



## 原位表征技术在全固态锂电池中的应用

陆敬予 柯承志 龚正良 李德平 慈立杰 张力 张桥保

### Application of *in-situ* characterization techniques in all-solid-state lithium batteries

Lu Jing-Yu Ke Cheng-Zhi Gong Zheng-Liang Li De-Ping Ci Li-Jie Zhang Li Zhang Qiao-Bao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 198102 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210531

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210531>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 全固态金属锂电池负极界面问题及解决策略

Anode interface in all-solid-state lithium-metal batteries: Challenges and strategies

物理学报. 2020, 69(22): 228805 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201218>

#### 固态锂电池中的机械力学失效及解决策略

Mechanical failures in solid-state lithium batteries and their solution

物理学报. 2020, 69(22): 226201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200713>

#### 石榴石型固态锂电池中的物理问题

Physical issues in solid garnet batteries

物理学报. 2020, 69(22): 228804 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201191>

#### 金属锂在固态电池中的沉积机理、策略及表征

Mechanism, strategies, and characterizations of Li plating in solid state batteries

物理学报. 2020, 69(22): 228204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201293>

#### 全固态电池中界面的结构演化和物质输运

Structural evolution and matter transportation of the interface in all-solid-state battery

物理学报. 2020, 69(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201160>

#### 硫化物固态电解质材料界面及其表征的研究进展

Advance in interface and characterizations of sulfide solid electrolyte materials

物理学报. 2020, 69(22): 228803 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201581>

综述

## 原位表征技术在全固态锂电池中的应用\*

陆敬予<sup>1)</sup> 柯承志<sup>2)</sup> 龚正良<sup>3)</sup> 李德平<sup>4)†</sup>慈立杰<sup>4)‡</sup> 张力<sup>5)</sup> 张桥保<sup>2)††</sup>

1) (哈尔滨工业大学(深圳)理学院, 深圳 518055)

2) (厦门大学材料学院, 厦门 361005)

3) (厦门大学能源学院, 厦门 361005)

4) (哈尔滨工业大学(深圳)材料学院, 深圳 518055)

5) (厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

(2021年3月19日收到; 2021年5月20日收到修改稿)

近年来,可移动消费电子与电动汽车等产业发展迅速,迫切需要发展高能量密度与高安全稳定性的锂电池,以提高这些设备的长续航与长期稳定运行的能力.这使得全固态锂电池极具潜力,并获得迅速发展.然而,高性能全固态锂电池的发展需要对其充放电机制与性能衰减机理等有深入的认识,对电池内部及界面的微观结构、物相组成、化学成分及局域化学环境等动态演变规律有系统深入的理解.基于此,本文总结归纳了典型原位表征技术,包括原位显微技术(原位扫描电子显微镜(SEM),原位透射电子显微镜(TEM)、原位X射线技术(原位X射线衍射(XRD)、原位X射线光电子能谱(XPS)、原位近边结构X射线吸收光谱(XANES)、原位X射线层析成像等)、原位中子技术(原位中子衍射(ND)、原位中子深度剖析(NDP))以及原位波谱技术(原位拉曼光谱、原位核磁共振(NMR)与原位核磁共振成像(MRI))等的基本原理、功能、及其应用于研究固态锂电池中电极材料与界面在服役状态下、真实电化学过程中的动态过程与失效机制的代表性研究进展,并对未来先进原位表征技术在全固态锂电池研究中的应用进行了探讨和展望.

关键词: 原位, 表征技术, 全固态锂电池

PACS: 81.70.-q, 82.45.Gj, 88.80.F-

DOI: 10.7498/aps.70.20210531

## 1 引言

过去三十年间,基于液态电解质与石墨负极的锂离子电池为便携式消费电子与电动汽车等产业的蓬勃发展提供了强劲动力.为满足市场对锂电池能量密度、循环寿命以及安全性等日益增长的需

求<sup>[1,2]</sup>,以高比容量锂金属为负极的锂电池体系相继被开发,包括全固态锂电池<sup>[3,4]</sup>、锂硫电池<sup>[5-7]</sup>与锂氧电池<sup>[8-10]</sup>等.其中,基于固体电解质的全固态锂电池近年来吸引了大量的研究兴趣与投资,并得到了迅速发展.目前,部分固体电解质已具备与液态电解质相当甚至更优越的室温锂离子导电能力(如 $\text{Li}_{0.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ (LSPS-Cl)的电导

