,软 X 射线也能探测过渡金属 L 吸收边的电子。刘啸嵩等^[73, 109]通过软 X 射线给出了相变以及 Li_xFePO_4 纳米颗粒和单晶脱嵌锂对电子结构影响的研究,原位软 X 射线 Fe 的 L 边吸收谱形象地显示了脱嵌锂的过程,谱的两相拟合与两相转变反应一致,提供了 Li 在电极上成分和分布梯度的精确信息。

元素敏感的、时间分辨的 Quick-EXAFS 技术可以研究当多种可发生电荷转移的元素共存时,各自的响应动力学。目前似乎只有这种技术能实现这一功能。最近,禹习谦等^[110]在研究富锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2[0.5\text{Li}(\text{Ni}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375})\text{O}_2 \cdot 0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3]$ 动力学特性时,通过 XAS 谱发现除了 Ni、Co 还原反应贡献的容量外,一大部分可逆容量来源于富锂层状材料。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 。

3.3 中子衍射

从原理上讲,X 射线衍射是光子与原子的核外电子相互作用,核外电子越多,作用强度越大。因此,当锂离子电池材料中有较大的原子存在时,X 射线将难以对锂离子占位进行精确的探测。与 X 射线不同,中子衍射是中子与原子的原子核相互作用,其作用强度对于特定的原子是特定值。中子对锂离子电池材料中的锂较敏感。因此中子衍射在锂离子电池材料的研究中发挥着重要作用。如图 12 所示,给出了近 20 年以来,中子衍射应用到锂离子电池中产生的文章数量变化趋势。由此可见,中子衍射在锂离子电池中应用越来越广泛。

引文报告 主题= (neutron and lithium and batteries)

时间跨度=所有年份。数据库=SCI-EXPANDED, CPCI-S, CCR-EXPANDED, IC。

此报告中的引文均来源于Web of Science收录的文献。执行“被引参考文献检索”，可查看Web of Science未收录文献的引文。

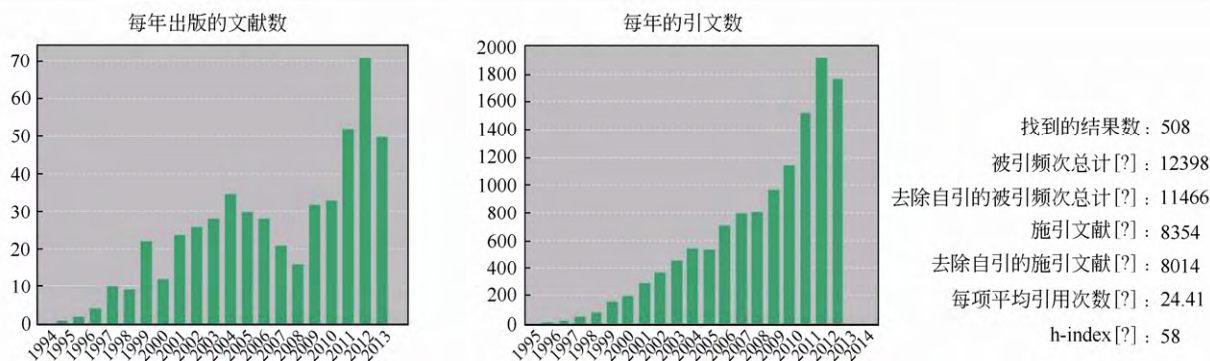


图 12 中子衍射应用到锂离子电池中产生的文章数量

Fig.12 Papers in lithium ion batteries which contains neutron diffraction

图 13 为化学脱锂前后 Li_2MnO_3 的中子衍射谱^[104]。中子衍射能准确给出锂离子电池材料中的 Li^+ 占位。2013 年, Arbi 等^[111]通过中子衍射确定了锂离子电池固态电解质材料 LATP 中的 Li^+ 占位, 他们使用中子衍射数据反演得到傅里叶图, 从而给出了此材料中 Li^+ 的准确占位。由于中子与锂原子核相互作用时存在半波损, 所以 Li^+ 的中子散射长度为负值 (中子散射长度为 $-0.214 \times 10^{-12} \text{ cm}$), 而其它大部分过渡金属原子的中子散射长度为正值, 利用此特性可以很好地测定锂离子电池材料中的互占位问题, 在提高材料的脱嵌锂速率研究中发挥作用。2014 年, Li 等^[112]借助中子衍射与 X 射线衍射相互补充, 确定了锂离子电池正极材料 LiFePO_4 中存在 Li/Fe 互占位, 利用 Rietveld 精修定量给出了互占位的比例, 进一步证实了此材料中 Li/Fe 互占位。中子衍射在锂离子电池材料中的另一个重要应用是确定材料中的 Li^+ 运动通道。利用中子衍射结合最大熵模拟计算方法是目前唯一可以间接观察锂离子电池材料中 Li^+ 运动通道的实验方法。2008 年 Nishimura 等^[113]利用常温和高温 (620 K) 中子衍射数据结合最大熵方法给出了目前广泛应用的锂离子电池正极材料之一的 LiFePO_4 中的一维弯曲 Li^+ 运动通道。2012 年 Han 等^[114]利用一系列温度梯度的中子衍射数据结合最大熵方法给出了锂离子电池材料 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 中的 Li^+ 运动通道。汪锐等^[115]利用中子衍射技术研究了富锂相 Li_2MnO_3 化学脱锂前后结构的变化。并通过计算验证了化学脱锂后 $\text{Li}_{1.75}\text{MnO}_3$ 中 1.75 个 Li 占据 $2c$ 位和 $4h$ 位的量分别为 $0.7 (\pm 0.3)$ 和 $0.9 (\pm 0.1)$, 初步发现 Mn 、 O 也存在晶格中移动的可能。

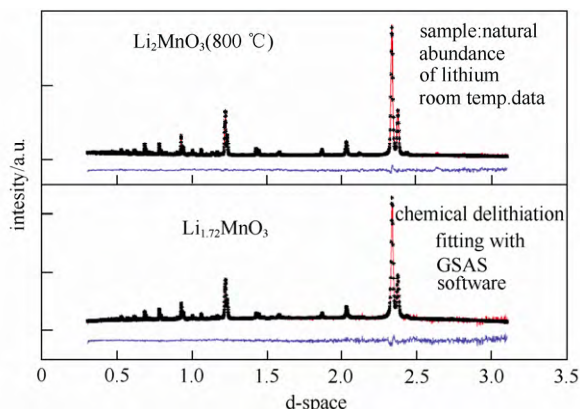


图 13 化学脱锂前后 Li_2MnO_3 的中子衍射谱^[104] (先进能源材料杂志社拥有此图版权)

Fig.13 Neutron diffraction patterns of Li_2MnO_3 before and after chemical delithiation.^[104] (Advanced Energy Material has this image copyright)

做一次中子衍射实验需要较长时间, 通常需要较大的样品量。最近发展的散裂中子源把中子的通量提高了几个数量级, 这不仅可以提高数据的质量, 还可以缩短实验时间。伴随着英国的 ISIS 升级完成, 美国 SNS 和日本 J-PARC 的相继投入运行, 中国散裂中子源 (CSNS) 也紧跟世界的步伐, 在紧锣密鼓的建设之中, 预计 2018 年投入使用, 届时 CSNS 将使我国成为世界四大散裂中子源研究中心之一。此外, 今年欧洲散裂中子源 (ESS) 也已经宣布动工开建, 预计 2023 年建成运行。随着世界各大散裂中子源的相继修建和投入运行, 必然有越来越多的中子散射研究人员投入到锂离子电池的研究之中, 这对于锂电的发展具有重大助益。

3.4 核磁共振

核磁共振 (nuclear magnetic resonate, NMR) 技术是观测原子的方法, 额外施加电磁场来干涉低能态的核自旋转向高能态, 再回到平衡态便会释放出射频, 产生 NMR 信号。1946 年, 费利克斯·布洛赫和爱德华·珀塞尔发现, 将具有奇数个核子 (包括质子和中子) 的原子核置于磁场中, 再施加以特定频率的射频场, 就会发生原子核吸收射频场能量的现象, 这是人们最初对核磁共振现象的认识。NMR 具有高的能量分辨、空间分辨能力, 能够探测材料中的化学信息并成像。Grey 等^[116]对 NMR 在锂离子电池正极材料中的研究开展了大量的研究工作, 并进行了总结。表明从正极材料的 NMR 谱中可以得到丰富的化学信息及局部电荷有序无序等信息, 并可以探测顺磁或金属态的材料, 还可以探测掺杂带来的电子结构的微弱变化来反映元素化合态信息。另外结合同位素示踪还可以研究电池中的副反应等。NMR 也能用于负极材料的研究, Key 等^[117]通过原位的 NMR 研究了 Si 的放电过程, 发现放电过程中首先在 Li 阵列中形成独立的 Si 原子和小的 Si—Si 团簇, 在放电末态 Si—Si 键断裂, 全部形成独立的 Si 原子, 同时锂硅化物与电解液自发反应, 解释了自放电和容量损失的原因, 该效应在加入 CMC 添加剂后显著改善。NMR 也具有时间分辨的能力, Bhattacharyya 等^[118]开发了一种时间分辨的原位 NMR 技术, 定量分析金属 Li 表面枝晶的形成和脱出。这一实验的前提假设是 Li 的总量是一定的, NMR 信号的强度变化完全源于 Li 表面枝晶的形成。Wiaderek 等^[119]将 NMR 谱与 PDF 卡片数据深度分析相结合, 给出了对 FeOF 负极材料充放电机理的深刻认识, 认为在循环一周后, 虽然表现出容量可逆的性能, 但 NMR 谱及相关 PDF 数据的键价和分析表明充电末态得到的材料并不是初始材料的相, 而是变成了富 F 的金红石相和富 O 的岩盐相, 且 Fe 优先在富 F 的金红石相中发生反应。NMR 技术还可以用于探测材料的电导率, 将在下一篇文章中介绍。

目前采用 NMR 的成像技术可以对一个颗粒内部相转变反应进行研究, Ilott 等^[120]利用时间分辨率足够高的原位核磁共振成像 (*in-situ* MRI) 技术成功获得了电化学双层电容器电池 (EDLCs) 中工作电极离子占位与化学位移信息的实时变化图谱, 详

细地说明了多孔碳电极吸附环境的化学位移机制, 并通过化学位移图像可以得到充放电过程中占主导地位的电荷储存机制^[120]。

3.5 球差校正的扫描透射电镜

球差校正的扫描透射电镜 (spherical aberration-corrected scanning transmission electron microscopy, STEM) 技术用球差校正器连续减小物镜球差系数至零值甚或负值。球差系数绝对值很小时, 电镜的空间分辨本领大大提高, 达到甚至超过电镜的信息极限。空间分辨本领高于信息极限时, 像的最佳分辨率将取决于信息极限^[121]。因此, 球差校正的扫描透射电镜可以用来观察原子的排布情况。Yang 等^[122]首次利用亚埃级透射电镜观察到 Li、Co、O 的原子级排布的晶格条纹。但这并不是实空间真实的原子排布, Oshima 等^[123]利用环形明场成像的球差校正扫描透射显微镜 (ABF-STEM) 观察到了 Li_2VO_4 中 Li、V、O 在实空间的原子排布, 其中明暗强度中菱形晶格中的 V、O、Li 的比例为 4 : 2 : 1。Lu 等^[124]制备了 TiNb_2O_7 负极材料, 研究了它的电化学脱锂嵌锂的性质, 循环伏安检测到 $\text{Nb}^{5+/4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+/3+}$ 的氧化还原电对, 但是 $\text{Nb}^{4+/3+}$ 的氧化还原电对没有被检测到。STEM 观察到的嵌锂位与第一性原理计算得到的结果一致。Huang 等^[125]通过对 PLD 制备的 LiCoO_2 外延膜退火前后原子在晶格的排布变化的研究, 发现退火过程中, Li 层和 Co 层的原子在移动, 而 O 层的原子保持不动。同时退火导致界面变粗糙, 限制了 LiCoO_2 和 Al_2O_3 基底的界面反应。Hayashi 等^[126]对商业的电池做了研究。STEM 表面正极材料表面在循环后存在一层很厚的退化的表面层。作者课题组与谷林合作应用此技术在锂电池材料方面开展了一些研究工作, 从原子级别的角度观察了 LiCoO_2 ^[127]、 Li_2MnO_3 ^[115]、 Li_2MoO_3 ^[72]等正极材料的脱嵌锂机制。如图 14 所示, 从原子级的视角直观地观察到了 Li_2MnO_3 在充放电过程中 Li、Mn、O 原子的占位的变化过程。然后通过 O 平面、Li 平面以及 LiMn 平面的分析, 得出 Li 可以从 LiMn 层脱出又重新嵌回局部区域。Mn 也会在充放电过程中迁移到 Li 层。

锂离子电池的动力学特性、结构稳定性、表面反应均与材料中的原子占位有关, 特别是 Li^+ 、 O^{2-} 。原子尺度的观察结果可以与宏观属性直接关联, 具

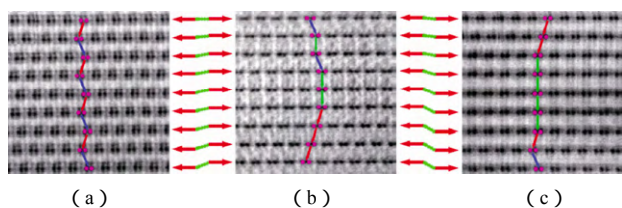


图 14 ABF-STEM 电镜图：(a) 原始 Li_2MnO_3 ；(b) 充电到 4.8 V 的 Li_2MnO_3 ；(c) 充电到 4.8 V 后放电到 2 V 的 Li_2MnO_3 [104] (先进能源材料杂志拥有此图版权)

Fig.14 ABF electron micrographs of: (a) initial Li_2MnO_3 ; (b) Li_2MnO_3 charged to 4.8 V; and (c) Li_2MnO_3 discharged to 2 V after being charged to 4.8 V [104]

(Advanced Energy Material Magazines have this image copyright)

有十分重要的意义。此外，结合高空间分辨的 EELS，可以实现电荷有序的直接观察。Lu 等 [128] 利用球差校正的高分辨扫描透射电镜获得了与理论计算一致的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶格照片，环形明场相的照片清楚展示了脱嵌锂过程中，Li 占位随嵌锂含量的增多从 8a 位迁移到 16c 位。结合 EELS 谱表明，钛离子根据 Li^+ 与 e 的相互作用强弱在局部区域显示出不同的化合价，表现出 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 电荷有序性，这与理论计算结果一致。

固体离子学的终极梦想之一是直接观察固体中 Li^+ 的运动，相信今后时间分辨 (fs) 的球差电镜技术如果能有幸研制成功，将能回答长期存在的科学问题。

3.6 Raman 光谱研究晶体结构

Raman 光谱可以用于研究晶体结构，早期的研究集中关注于 Li_xCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 等材料。 LiCoO_2 是最早商业化应用的正极材料，具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的构型，最早的 LiCoO_2 的拉曼光谱由 Inaba 等 [129] 报道，对用 Ni 取代了 Co 的位置后进行了表征。 LiCoO_2 中有两种拉曼活性模式，Co—O 伸缩振动 A_{1g} 的峰与 O—Co—O 的弯曲振动 E_g 的峰 [130]。另一种具有层状结构的正极材料 LiNiO_2 以及二元材料 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$) 也获得了广泛研究，使用 Ni 替代部分 Co 之后并不改变原来材料的空间群，但随着 Ni 含量的增加， LiCoO_2 原有的 A_{1g} 和 E_g 拉曼振动活性强度变弱，因此 LiNiO_2 的拉曼散射强度很弱，这也和菱形结构的坍塌与 LiNiO_2 电子电导更高有关系 [131]。三元正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 自从 2001 年被 Ohzuku [132] 报道后，也得到了广泛

的研究。 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 的拉曼光谱证实了在 3 ~ 4.5 V 的充放电过程中原有的层状结构不会发生改变，此斜六方的层状结构在 500 cm^{-1} 和 560 cm^{-1} 的位置上有标志峰 [133]。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 有两种晶体结构，空间群为 Fd-3m 和 P4332 。 Fd-3m 结构，Li 原子占 8a 位置，Ni 原子和 Mn 原子随机占 16d 位置，O 原子占 32e 位置。因为 Ni/Mn 原子随机占位，这种结构也被称为“无序”结构。这种结构常含有岩盐相杂质，如 Ni_xO [134]、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ [134] 或 $\text{LiNiMn}_x\text{O}_2$ [135]，同时其尖晶石相内有氧缺陷 [136]，所以晶胞参数随着氧缺陷不同可从 8.165 \AA ($1\text{ \AA} = 0.1\text{ nm}$) 到 8.277 \AA (因为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ 中，更多的氧缺陷，会产生更多较大半径的 Mn^{3+})。空间群为 P4332 的结构，通常为化学计量比的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，Li 原子位于 8c 位置，Ni 原子在 4a 位置，Mn 原子在 12d 位置，O 原子在 8c 和 24e 位置。因此，这种结构也叫“有序”的结构。不同文献报道的晶胞参数从 8.117 \AA 到 8.170 \AA [135]。这些晶胞参数的不同跟合成的路径以及表征技术有关。由于 Ni 和 Mn 的电子散射因子相似，普通的 XRD 难以区分，长时间扫描或使用同步加速器 X 射线衍射利用精修可以达到目的。中子衍射是一种区分不同原子核的元素的有效方法，因为中子是与核相互作用的，不同于与电子的相互作用。拉曼光谱也可以成功地区分这两种结构。如图 15 所示， Fd-3m 相的 Raman 光谱 Ni—O 振动峰不尖锐，只是一个小鼓包 [137]。而对于锂离子电池常用的负极材料石墨，拉曼光谱也是一个极其有利的表征方式。对于碳材料，在拉曼光谱

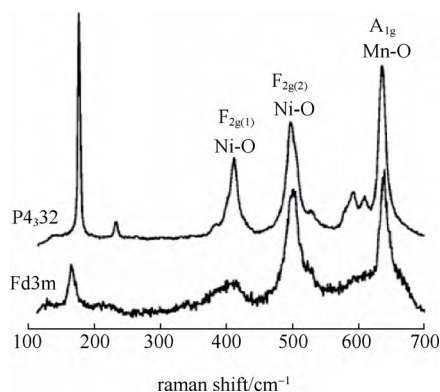


图 15 Fd-3m 和 P4332 结构的 Raman 图谱 [137] (材料化学杂志拥有此图版权)

Fig.15 Raman spectroscopy Fd-3m and P4332 structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [137] (Chemical of Materials has this image copyright)

中有 D 峰和 G 峰这两个最显著的表征峰, D 峰代表的是碳材料内某些缺陷的存在或者形变, G 峰代表的是碳原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动。Hardwick 等^[138]利用原位拉曼光谱技术, 对石墨表层嵌锂脱锂过程造成的石墨化的无序和畸变进行了研究, 发现随着电位的降低 D 峰逐渐消失, 意味着这种形变不均匀, 即嵌锂是不均匀的, 即使倍率降至很低 C/37 以下, 也不能使嵌锂均匀, 这种在嵌锂过程造成的畸变是不可逆的。