\* 哈尔滨工业大学(深圳)科研启动经费(批准号:DD29100027, DD45001022, 校 20210028)、深圳市稳定支持计划(批准号:GXWD20201230155427003-20200824103000001)和国家自然科学基金(批准号:52002094, 52122211, 52072323, 21935009, 21875196)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [lideding@hit.edu.cn](mailto:lideding@hit.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [cilijie@hit.edu.cn](mailto:cilijie@hit.edu.cn)

†† 通信作者. E-mail: [zhangqiaobao@xmu.edu.cn](mailto:zhangqiaobao@xmu.edu.cn)

率高达  $25 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )<sup>[11,12]</sup>, 可以直接用作电池的电解质与隔膜, 其较高的硬度与剪切模量也有利于抑制锂枝晶的生长<sup>[13]</sup>. 此外, 相比于基于有机溶剂的传统液态电解质, 固体电解质不容易起火, 有利于提高电池的安全性<sup>[14]</sup>. 因此, 全固态锂电池可以具有比常规锂离子电池更高的能量密度及更优越的安全循环稳定性, 有望发展成为下一代高比能锂电池. 然而, 迄今全固态电池尚未走向规模化商业应用, 其挑战一方面来源于固体电解质自身的结构、化学与电化学稳定性等. 例如: 常规石榴石型氧化物<sup>[15]</sup>或硫化物<sup>[16]</sup>固态电解质在制备过程中都可以与空气中的水分等发生化学反应而变质, 而具有 NASICON (Na-ion Super Ionic Conductor) 结构的  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$  (LAGP) 等一旦与锂金属负极接触, 就会与锂金属发生化学反应, LAGP 中的  $\text{Ge}^{4+}$  会被还原至较低价态<sup>[17]</sup>. 高离子电导率的固态电解质  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) 与  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (LPS) 在分别高于 2.15 V 与 2.41 V (*vs.* Li/Li<sup>+</sup>) 就会被氧化分解<sup>[18,19]</sup>, 较低的电压窗口限制了对应固态电池的能量密度. 另一方面, 固态电池内部的诸多界面, 包括固态电解质与正极的界面、与负极的界面、固态电解质颗粒之间的界面 (晶界) 等对电池的电化学性能都具有非常重要的影响<sup>[20–22]</sup>. 物理上, 由于所有组分均为固态, 组装后基于无机陶瓷固体电解质的电池内部将不可避免地会出现一些空隙; 而且固态电池在循环运行过程中, 电极材料通常会因为锂化或脱锂而导致体积发生膨胀或收缩, 使得无机陶瓷固态电解质与电极材料的紧密物理接触难以保持, 出现更多的空隙, 都可以阻碍锂离子的迁移, 导致电池极化逐渐加剧, 降低固态电池的能量效率<sup>[23]</sup>. 化学上, 由于固态电解质与电极的化学势差异, 固态电解质与正负极接触的表面都将发生化学反应, 并在接触面分别形成一层正极电解质界面 (cathode-electrolyte interface, CEI) 与固体电解质界面 (solid-electrolyte interface, SEI). CEI 与 SEI 都应可以快速传导锂离子而对电子传导绝缘, 否则将导致界面层在电池充放电循环过程中不断生长变厚而降低电池性能<sup>[22]</sup>.

因此, 为开发高性能全固态锂电池, 需要在电池的充放电过程中, 从原子到宏观尺度, 对电池内部与界面的形貌、结构、成分及化学态等的演化及其机制有深刻的理解. 然而, 传统电池表征技术, 如扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X-射线衍

射、核磁共振等, 通常在电池充放电到指定状态后, 将电池拆解, 然后分别提取电极或固体电解质的部分样品等进行分析. 这一过程比较繁琐, 它也忽视了电池在拆解与样品分离提取及表征过程中, 固体电解质与电极材料及其界面的结构与状态变化等, 所获得的实验数据具有一定的不确定性和滞后性. 利用传统表征技术可以研究全固态锂电池的初始状态与最终状态, 然而对电池是如何从初始状态逐渐变化到最终状态的过程细节并不清楚, 阻碍了对电池机理的深入理解.