4 物质官能团的表征

官能团又称官能基、功能团, 是决定有机化合物化学性质的原子和原子团。常见官能团有羟基、含卤素取代基、含氧官能基、含氮官能基以及含磷、硫官能团 5 种。常用的表征官能团的技术有拉曼散射光谱 (raman scattering spectroscopy, RS)、傅里叶变换红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)、深紫外光谱 (ultra violet spectroscopy, UV) 等。这些光谱技术都具有一定的能量分辨、时间分辨能力。紫外光谱主要用于溶液中特征官能团的分析, 如溶液中多硫离子、多碘离子的分析。这里主要介绍拉曼散射光谱和傅里叶变换红外光谱。

4.1 拉曼散射光谱

拉曼光谱属于分子振动光谱, 但它得到的振动能级信息不是来自样品对光的吸收, 而是来自样品的散射。拉曼效应是由印度物理学家拉曼在单色光照射液体苯后散射出的与入射光频率不同谱线的实验中发现的, 从拉曼光谱可以得到分子振动和转动的信息。拉曼效应产生的原因在于入射光与物质发生相互作用, 如果散射光的频率不发生变化, 则发生瑞利散射; 如果散射光的频率低于入射光, 即一部分入射光把能量传递给物质, 发生斯托克斯散射; 如果散射光的频率高于入射光, 即入射光从物质内部得到部分能量, 发生的则是反斯托克斯散射。通常斯托克斯散射的强度要比反斯托克斯散射强得多, 因此在拉曼分析中, 通常使用斯托克斯散射光线。而斯托克斯光的频率与激发入射光源的频率之差称之为拉曼位移。

拉曼光谱适用于对称结构极性较小的分子, 例如对于全对称振动模式的分子, 在激发光子的作用下, 会发生分子极化, 产生拉曼活性, 而且活性很强。通常准备测量拉曼光谱的样品无需特殊处理,

在锂离子电池电极材料的研究中有着广泛的应用。Baddour-Hadjean 与 Pereira-Ramos 在 2010 年的一篇综述中较详细的讲述了拉曼光谱在锂电池中的应用^[139]。在锂离子电池电极材料表征时, 由于拆卸和转移过程难免人为或气氛原因对电极材料造成干扰, 因此原位技术与拉曼光谱一起用在了电极材料的表征上。拉曼光谱对于材料结构对称性、配位与氧化态非常敏感, 可用于测量过渡金属氧化物。

对于拉曼光谱的灵敏度不够的情况, 可以使用一些 Au 和 Ag 等金属在样品表面进行处理, 由于在这些特殊金属的导体表面或溶胶内靠近样品表面电磁场的增强导致吸附分子的拉曼光谱信号增强, 称之为表面增强拉曼散射 (SERS)。SERS 可以很好地测量拉曼信号很弱的材料, 李桂峰等^[140]利用 SERS 对锂离子电池负极材料表面形成的 SEI 膜进行了研究。在研究中使用 Au 片和 Ag 片作为电极, 发现银片低电位下形成的 SEI 膜主要为非晶态的 Li_2CO_3 和 $LiOH \cdot H_2O$, 而在金片放电至 1.0 V 的拉曼光谱中还观察到了 $LiOH$ 和 RCO_2Li 的存在。而在电解液微水状态下, RCO_2Li 会和水发生反应生成 Li_2CO_3 , 因此 SEI 膜能稳定存在的成分为 Li_2CO_3 、 $LiOH$ 和 $LiOH \cdot H_2O$ 以及拉曼光谱中难以观测到而在红外中已经证实的 LiF 。在锂空电池中, 大家普遍认为放电过程会有中间产物 LiO_2 的产生, 但由于 LiO_2 的不稳定性, 现有的很多手段难以证实其存在。Peng 等^[141]利用 SERS 的手段证实了锂空电池充放电过程中确实存在着中间产物 LiO_2 , 而在充电过程中 LiO_2 并没有观测到, 说明了锂空电池的放电过程是一个两步反应过程, 以 LiO_2 作为中间产物, 而充电过程是不对称的一步反应, Li_2O_2 的直接分解, 由于 Li_2O_2 导电性差分解困难, 这也是导致充电极化大于放电极化的原因。

4.2 红外光谱

红外光谱使用的波段与拉曼类似, 不少拉曼活性较弱的分子可以使用红外光谱进行表征, 红外光谱也可作为拉曼光谱的补充, 红外光谱也称作分子振动光谱, 属于分子吸收光谱。当样品受到频率连续变化的红外光照射时, 分子吸收其中的一些频率的辐射, 分子振动或转动引起偶极距的净变化, 使振动或者转动的能级从基态跃迁至激发态, 对应于这些区域的透射光光强减弱, 记录下来的透过百分率对波数或者波长的曲线, 也就是红外光谱。红外光谱主要用于化合物鉴定与分子结构表征, 也可用

于定量分析。与拉曼光谱相比,极性官能团的红外光谱更为强烈,如C=O的伸缩振动的红外光谱比相应的拉曼光谱更为显著。依照红外光区波长的不同可以将红外光区分为三个区域:近红外区,即泛频区,指的是波数在 4000 cm^{-1} 以上的区域,主要测量O—H、C—H、N—H键的倍频吸收;中红外区,即基本振动区,波数范围在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,也是研究和应用最多的区域,主要测量分子振动和伴随振动;远红外区,即分子振动区,指的是波数在 400 cm^{-1} 以下的区域,测量的主要是分子的转动信息。但是由于水是极性很强的分子,它的红外吸收非常强烈,因此水溶液不能直接测量红外光谱,通常红外光谱的样品需要研磨制成KBr的压片。

通常红外光谱的数据需要进行傅里叶变换处理,因此红外光谱仪和傅里叶变化处理器联合使用,称为傅里叶红外光谱(FITR)。在锂离子电池电解液的研究中,使用红外光谱手段的工作较多。Mozhzhukhina等^[142]利用红外光谱对锂空电池电解液常用的溶剂二甲基亚砷DMSO的稳定性进行了研究,发现DMSO在锂空电池中无法稳定主要是由于超氧根离子(O_2^-)的进攻,而在红外光谱中观测到 SO_2 的信号存在,这个反应难以避免,即使在低至 3.5 V 的电位下,DMSO也无法稳定。与拉曼光谱相同,红外光谱也结合原位电池技术,实时的对电池充放电过程中电极材料的变化进行研究。Novák等^[143]利用原位红外技术,对石墨负极的表层进行了研究,随着电压的增大即放电深度或者说嵌锂的增加,可以看到原本可以表征石墨的特征峰逐渐消失,意味着嵌锂过程带来了石墨表层结构的畸变。

5 材料离子运输的观察

表征离子运输特性的手段除了电化学方法之外,扫描隧道显微镜(scanning transmission microscopy, STM)、中子衍射(neutron diffraction, ND)、核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)以及原子力显微镜系列技术(atomic force microscopy, AFM)也能提供相关信息。中子衍射结合最大熵模拟分析方法可以得到电极材料中的 Li^+ 扩散通道的信息^[113]。Gobet等^[144]利用脉冲梯度场的NMR技术表征了 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 固体中 ^1H 、 $^6,7\text{Li}$ 、 ^{31}P 核磁共振谱随热处理温度的变化,测得了 Li^+ 的自扩散系数,与之前报道的 Li^+ 电导率数量级一致。

NMR与中子衍射测量离子输运性质技术发展已经较为成熟,请参考文献[145-156]。这里主要介绍原子力显微镜技术的应用。

原子力显微镜属于扫描探针显微镜一族,它是利用针尖原子与样品表面原子间的范德华作用力来反馈样品表面形貌信息。AFM具备高的空间分辨率(约 0.1 Å)和时间分辨能力,由于它不探测能量,并不具有能量分辨能力。AFM探测到的不同信息又有摩擦力显微镜(FFM)、电化学原子力显微镜(EC-AFM)、电化学应变显微镜(ESM)等,在锂离子电池材料研究中的应用在近些年得到极大的发展。最早Hatzikraniotis等^[157]于1996年利用AFM观察 MoO_3 单晶嵌锂前后表面粗糙度的变化,认为嵌锂后的 MoO_3 的粗糙度增大主要源于锂嵌入导致局部体积域的形成。AFM技术被应用到锂电研究中。1997年,Hirasawa等^[158]首次提出使用AFM系列技术用于观察碳复合电极,多种技术测试表明动态力显微镜(DFM,即现在所说的tapping mode AFM)最适于表征碳复合电极的形貌。在HOPG/PVDF混合的参比样品中,摩擦力显微镜、侧向力调制的摩擦力显微镜、黏弹力显微镜和仿真电流测试模型都能表征出黏结剂、石墨的明显界限。虽然没有看到石墨负极样品中与黏结剂的明显界限,但是黏弹力显微镜成的像确实显现出了衬度的变化。扫描探针显微镜在工作电极的形貌观察中具有无法估量的价值。由于制样及每次操作对样品的影响无法避免,原位观察的技术发展显得刻不容缓。Hirasawa等^[159]还首次采用实时的原位电化学原子力显微镜/摩擦力显微镜(*in-situ* AFM/FFM)观察HOPG和KS-44/PVDF复合物电极在充放电过程中的形貌变化,第一次获得了在复合电极表面形貌和摩擦力实时变化的数据。在开路电压状态,HOPG表面仅有一层极薄的、柔软的沉积物;当放电到 2 V 时,在台阶附近一层很薄的SEI层被检测到,这层薄膜很不稳定,当再次充电时被分解消失不见了。当放电到 0.9 V 以下时,形成了一层厚厚的SEI膜并观察到岛状生长物。Hirasawa等的研究奠定了原位AFM的基础,Aurbach等^[160]将其应用到其它贵金属电极的研究中,开辟了原位AFM研究的热潮。Balke等^[161]在2010年发表了关于锂离子电池正极材料纳米尺度的离子扩散谱图的文章,利用射频溅射在 Al_2O_3 衬底上沉积了一层 500 nm 厚的 LiCoO_2 薄膜并在 800°C 氧气气氛下退火 2 h 。样品与衬底

之间有一层薄薄的 Au 导电层,采用配有带励磁控制器、NI-6115 快速数据采集卡的 Veeco Dimension 的原子力显微镜进行表征,研究发现脉冲电压由于持续时间小于 Li^+ 扩散时间,不会造成 Li^+ 从 Li^+ 层脱出。文章另外还分析观察了高频激励和同时变化频率及振幅进行激励的两种情况,得到了包含表面形貌信息、表面 Li^+ 在晶界和晶粒传输信息的复杂图像。虽然没有提取出 Li^+ 传输的谱图,但这却是第一次在锂离子电池材料中采用原子力显微镜观察到 Li^+ 传输的图像。Chung 等^[162]也使用电化学应力显微镜探测 LiCoO_2 多晶薄膜的亚微米界面,研究了插层化合物的动力学特性。进一步的分析表明,多晶薄膜中 Li^+ 扩散路径是弯弯曲曲的,且 Li^+ 向电极的扩散程度依赖于针尖向样品施加的过电位频率。电化学滞后回线的形状和倾斜角随晶粒尺寸和过电位频率变化而变化。研究表明,表面晶粒晶向对回线的形状有着显著影响。另外,电化学应变显微镜 (ESM) 的谱图可以推断 Li^+ 在 LiCoO_2 薄膜中面外的分布局域的扩散系数。为了更真实地得到电池内部的离子传输和最优扩散路径,Zhu 等^[163]采用固态电解质通过磁控溅射的方法制备了一个全电池,再通过 *in situ* AFM 的手段检测 TiO_2 负极表面形貌随所加载的三角波形电压的变化。研究结果表明随着电压的反转,负极表面形貌也出现了可逆的变化。结合同步测得的幅值和相位的谱图,可以得到与负极薄膜中 Li^+ 分布相关的高空间分辨的纳米点阵图。可逆的形貌变化与其它电化学手段得到的结果有着像类似的结果,这表明了简单的 *in situ* AFM 手段用于研究 Li^+ 在纳米尺度的嵌入/脱出、 Li^+ 分布和电化学机制与电化学原子力显微镜、电化学应变显微镜一样有着重要的应用前景。Kostecki 等^[164]观察到了尖晶石相的 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_9$ 不均匀的导电性,提出了在 Li^+ 的不可逆脱出形成了 MnO_2 相的系统的一种降解机制。同样的方法用来研究尖晶石相的 LiMn_2O_4 的导电性,进一步验证了这种机制^[165]。Lipson 等和 Lee 等^[166-167]通过扫描离子导电显微镜 (SICM,也是扫描探针显微镜的一种) 研究了形貌和电化学活性之间的关系,提出了 Li_2O_2 首先在 HOPG 台阶边缘处生长,形成垂直于台阶的纳米片,最后成膜的生长机制。为了排除 HOPG 上 C 的影响,作者在纳米多孔 Au 上观察了原位的 $\text{Li}-\text{O}_2$ 的电化学氧化还原反应。发现氧化还原电位低于 C 基电极,这是由于纳米多孔 Au 高的氧气吸附率允

许致密的 Li_2O_2 薄膜的形成。

AFM 和 Raman 技术,特别是针尖增强 (TERS) 技术的联用正在开发,并已经有一些相关的研究,弥补了 AFM 无法确定成分的缺陷。AFM 技术的可拓展性在将来必然给锂电研究带来新的突破。

6 材料微观力学性质

电池材料一般为多晶,颗粒内部存在应力。在充放电过程中锂的嵌入脱出会发生晶格膨胀收缩,导致局部应力发生变化,进一步会引起颗粒以及电极的体积变化、应力释放、出现晶格堆垛变化、颗粒、电极层产生裂纹。最近,锂离子电池中的力学问题开始引起广泛的关注,特别是高容量正负极材料的开发带来的力学问题更为突出,最近已经有超过百篇的论文发表。2014 年,与电池中力学特性有关的国际会议也首次召开。目前,基于 DFT 计算、反应分子动力学、有限元、相场、弹塑性模型及其耦合方法,可以计算材料的杨氏模量、模拟应力分布、预测裂纹演化等。锂离子电池的实验研究力学特性目前还不多,许多材料的力学特性参数,特别是充放电过程中力学参数的变化研究得较少。

用于探测微观力学特性的手段主要是 AFM 技术与纳米压印技术以及在 TEM 中与纳米探针、STM 探针联合的测试方法,采用固态电池时可以进行原位力学特性、应力的测量。

锂电池中研究较多的是采用 SPM 的探针来研究 SEI 膜的力学特性。在接触模式下,以恒力将探针扎入膜,便可得到该处扎入深度随力的响应曲线,进而可以得到杨氏模量等信息。锂离子电池材料的力学特性的研究主要集中在固体电解质界面膜 (SEI) 方面。初始的研究还是利用 AFM 技术来观察形貌。如 Ogumi 等^[168]在 2003 年利用 AFM 技术研究了石墨负极在 EC 基溶剂中不同共溶剂的影响,在不同 PC 基溶剂中成膜添加剂的影响。Jeong 等^[169]采用 AFM 原位观察了 HOPG 基面在循环伏安过程中形成的表面膜的厚度,第二周充放电完成后从第一周循环后的 40 nm 生长到 70 nm。Inaba 等^[170]采用原位的 AFM 技术研究了石墨负极的表面膜在高温下的变化,研究表明高温下 SEI 膜在放电态出现溶解和凝聚,SEI 膜性能恶化;充电态 SEI 生长严重。Becker 等^[171]运用原位 AFM 观察了不同尺寸的硅柱子能经受的循环次数,发现尺寸最小的硅柱子形变最小。此外,还有许多文献通过原位的 AFM

技术成像讨论了 HOPG、石墨、硅负极表面的 SEI 的形成机制^[172-175]。

Zhang 等^[176]首次从力学性能和形貌结合的角度定量描述了 MN 负极上不均匀的 SEI 膜的形成, SEI 膜的杨氏模量。其定量的方法开启了直接观察在不同电极材料中 SEI 膜性能的途径。Zheng 等^[177]在其方法的基础上,通过力曲线自动扫面技术,结合三维作图获得了硅负极表面的 SEI 膜的非均相三维覆盖情况以及不同杨氏模量 SEI 膜成分的空间分布情况,并通过杨氏模量的值在不同添加剂中以及充放电过程中的变化情况反映了成膜添加剂主要是有机的膜,高温时,杨氏模量小的有机物首先分解。这一部分在本系列讲座的锂离子电池基础科学问题(V)——电池界面^[178]这一讲中有较为详细的介绍。目前,有关力曲线这一方法的应用正在不断地被探索与发展。

充放电过程中电极膨胀导致电池的体积膨胀,会产生较大的应力和直接的形变。对这种应力的应用曾经引起了一些研究者的注意,用来发展基于电池形变的巨电致伸缩器件。目前,从实用的角度看,循环次数还不能很好地满足要求。但是相对于压电陶瓷,锂电池作为电致伸缩产生的形变量甚至可以到 300%,具有诱人的应用前景。

7 材料表面功函数

Li^+ 和 e 嵌脱进入正负极材料后,会引起材料电子结构的变化,导致功函数出现变化。通过功函数的测量,可以间接反映表面电子结构的变化,进而了解表面新相的形成。关于锂离子电池材料功函数的研究较少,主要的表征手段是开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscopy, KPFM)。KPFM 通过探测表面电势对探针的作用力,来得到样品表面的电势分布。Nagpure 等^[179]利用开尔文探针显微镜技术(KPFM)测量了老化后的锂离子电池表面电势,老化后的电池具有更低的表面电势,这可以归因于颗粒尺寸、表面层的相变以及新沉积物的物理化学性质的影响。Zhu 等^[180]也测量到了 TiO_2 负极材料的表面电势变低,表明充电维持能力下降^[179]。极化后的表面出现势垒或势阱,这可以归因于晶界处不同的电学性能和电荷的累积。

另外还有电子全息(electron holography)、光发射电子显微镜(photoemission electronic microscopy, PEEM)的方法也可以得到表面电势的分布。Yamamoto 小组^[181-183]通过电子全息的方法直接观

测到了全固态锂离子电池充放电过程中电势的变化情况,成功地得到了不同体系下电势在界面的分布,验证了电势主要分布在正极/电解质界面的结论,且与 EELS 得到的结果一致。这些方法都具有较高的空间分辨率。今后全固态锂离子电池的兴起特别需要研究界面空间电荷层现象,对表面和界面势的测量将是研究此类问题的关键实验技术。

8 其它实验技术

除了前述的各类技术,还有一些先进的实验技术在锂电池中应用相对较少,但正在发展,并具有重要的、不可替代的价值。包括能直接测量材料能带结构的角分辨光电子能谱(ARPES),这一实验目前还需要大块单晶或外延薄膜样品。锂离子电池材料的电子结构主要是通过 DFT 计算获得,该信息对于理解多元素材料发生电荷转移时优先次序具有十分重要的意义。正电子湮没技术(positron annihilation technique, PAT)可以用于测量缺陷结构和电子结构,卢瑟福背散射(rutherford backscattering spectrometry, RBS)可以测量薄膜组成,共振非弹性 X-射线散射(resonant incoherent X-ray scattering, RIXS)可以研究原子间磁性相互作用,俄歇电子成像技术(auger electron spectroscopy, AES),可直接探测颗粒、电极表面锂元素空间分布,通过 Ar 离子剥蚀还可以进行元素深度分析。