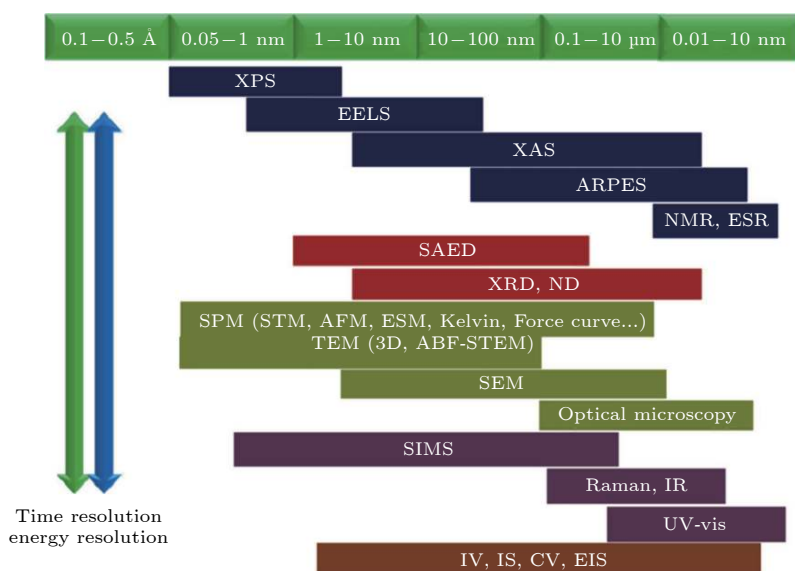
现代原位表征技术, 通过对运行中的电池进行高时间分辨率的表征, 为研究全固态锂电池的运行机制与失效机理等提供多角度实时监测数据分析<sup>[24–27]</sup>. 各种原位表征技术具有不同的时间、空间与能量分辨率<sup>[28]</sup> (如图 1), 可以有针对性地选择合适的原位表征手段对电池进行研究. 例如, 原位核磁共振成像 (magnetic resonance imaging, MRI) 通常需要一个小时完成一次扫描<sup>[29]</sup>, 空间分辨率在微米量级, 而原位透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 最快可以不到 1 ms 就完成一张晶格甚至原子级分辨率的电镜图片拍摄<sup>[30]</sup>, 但两者是从不同方位获取的信息. 本文主要介绍典型原位表征技术的基本原理、功能及在全固态电池研究中的代表性应用, 并对未来采用先进原位技术表征全固态锂电池的研究进行了探讨.

## 2 原位显微技术

### 2.1 原位扫描电子显微镜

原位扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 技术利用电子束扫描样品表面时产生的二次电子或背散射电子进行实时成像, 可以在微观尺度上直观地观测电极材料在循环过程中的颗粒大小和形貌变化, 通过结合能量色散 X 射线谱 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 还可以进一步分析电极充放电前后的元素组成, 可以对电极界面反应的动态演化规律提供指导. 因此, 通过对循环过程中的电极材料进行实时 SEM 观察, 可以实时地监测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, 有助于指导电极材料的结构设计和性能优化.

全固态锂电池中, 金属锂负极的化学性质活跃, 界面接触较差, 锂枝晶生长等问题阻碍了其

图 1 典型表征技术的空间 ( $x$ 轴) 与时间及能量 ( $y$ 轴) 分辨率<sup>[31]</sup>Fig. 1. Spatial ( $x$ -axis) and time/energy ( $y$ -axis) resolution of typical characterization techniques<sup>[31]</sup>.

际应用<sup>[32,33]</sup>. 因此, 深入理解锂金属在固态电解质中的沉积机理与控制策略, 对全固态锂电池的发展至关重要. Sagane 等<sup>[34]</sup>首次以 LiPON ( $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$ ) 作为固态电解质, 以铜作为集流体, 实现对金属锂在 Cu|LiPON 界面上电化学沉积和溶出过程的原位 SEM 观测. 他们在氩气保护气中将样品 (Cu|LiPON/LATP 片/LiPON|Li) 安装在电化学 SEM 样品台中, 并在铜片上设置了一个孔, 以便于 SEM 观测, 如图 2(a) 所示. 在初始电位峰区域观察到平坦的初始样品表面上有小尺寸 ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) 点状沉积, 表明初始电位峰来源于锂成核和生长过程 (图 2(b) 和图 2(c)). 在有沉积锂反应的电压升高区域, 观察到了沉积锂的横向增长, 即 Li|LiPON 粘结区域的增加. 在电位稳定区域, 沉积的锂沿垂直于 LiPON 表面的方向生长 (图 2(d)—(i)). 原位 SEM 动态观察表明: 在电流密度为  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  的沉积过程中, 初始锂生长位点稀疏地分布在 LiPON|Cu 界面上, 随后, 在局部区域, 锂从预沉积的位点通过 Cu 膜生长, 最后, 大多数沉积下来的锂都会生长成微米级的针状锂. 当这些沉积锂以  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  被溶出时, 每个沉积物的核心区域大多被溶出, 但其程度取决于沉积物的长度. 这种依赖性主要源于锂的扩散性. 当锂溶出电流密度增加到  $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 库仑效率进一步降低. 原位 SEM 观察表明: 界面周围的镀锂优先变薄, 而远离界面的锂保持不变.