9 互联互通惰性气氛电池综合分析平台

锂离子电池以及可充放金属锂电池的材料具有空气敏感的特殊性质,理想的情况下待表征样品最好不接触空气,能在惰性气氛保护的手套箱下完成。

最近,中国科学院物理研究所正在计划建设一套互联互通惰性气氛电池综合分析平台(图 16)。该系统包括三个部分:可以直接无损检测的仪器设备、通过惰性气氛样品转移盒转移的设备以及直接放置手套箱中或者与手套箱直接相连的仪器设备。空气敏感样品,从手套箱过渡仓进入,进行分拆、切片、清洗等,再进行不同的测试。该分析平台拟具备如下功能。

(1)能够对电池材料的形貌、3D 微观结构、材料晶体结构、表面组成与结构、孔结构、界面/剖面结构、化学组成、杂质、元素空间分布、化学价态、热稳定性、电解质及添加剂、气体产物分析、电池内部结构、电池直流内阻、电池交流阻抗、电池热



图 16 真空手套箱互联系统示意图

Fig.16 Schematic of connected glove boxes system

行为等进行分析；

(2) 支持部分原位测量,如 XRD、FTIR、Raman、TEM、SEM、SPM、MS、ARC 等；

(3) 建立相应的数据库。

预计该平台将在 2016 年左右建成。

10 结 语

锂电池的应用涵盖人类生产生活的方方面面,引起了全球范围的研究热潮。目前的研究已经积累了大量的数据,科技人员已经认识到电池材料与器件的电化学性能与材料的元素组分与分布、形貌结构、表面官能团与表面结构、材料微观力学性质、电势分布等多种物理化学性质密切关联。对这些关系的准确认识,是进一步发展电池技术、进行失效分析、比对技术先进性的关键。通过多种表征手段的结合,才能构筑起较为清楚的构效关系。更高空间分辨、时间分辨和能量分辨的实验技术以及各类实验技术的综合集成正在不断发展,以满足锂电池研发的广泛需求。工欲善其事,必先利其器。我国目前的锂电池研究与发达国家相比,在掌握先进仪

器表征、开发新的表征测试技术方面还有显著的差距,需要所有研发人员的长期共同努力。面对种类繁多、价格不菲、不断进步的高精尖实验仪器,也需要研发人员仔细想清楚所需要研究的问题之后,再考虑应该通过什么样的最有效、最经济、最快速的实验方法去分析和解决问题。

参 考 文 献

- [1] Aurbach D, Markovsky B, Salitra G, et al. Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165 (2): 491-499.
- [2] Park K S, Son J T, Chung H T, et al. Synthesis of LiFePO_4 by co-precipitation and microwave heating[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5 (10): 839-842.
- [3] Meligrana G, Gerbaldi C, Tuel A, et al. Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO_4 powders as cathode for Li-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160 (1): 516-522.
- [4] Bakenov Z, Taniguchi I. Electrochemical performance of nanostructured $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$ and Al) powders at high charge-discharge operations[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176

- (11-12): 1027-1034.
- [5] Zheng Z H , Tang Z L , Zhang Z T , *et al.* Surface modification of $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ spinels for improved capacity retention[J]. *Solid State Ionics* , 2002 , 148 (3-4) : 317-321.
 - [6] Wang Y , Lee J Y. Microwave-assisted synthesis of SnO_2 -graphite nanocomposites for Li-ion battery applications[J]. *Journal of Power Sources* , 2005 , 144 (1) : 220-225.
 - [7] Fey G T K , Chen C L. High-capacity carbons for lithium-ion batteries prepared from rice husk[J]. *Journal of Power Sources* , 2001 , 97-98 (1) : 47-51.
 - [8] Yoshikawa D , Kadoma Y , Kim J M , *et al.* Spray-drying synthesized lithium-excess $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12-\delta}$ and its electrochemical property as negative electrode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta* , 2010 , 55 (6) : 1872-1879.
 - [9] Kramer E , Schedlbauer T , Hoffmann B , *et al.* Mechanism of anodic dissolution of the aluminum current collector in 1 M LiTFSI EC:DEC 3:7 in rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2012 , 160 (2) : A356-A360.
 - [10] Diao Y , Xie K , Xiong S , *et al.* Analysis of polysulfide dissolved in electrolyte in discharge-charge process of Li-S battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2012 , 159 (4) : A421.
 - [11] Jang I C , Hidaka Y , Ishihara T. Li metal utilization in lithium air rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources* , 2013 , 244 : 606-609.
 - [12] Lee B G , Nam S C , Choi J. Anodic TiO_2 nanotubes as anode electrode in Li-air and Li-ion batteries[J]. *Current Applied Physics* , 2012 , 12 (6) : 1580-1585.
 - [13] Nelson G C , Neiswander P A , Searcy J Q. Lithium compound identification in thermally activated batteries by iss and sims[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology* , 1981 , 18 (3) : 750-751.
 - [14] Peled E , Tow D B , Merson A , *et al.* Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies[J]. *Journal of Power Sources* , 2001 , 97-98 : 52-57.
 - [15] Ota H , Akai T , Namita H , *et al.* XAFS and TOF-SIMS analysis of SEI layers on electrodes[J]. *Journal of Power Sources* , 2003 , 119 : 567-571.
 - [16] Castle J E , Decker F , Salvi A M , *et al.* XPS and TOF-SIMS study of the distribution of Li ions in thin films of vanadium pentoxide after electrochemical intercalation[J]. *Surface and Interface Analysis* , 2008 , 40 (3-4) : 746-750.
 - [17] Swiatowska-Mrowiecka J , Martin F , Maurice V , *et al.* The distribution of lithium intercalated in V_2O_5 thin films studied by XPS and ToF-SIMS[J]. *Electrochimica Acta* , 2008 , 53 (12) : 4257-4266.
 - [18] Li J T , Maurice V , Swiatowska-Mrowiecka J , *et al.* XPS, time-of-flight-SIMS and polarization modulation IRRAS study of Cr_2O_3 thin film materials as anode for lithium ion battery[J]. *Electrochimica Acta* , 2009 , 54 (14) : 3700-3707.
 - [19] Minakshi M , Thurgate S. Surface analysis on discharged MnO_2 cathode using XPS and SIMS techniques[J]. *Surface and Interface Analysis* , 2009 , 41 (1) : 56-60.
 - [20] Li J T , Swiatowska J , Seyeux A , *et al.* XPS and ToF-SIMS study of Sn-Co alloy thin films as anode for lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources* , 2010 , 195 (24) : 8251-8257.
 - [21] Myung S T , Sasaki Y , Sakurada S , *et al.* Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS[J]. *Electrochimica Acta* , 2009 , 55 (1) : 288-297.
 - [22] Veryovkin I V , Tripa C E , Zinovev A V , *et al.* TOF SIMS characterization of SEI layer on battery electrodes[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* , 2014 , 332 : 368-372.
 - [23] Lu P , Harris S J. Lithium transport within the solid electrolyte interphase[J]. *Electrochemistry Communications* , 2011 , 13 (10) : 1035-1037.
 - [24] Nakai H , Kubota T , Kita A , *et al.* Investigation of the solid electrolyte interphase formed by fluoroethylene carbonate on Si electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2011 , 158 (7) : A798-A801.
 - [25] Lee J T , Nitta N , Benson J , *et al.* Comparative study of the solid electrolyte interphase on graphite in full Li-ion battery cells using X-ray photoelectron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, and electron microscopy[J]. *Carbon* , 2013 , 52 : 388-3897.
 - [26] Li W J , Zheng H , Chu G , *et al.* FD 176 : Effect of electrochemical dissolution and deposition order on lithium dendrite formation : A top view investigation[J]. *Faraday Discussions* , 2014 , doi: 10.1039/c4fd00124a.
 - [27] Aurbach D , Markovsky B , Shechter A , *et al.* A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate dimethyl carbonate mixtures[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 1996 , 143 (12) : 3809-3820.
 - [28] Kanamura K , Tamura H , Shiraishi S , *et al.* Xps analysis for the lithium surface immersed in tetrahydrofuran containing various salts[J]. *Denki Kagaku* , 1993 , 61 (12) : 1377-1382.
 - [29] Aurbach D , Granot E. The study of electrolyte solutions based on solvents from the "glyme" family (linear polyethers) for secondary Li battery systems[J]. *Electrochimica Acta* , 1996 , 42 (4) : 697-718.
 - [30] 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]. *Electrochimica Acta* , 1999 , 45 (1-2) : 67-86.