2018 年 Motoyama 等<sup>[35]</sup>也用 LiPON 作为固

态电解质搭建由集流体 (current collector, CC)|LiPON/LATP/LiPON|Li 的全固态锂电池用于原位 SEM 实验, 并在其中间夹有铜和黄铜板 (图 3(a)), 采用原位 SEM 观察了金属锂在不同厚度铜集流体上的生长过程, 直观地研究了初始状态金属锂在不同集流体上的沉积和溶出的过程. 在厚度 30 nm 的 Cu CC 上以  $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度沉积锂时, 许多直径 1—2  $\mu\text{m}$  小凸起在 CC 表面很快出现. 由于 LiPON 是一种没有晶界的非晶态材料, 锂在 LiPON 表面任何位置的成核概率都是相等的. 直径 1  $\mu\text{m}$  的小凸起最终破坏 Cu 层形成棒, 一旦锂冲破 CC, 直径就不再增加 (图 3(b) 和图 3(c)). 图 3(d) 示意性地说明了锂棒如何冲破铜薄膜生长. 图 3(e) 显示了将样品浸泡在蒸馏水中完全去除锂金属后, Cu CC 薄膜的 SEM 图像. 研究表明, 金属锂沉积的过电位随着集流体杨氏模量的增加而增加.

Zheng 等<sup>[36]</sup>构建微型全固态锂氧电池系统, 利用环境 SEM 对全固态锂氧电池充放电过程进行实时观测. 如图 4(a) 所示, 微型电池由锂金属、天然氧化物层  $\text{Li}_2\text{O}$  和超顺排碳纳米管 SACNT 组成, 分别作为负极、固态电解质和正极. 他们对全固态 Li-O<sub>2</sub> 电池进行了电化学放电与充电循环, 分别观测到放电产物  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的形成和分解. 如图 4(b) 所示, 在氧气氛围 (200 Pa 气压) 内的放电过程中,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  球状小颗粒在三相界面出现, 并在 3000 s 内