- [31] Ruffo R ,Hong S S ,Chan C K , *et al.* Impedance analysis of silicon nanowire lithium ion battery anodes[J]. *Journal of Physical Chemistry C* , 2009 , 113 (26) : 11390-11398.
- [32] Ahn H J ,Choi H C ,Park K W , *et al.* Investigation of the structural and electrochemical properties of size-controlled SnO₂ nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry B* , 2004 , 108 (28) : 9815-9820.
- [33] Andersson A M , Herstedt M , Bishop A G , *et al.* The influence of lithium salt on the interfacial reactions controlling the thermal stability of graphite anodes[J]. *Electrochimica Acta* ,2002 ,47(12) : 1885-1898.
- [34] Dedryvère R , Laruelle S , Grugeon S , *et al.* Contribution of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of the electrochemical reactivity of CoO toward lithium[J]. *Chemistry of Materials* , 2004 , 16 (6) : 1056-1061.
- [35] Shaju K M , Rao G V S , Chowdari B V R. Performance of layered Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as cathode for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta* , 2002 , 48 (2) : 145-151.
- [36] Andersson A M , Abraham D P , Haasch R , *et al.* Surface characterization of electrodes from high power lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society* ,2002 ,149(10) : A1358.
- [37] Yabuuchi N , Yoshii K , Myung S T , *et al.* Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries, Li₂MnO₃-LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂[J]. *Journal of the American Chemical Society* , 2011 , 133 (12) : 4404-4419.
- [38] Liu J , Manthiram A. Understanding the improved electrochemical performances of Fe-substituted 5 V spinel cathode LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄[J]. *Journal of Physical Chemistry C* , 2009 , 113 (33) : 15073-15079.
- [39] Aurbach D , Pollak E , Elazari R , *et al.* On the surface chemical aspects of very high energy density , rechargeable Li-S batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 2009 , 156 (8) : A694.
- [40] Agostini M , Lee D J , Scrosati B , *et al.* Characteristics of Li₂S₈-tetraglyme catholyte in a semi-liquid lithium-sulfur battery[J]. *Journal of Power Sources* , 2014 , 265 : 14-19.
- [41] McCloskey B D , Speidel A , Scheffler R , *et al.* Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous Li-O₂ batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters* ,2012 ,3(8) :997-1001.
- [42] Yang W , Salim J , Li S , *et al.* Perovskite Sr_{0.95}Ce_{0.05}CoO_{3-δ} loaded with copper nanoparticles as a bifunctional catalyst for lithium-air batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry* ,2012 ,22(36) :18902.
- [43] Hu Y ,Kong W ,Li H ,*et al.* Experimental and theoretical studies on reduction mechanism of vinyl ethylene carbonate on graphite anode for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications* , 2004 , 6 (2) : 126-131.
- [44] Wu Xiaodong , Wang Zhaoxiang , Chen Liquan , *et al.* Ag-enhanced SEI formation on Si particles for lithium batteries[J]. *Electrochemistry Communications* , 2003 , 5 (11) : 935-939.
- [45] Xu B ,Fell C R ,Chi M ,*et al.* Identifying surface structural changes in layered Li-excess nickel manganese oxides in high voltage lithium ion batteries : A joint experimental and theoretical study[J]. *Energy & Environmental Science* , 2011 , 4 (6) : 2223-2233.
- [46] Wang F , Robert R , Chernova N A , *et al.* Conversion reaction mechanisms in lithium ion batteries : Study of the binary metal fluoride electrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society* , 2011 , 133 (46) : 18828-18836.
- [47] Rom I , Wachtler M , Papst I , *et al.* Electron microscopical characterization of Sn/SnSb composite electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics* , 2001 , 143 (3-4) : 329-336.
- [48] Al-Sharab J F ,Bentley J ,Badway F ,*et al.* EELS compositional and valence mapping in iron fluoride-carbon nanocomposites[J]. *Journal of Nanoparticle Research* , 2013 , 15 (4) :
- [49] Schuster M E , Teschner D , Popovic J , *et al.* Charging and discharging behavior of solvothermal LiFePO₄ cathode material investigated by combined EELS/NEXAFS study[J]. *Chemistry of Materials* , 2014 , 26 (2) : 1040-1047.
- [50] Naji A , Thomas P , Ghanbaja J , *et al.* Identification by TEM and EELS of the products formed at the surface of a carbon electrode during its reduction in MCIO₄-EC and MBF₄-EC electrolytes (M=Li, Na)[J]. *Micron* . , 2000 , 31 (4) : 401-409.
- [51] Kohandehghan A , Kalisvaart P , Cui K , *et al.* Silicon nanowire lithium-ion battery anodes with ALD deposited TiN coatings demonstrate a major improvement in cycling performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A* , 2013 , 1 (41) : 12850.
- [52] Gu Meng ,Wang Zhiguo ,Connell J G ,*et al.* Electronic origin for the phase transition from amorphous Li₅Si to crystalline Li₁₅Si₄[J]. *ACS Nano* , 2013 , 7 (7) : 6303-6309.
- [53] Sun X C , Hegde M , Wang J , *et al.* Structural analysis and electrochemical studies of carbon coated Li₄Ti₅O₁₂ particles used as anode for lithium ion battery[J]. *ECS Transactions* ,2014 ,58(14) : 79-88.
- [54] Zhou J , Wang J , Hu Y , *et al.* Imaging state of charge and its correlation to interaction variation in an LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄ nanorods-graphene hybrid[J]. *Chemical Communications* ,2013 ,49 (17) : 1765-1767.
- [55] Chueh W C ,El Gabaly F ,Sugar J D ,*et al.* Intercalation pathway in many-particle LiFePO₄ electrode revealed by nanoscale state-of-charge mapping[J]. *Nano Letters* , 2013 , 13 (3) : 866-872.
- [56] Uchimoto Y , Sawada H , Yao T. Changes in electronic structure by Li ion deintercalation in LiNiO₂ from nickel L-edge and OK-edge XANES[J]. *Journal of Power Sources* , 2001 , 97-98 : 326-327.
- [57] Uchimoto Y , Sawada H , Yao T. Changes in electronic structure by Li ion deintercalation in LiCoO₂ from cobalt L-edge and oxygen

- K-edge XANES[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, 8 : 872-873.
- [58] Rosolen J M, Abbate M. XANES and EXAFS of chemically deintercalated $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 139(1-2): 83-88.
- [59] Wen W, Kumarasamy B, Mukerjee S, et al. Origin of 5 V electrochemical activity observed in non-redox reactive divalent cation doped $\text{LiM}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) cathode materials—In situ XRD and XANES spectroscopy studies[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152 (9): A1902-A1911.
- [60] Seung-Taek M, Komaba S, Hirosaki N, et al. Structural investigation of layered $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_2$ by XANES and in situ XRD measurements[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 (12): A1560-1568.
- [61] Holzapfel M, Proux O, Strobel P, et al. Effect of iron on delithiation in $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$. Part 2 : In-situ XANES and EXAFS upon electrochemical cycling[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14 (1): 102-110.
- [62] Kobayashi H, Emura S, Arachi Y, et al. Investigation of inorganic compounds on the surface of cathode materials using Li and OK-edge XANES[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174 (2): 774-778.
- [63] Kobayashi H, Shikano M, Koike S, et al. Investigation of positive electrodes after cycle testing of high-power Li-ion battery cells I. An approach to the power fading mechanism using XANES[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174 (2): 380-386.
- [64] Yang Songlan, Wang Dongniu, Liang Guoxian, et al. Soft X-ray XANES studies of various phases related to LiFePO_4 based cathode materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5 (5): 7007-7016.
- [65] Tanaka S, Kitta M, Tamura T, et al. First-principles calculations of O-K ELNES/XANES of lithium titanate[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2012, 45 (49): 494004.
- [66] Akai T, Ota H, Namita H, et al. XANES study on solid electrolyte interface of Li ion battery[J]. *Physica Scripta*, 2005 (T115): 408-411.
- [67] Wang Xiaojian, Jaye Chernov, Nam Kyungwan, et al. Investigation of the structural changes in $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ upon charging by synchrotron radiation techniques[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (30): 11406-11411.
- [68] Bak Seong Min, Nam Kyung Wan, Chang Wonyoung, et al. Correlating structural changes and gas evolution during the thermal decomposition of charged $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25 (3): 337-351.
- [69] Nam Kyung Wan, Bak Seong Min, Hu Enyuan, et al. Combining in situ synchrotron X-ray diffraction and absorption techniques with transmission electron microscopy to study the origin of thermal instability in overcharged cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23 (8): 1047-1063.
- [70] Yu Xiqian, Pan Huilin, Wan Wang, et al. A size-dependent sodium storage mechanism in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ investigated by a novel characterization technique combining in situ X-ray diffraction and chemical sodiation[J]. *Nano Lett.*, 2013, 13 (10): 4721-4727.
- [71] Ma Jun, Zhou Yong Ning, Gao Yurui, et al. Molybdenum substitution for improving the charge compensation and activity of Li_2MnO_3 [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2014, 20 (28): 8723-8730.
- [72] Ma Jun, Zhou Yongning, Gao Yurui, et al. Feasibility of using Li_2MoO_3 in constructing Li-rich high energy density cathode materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26 (10): 3256-3262.
- [73] Liu Xiaosong, Liu Jun, Qiao Ruimin, 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.
- [74] Wang Qing, Li Hong, Chen Liquan, et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores[J]. *Carbon*, 2001, 39 (14): 2211-2214.
- [75] He Yu, Yu Xiqian, Li Geng, et al. Shape evolution of patterned amorphous and polycrystalline silicon microarray thin film electrodes caused by lithium insertion and extraction[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216 : 131-138.
- [76] Li Hong, Huang Xuejie, Chen Liquan. 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.
- [77] Zhao Liang, Hu Yongsheng, Li Hong, et al. Porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coated with N-doped carbon from ionic liquids for Li-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (11): 1385-1388.
- [78] Huang Jianyu, Zhong Li, Wang Chongmin, et al. In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO_2 nanowire electrode[J]. *Science*, 2010, 330 (6010): 1515-1520.
- [79] Liu Xiaohua, Huang Jianyu. In situ TEM electrochemistry of anode materials in lithium ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4 (10): 3844.
- [80] Gu M, Parent L R, Mehdi B L, et al. Demonstration of an electrochemical liquid cell for operando transmission electron microscopy observation of the lithiation/delithiation behavior of Si nanowire battery anodes[J]. *Nano Letters*, 2013, 13 (12): 6106-6112.
- [81] Santhanagopalan D, Qian D, McGilvray T, et al. Interface limited lithium transport in solid-state batteries[J]. *The Journal of Physical*

- Chemistry Letters*, 2014, 5 (2): 298-303.
- [82] Li G B, Lu Z G, Huang B Y, *et al.* An evaluation of lithium intercalation capacity into carbon by XRD parameters[J]. *Solid State Ionics*, 1995, 81 (1-2): 15-18.
- [83] Peres J P, Demourgues A, Delmas C. Structural investigations on $\text{Li}_{0.65}\text{-Ni}_{1+x}\text{O}_2$ cathode material: XRD and EXAFS studies[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 111 (1-2): 135-144.
- [84] Bergstrom O, Bjork H, Gustafsson T, *et al.* Direct XRD observation of oxidation-state changes on Li-ion insertion into transition-metal oxide hosts[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 685-689.
- [85] Bjork H, Gustafsson T, Thomas J O. Direct observation of XRD redox processes in TMO's[C]//Sweden: 1998 MRS fall meeting, 1999: 203-211.
- [86] 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.
- [87] Eriksson T, Hjelm A K, Lindbergh G, *et al.* Kinetic study of LiMn_2O_4 cathodes by in situ XRD with constant-current cycling and potential stepping[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149 (9): A1164-A1170.
- [88] Yang Xiaoqing, McBreen J, Yoon Won Sub, *et al.* Structural studies of the new carbon-coated silicon anode materials using synchrotron-based in situ XRD[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4 (11): 893-897.
- [89] Yang Xiaoqing, McBreen J, Yoon Won Sub, *et al.* Crystal structure changes of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials during charge and discharge studied by synchrotron based in situ XRD[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4 (8): 649-654.
- [90] Wang X J, Chen H Y, Yu X Q, *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.
- [91] Hatchard T D, Dahn J R. In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151 (6): A838-A842.
- [92] 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.
- [93] Ronnebro E, Yin J T, Kitano A, *et al.* Structural analysis by synchrotron XRD of a $\text{Ag}_{52}\text{Sn}_{48}$ nanocomposite electrode for advanced Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151 (10): A1738-A1744.
- [94] Zhang L Q, Wang X Q, Noguchi H, *et al.* Electrochemical and ex situ XRD investigations on $(1-x)\text{LiNiO}_2$ center dot $x\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$)[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (20): 3305-3311.
- [95] Yoon Won Sub, Balasubramanian M, Yang Xiaoqing, *et al.* Time-resolved XRD study on the thermal decomposition of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8 (2): A83-A86.
- [96] Wu H M, Tu J P, Yuan Y F, *et al.* Electrochemical and ex situ XRD studies of a $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ high-voltage cathode material[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50 (20): 4104-4108.
- [97] Bowden W, Grey C P, Hackney S, *et al.* Lithiation of ramsdellite-pyrolusite MnO_2 : NMR, XRD, TEM and electrochemical investigation of the discharge mechanism[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153 (2): 265-273.
- [98] Kodama R, Terada Y, Nakai I, *et al.* Electrochemical and in situ XAFS-XRD investigation of Nb_2O_5 for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(3): A583-A588.
- [99] Yang Xiaoqing, Yoon Won Sub, Kyung Yoonchung, *et al.* A comparative study on structural changes of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ during first charge using in situ XRD[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8 (8): 1257-1262.
- [100] Hwang Bing Joe, Hu Shao Kang, Chen Ching Hsiang, *et al.* In-situ XRD investigations on structure changes of ZrO_2 -coated $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials during charge[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174 (2): 761-765.
- [101] Zhang Dongyun, Zhang Peixin, Yi Juan, *et al.* XRD simulation study of doped LiFePO_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (4): 1206-1210.
- [102] Sougrati M T, Fullenwarth J, Debenedetti A, *et al.* TiSnSb a new efficient negative electrode for Li-ion batteries: Mechanism investigations by operando-XRD and Mossbauer techniques[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (27): 10069-10076.
- [103] Yao K P C, Kwabi D G, Quinlan R A, *et al.* Thermal stability of Li_2O_2 and Li_2O for Li-air batteries: In situ XRD and XPS studies[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(6): A824-A831.
- [104] Rougier A, Delmas C, Chadwick A V. Noncooperative jahn-teller effect in LiNiO_2 —An exafs study[J]. *Solid State Communications*, 1995, 94 (2): 123-127.
- [105] Chadwick A V, Savin S L P, Packer R J, *et al.* EXAFS studies of lithium manganese oxides[J]. *Physica Status Solidi C-Conferences and Critical Reviews*, 2005, 2 (1): 657-660.
- [106] Paolone A, Castellano C, Cantelli R, *et al.* Evidence of a splitting of the MnO distance and of a large lattice disorder in the charge-ordered phase of LiMn_2O_4 obtained by EXAFS[J]. *Physical Review B*, 2003, 68 (1): 14108.
- [107] Jung Hongryun, Lee Wanjin. Electrochemical characterization of electrospun SnO x -embedded carbon nanofibers anode for lithium ion battery with EXAFS analysis[J]. *Journal of Electroanalytical*

- Chemistry*, 2011, 662 (2): 334-342.
- [108] Jung Hongryun, Cho Sungjune, Kim K N, *et al.* Electrochemical properties of electrospun Cu_xO ($x=1, 2$)-embedded carbon nanofiber with EXAFS analysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (19): 6722-6731.
- [109] Liu X, Wang D, Liu G, *et al.* Distinct charge dynamics in battery electrodes revealed by in situ and operando soft X-ray spectroscopy[J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4 : 2568.
- [110] Yu Xiqian, Lyu Yingchun, Gu Lin, *et al.* Understanding the rate capability of high-energy-density Li-rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4 (5): 1300950.
- [111] Arbi K, Hoelzel M, Kuhn A, *et al.* Structural factors that enhance lithium mobility in fast-ion $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) conductors investigated by neutron diffraction in the temperature range 100~500 K[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52 (16): 9290-9296.
- [112] Li X Y, Zhang B, Zhang Z G, *et al.* Crystallographic structure of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ solid solutions studied by neutron powder diffraction[J]. *Powder Diffraction*, 2014, 29 (3): 248-253.
- [113] Nishimura S, Kobayashi G, Ohoyama K, *et al.* Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 [J]. *Nat. Mater.*, 2008, 7 (9): 707-711.
- [114] Han J, Zhu J, Li Y, *et al.* Experimental visualization of lithium conduction pathways in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Chem. Commun. (Camb)*, 2012, 48 (79): 9840-9842.
- [115] Wang Rui, He Xiaoping, He Lunhua, *et al.* Atomic structure of Li_2MnO_3 after partial delithiation and Re-lithiation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3 (10): 1358-1367.
- [116] Grey C P, Dupre N. NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104 (10): 4493-4512.
- [117] Key B, Bhattacharyya R, Morcrette M, *et al.* Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131 (26): 9239-9249.
- [118] Bhattacharyya R, Key B, Chen H, *et al.* In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries[J]. *Nature Materials*, 2010, 9 (6): 504-510.
- [119] Wiaderek K M, Borkiewicz O J, Castillo-Martinez E, *et al.* Comprehensive insights into the structural and chemical changes in mixed-anion FeOF electrodes by using operando PDF and NMR spectroscopy[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135 (10): 4070-4078.
- [120] Illott A J, Trease N M, Grey C P, *et al.* Multinuclear in situ magnetic resonance imaging of electrochemical double-layer capacitors[J]. *Nat Commun*, 2014, 5 : 4536.
- [121] Lentzen M, Jahn M, Jia B, *et al.* High-resolution imaging with an aberration-corrected transmission electron microscope[M]. Amsterdam, PAYS-BAS : Elsevier, 2002.
- [122] Shao-Horn Y, Croguennec L, Delmas C, *et al.* Atomic resolution of lithium ions in LiCoO_2 [J]. *Nat. Mater.*, 2003, 2 (7): 464-467.
- [123] Oshima Y, Sawada H, Hosokawa F, *et al.* Direct imaging of lithium atoms in LiV_2O_4 by spherical aberration-corrected electron microscopy[J]. *Journal of Electron Microscopy*, 2010, 59 (6): 457-461.
- [124] Lu Xia, Jian Zelang, Fang Zheng, *et al.* Atomic-scale investigation on lithium storage mechanism in TiNb_2O_7 [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4 (8): 2638-2644.
- [125] Huang R, Hitosugi T, Fisher C A J, *et al.* Phase transitions in LiCoO_2 thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133 (2-3): 1101-1107.
- [126] Hayashi T, Okada J, Toda E, *et al.* Degradation mechanism of $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ positive electrodes of a lithium-ion battery by a long-term cycling test[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161 (6): A1007-A1011.
- [127] Lu Xia, Sun Yang, Jian Zelang, *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.
- [128] Lu X, Zhao L, He X, *et al.* Lithium storage in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel : The full static picture from electron microscopy[J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24 (24): 3233-3238.
- [129] Inaba M, Todzuka Y, Yoshida H, *et al.* Raman spectra of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [J]. *Chemistry Letters*, 1995, 24 (10): 889-890.
- [130] Itoh T, Sato H, Nishina T, *et al.* In situ Raman spectroscopic study of Li_xCoO_2 electrodes in propylene carbonate solvent systems[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 68 (2): 333-337.
- [131] Julien C. Local cationic environment in lithium nickel-cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 136 : 887-896.
- [132] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. *Chemistry Letters*, 2001, 7 : 642-643.
- [133] Saavedra-Arias J J, Karan N K, Pradhan D K, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ cathode material : Ex situ structural analysis by Raman scattering and X-ray diffraction at various stages of charge-discharge process[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183 (2): 761-765.
- [134] Patoux S, Daniel L, Bourbon C, *et al.* High voltage spinel oxides for Li-ion batteries : From the material research to the application[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189 (1): 344-352.
- [135] Pasero D, Reeves N, Pralong V, *et al.* Oxygen nonstoichiometry and phase transitions in $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155 (4): A282-A291.

- [136] Alcántara R , Jaraba M , Lavela P , *et al.* Optimizing preparation conditions for 5 V electrode performance, and structural changes in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel[J]. *Electrochimica Acta* , 2002 , 47 (11) : 1829-1835.
- [137] Kunduraci M , Al-Sharab J F , Amatucci G G. High-power nanostructured $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ high-voltage lithium-ion battery electrode materials : Electrochemical impact of electronic conductivity and morphology[J]. *Chemistry of Materials* , 2006 , 18 (15) : 3585-3592.
- [138] Hardwick L , Buqa H , Novak P. Graphite surface disorder detection using in situ Raman microscopy[J]. *Solid State Ionics* , 2006 , 177 (26-32) : 2801-2806.
- [139] 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.
- [140] Li Guifeng , Li Hong , Mo Yujun , *et al.* Study on solid electrolyte interphase film of anode materials for lithium batteries by SERS[J]. *Chinese Journal of Light Scattering* , 2003 , 14 (4) : 224-230.
- [141] Peng Zhangquan , Freunberger S A , Chen Yuhui , *et al.* A reversible and higher-rate Li-O_2 battery[J]. *Science* , 2012 , 337 (6094) : 563-566.
- [142] Mozhzhukhina N , Méndez De Leo L P , Calvo E J. Infrared spectroscopy studies on stability of dimethyl sulfoxide for application in a Li-air battery[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* , 2013 , 117 (36) : 18375-18380.
- [143] Novák P , Goers D , Hardwick L , *et al.* Advanced in situ characterization methods applied to carbonaceous materials[J]. *Journal of Power Sources* , 2005 , 146 (1-2) : 15-20.
- [144] Gobet M , Greenbaum S , Sahu G , *et al.* Structural evolution and Li dynamics in nanophase Li_3PS_4 by solid-state and pulsed-field gradient NMR[J]. *Chemistry of Materials* , 2014 , 26 (11) : 3558-3564.
- [145] Jerliu B , Dorrer L , Huger E , *et al.* Neutron reflectometry studies on the lithiation of amorphous silicon electrodes in lithium-ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* , 2013 , 15 (20) : 7777-7784.
- [146] Manke I , Markotter H , Totzke C , *et al.* Investigation of energy-relevant materials with synchrotron X-rays and neutrons[J]. *Advanced Engineering Materials* , 2011 , 13 (8) : 712-729.
- [147] Oudenhoven J F M , Labohm F , Mulder M , *et al.* In situ neutron depth profiling : A powerful method to probe lithium transport in micro-batteries[J]. *Adv. Mater.* , 2011 , 23 (35) : 4103.
- [148] Sharma K , Bilheux H Z , Walker L M H , *et al.* Neutron imaging of ion transport in mesoporous carbon materials[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* , 2013 , 15 (28) : 11740-11747.
- [149] Saito Y , Yamamoto H , Nakamura O , *et al.* Determination of ionic self-diffusion coefficients of lithium electrolytes using the pulsed field gradient NMR[J]. *Journal of Power Sources* , 1999 , 81 : 772-776.
- [150] Reddy M J , Chu P P. Li-7 NMR spectroscopy and ion conduction mechanism in mesoporous silica (SBA-15) composite poly(ethylene oxide) electrolyte[J]. *Journal of Power Sources* , 2004 , 135 (1-2) : 1-8.
- [151] Cahill L S , Chapman R P , Britten J F , *et al.* Li-7 NMR and two-dimensional exchange study of lithium dynamics in monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Physical Chemistry B* , 2006 , 110 (14) : 7171-7177.
- [152] Wilkening M , Muhle C , Jansen M , *et al.* Microscopic access to long-range diffusion parameters of the fast lithium ion conductor Li_7BiO_6 by solid state Li-7 stimulated echo NMR[J]. *Journal of Physical Chemistry B* , 2007 , 111 (30) : 8691-8694.
- [153] Hayamizu K , Tsuzuki S , Seki S. Molecular motions and ion diffusions of the room-temperature ionic liquid 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide (DMPImTfSA) studied by H-1 , C-13 , and F-19 NMR[J]. *Journal of Physical Chemistry A* , 2008 , 112 (47) : 12027-12036.
- [154] Wilkening M , Gebauer D , Heitjans P. Diffusion parameters in single-crystalline Li_3N as probed by (6)Li and (7)Li spin-alignment echo NMR spectroscopy in comparison with results from (8)Li beta-radiation detected NMR[J]. *Journal of Physics-Condensed Matter.* , 2008 , 20 (2) : 5.
- [155] Wilkening M , Kuhn A , Heitjans P. Atomic-scale measurement of ultraslow Li motions in glassy $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ by two-time (6)Li spin-alignment echo NMR correlation spectroscopy[J]. *Physical Review B* , 2008 , 78 (5) : 9.
- [156] Epp V , Wilkening M. Fast Li diffusion in crystalline LiBH_4 due to reduced dimensionality : Frequency-dependent NMR spectroscopy[J]. *Physical Review B* , 2010 , 82 (2) : 4.
- [157] Hatzikraniotis E , Samaras I , Paraskevopoulos K M , *et al.* Lithium Intercalation Studies on MoO_3 single crystals[J]. *Ionics* , 1996 , 2 (1) : 24-28.
- [158] Hirasawa K A , Nishioka K , Sato T , *et al.* Investigation of graphite composite anode surfaces by atomic force microscopy and related techniques[J]. *Journal of Power Sources* , 1997 , 69 (1-2) : 97-102.
- [159] Hirasawa K A , Sato T , Asahina H , *et al.* In situ electrochemical atomic force microscope study on graphite electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society* , 1997 , 144 (4) : L81-L84.
- [160] Aurbach D , Moshkovich M , Cohen Y , *et al.* The study of surface film formation on noble-metal electrodes in alkyl carbonates/Li salt solutions , using simultaneous in situ AFM, EQCM, FTIR, and EIS[J]. *Langmuir* , 1999 , 15 (8) : 2947-2960.
- [161] Balke N , Jesse S , Morozovska A N , *et al.* Nanoscale mapping of ion

- diffusion in a lithium-ion battery cathode[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5 (10): 749-754.
- [162] Chung D W, Balke N, Kalinin S V, *et al.* Virtual electrochemical strain microscopy of polycrystalline LiCoO₂ films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158 (10): A1083.
- [163] Zhu Jing, Feng Jinkui, Lu Li, *et al.* In situ study of topography, phase and volume changes of titanium dioxide anode in all-solid-state thin film lithium-ion battery by biased scanning probe microscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 197: 224-230.
- [164] Kostecki R, Kong F P, Matsuo Y, *et al.* Interfacial studies of a thin-film Li₂Mn₄O₉ electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45 (1-2): 225-233.
- [165] Matsuo Y, Kostecki R, McLarnon F. Surface layer formation on thin-film LiMn₂O₄ electrodes at elevated temperatures[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 (7): A687.
- [166] Lipson A L, Ginder R S, Hersam M C. Nanoscale in situ characterization of Li-ion battery electrochemistry via scanning ion conductance microscopy[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (47): 5613-5617.
- [167] Lee Wonyoung, Prinz F B, Chen Xi, *et al.* Nanoscale impedance and complex properties in energy-related systems[J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37 (07): 659-667.
- [168] Ogumi Z, Jeong S K. SPM analysis of surface film formation on graphite negative electrodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry*, 2003, 71 (12): 1011-1017.
- [169] Jeong S K, Inaba M, Abe T, *et al.* Surface film formation on graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AFM study in an ethylene carbonate-based solution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 (9): A989.
- [170] Inaba M, Tomiyasu H, Tasaka A, *et al.* Atomic force microscopy study on the stability of a surface film formed on a graphite negative electrode at elevated temperatures[J]. *Langmuir*, 2004, 20 (4): 1348-1355.
- [171] Becker C R, Strawhecker K E, McAllister Q P, *et al.* In situ atomic force microscopy of lithiation and delithiation of silicon nanostructures for lithium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9173-9182.
- [172] McAllister Q P, Strawhecker K E, Becker C R, *et al.* In situ atomic force microscopy nanoindentation of lithiated silicon nanopillars for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 257: 380-387.
- [173] Tokranov A, Sheldon B W, Li C, *et al.* In situ atomic force microscopy study of initial solid electrolyte interphase formation on silicon electrodes for Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (9): 6672-6686.
- [174] Cresce A, Russell S M, Baker D R, *et al.* In situ and quantitative characterization of solid electrolyte interphases[J]. *Nano Letters*, 2014, 14 (3): 1405-1412.
- [175] Wang Lixin, Deng Da, Lev L C, *et al.* In-situ investigation of solid-electrolyte interphase formation on the anode of Li-ion batteries with atomic force microscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 265: 140-148.
- [176] Zhang J, Wang R, Yang X, *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.
- [177] Zheng J, 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: PCCP*, 2014, 16 (26): 13229-13238.
- [178] Zheng Jieyun (郑杰允), Li Hong (李泓). Fundamental scientific aspects of lithium batteries(V)—Interfaces[J]. *Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术), 2013, 2(5): 503-513.
- [179] Nagpure S C, Bhushan B, Babu S S. Surface potential measurement of aged Li-ion batteries using Kelvin probe microscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (3): 1508-1512.
- [180] Zhu Jing, Zeng Kaiyang, Lu L. In-situ nanoscale mapping of surface potential in all-solid-state thin film Li-ion battery using Kelvin probe force microscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111 (6): 063723.
- [181] Yamamoto K, Iriyama Y, Asaka T, *et al.* Dynamic visualization of the electric potential in an all-solid-state rechargeable lithium battery[J]. *Angew Chem-Int Edit*, 2010, 49 (26): 4414-4417.
- [182] Yamamoto K, Iriyama Y, Asaka T, *et al.* Direct observation of lithium-ion movement around an in-situ-formed-negative-electrode/solid-state-electrolyte interface during initial charge-discharge reaction[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 20: 113-116.
- [183] Yamamoto K, Hirayama T, Tanji T. Development of advanced electron holographic techniques and application to industrial materials and devices[J]. *Microscopy*, 2013, 62: S29-S41.