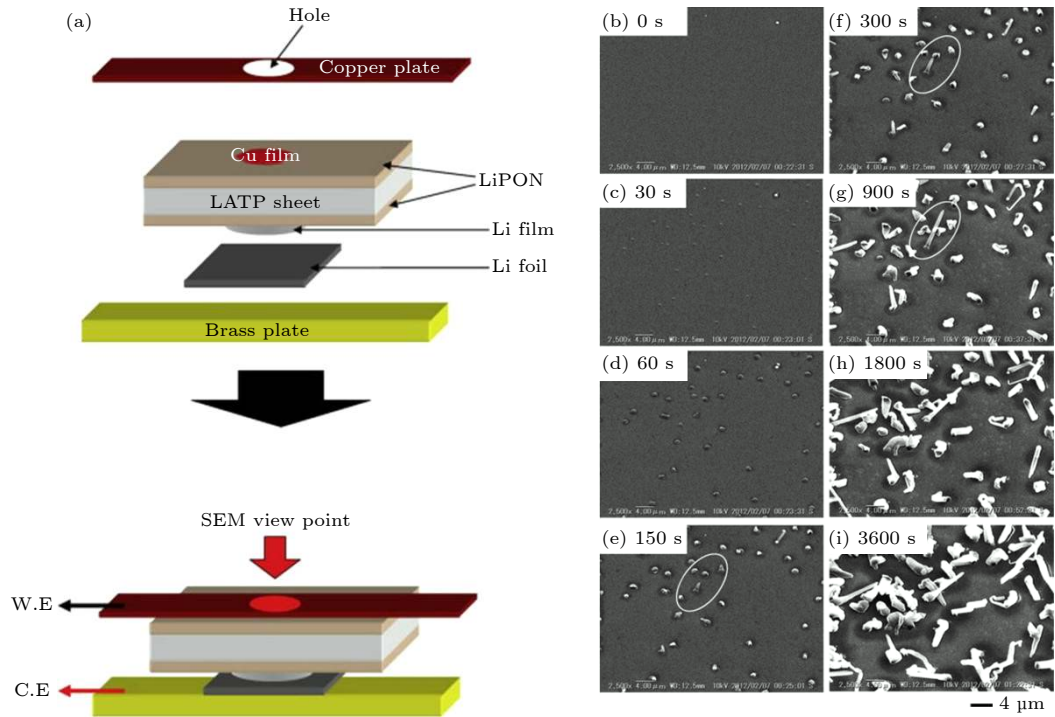


图 2 (a) 原位电化学扫描电子显微镜电池示意图<sup>[34]</sup>; 在电流密度为  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  下, 锂电池在沉积反应过程中的原位 SEM 图像 (b) 0 s; (c) 30 s; (d) 60 s; (e) 150 s; (f) 300 s; (g) 900 s; (h) 1800 s; (i) 3600 s<sup>[34]</sup>

Fig. 2. (a) Schematic diagram of the battery design for *in situ* electrochemical SEM<sup>[34]</sup>; *in situ* SEM images of the Cu working electrode acquired at (b) 0, (c) 30, (d) 60, (e) 150, (f) 300, (g) 900, (h) 1800 and (i) 3600 s, during Li plating at the current density of  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[34]</sup>.

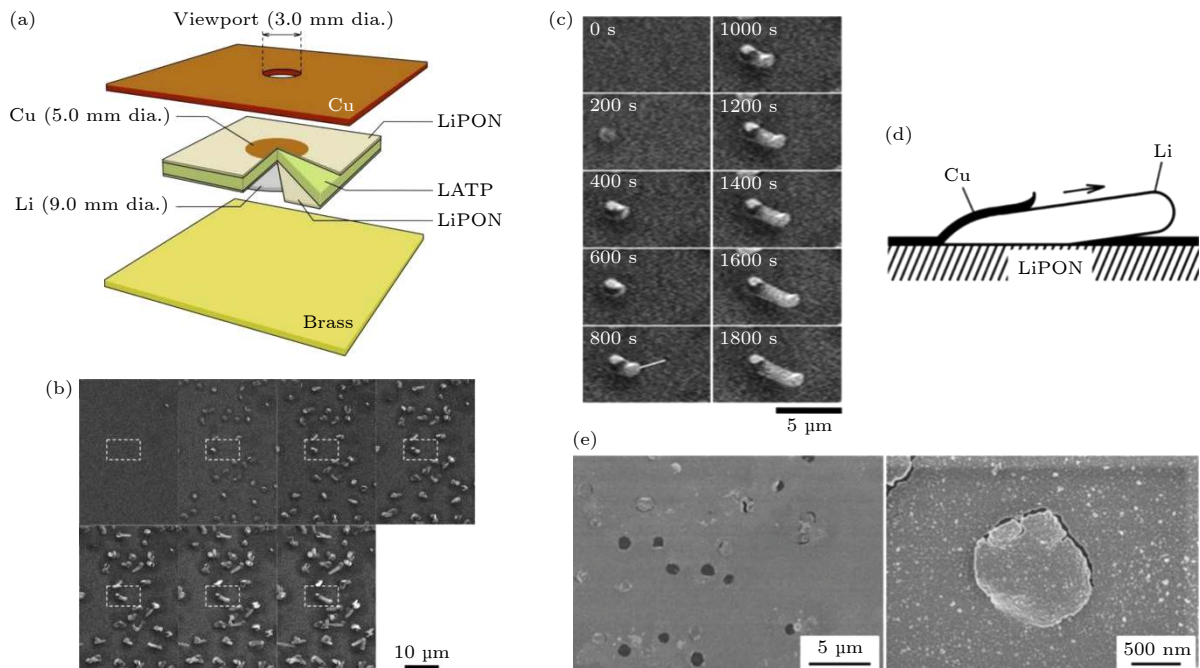


图 3 (a) 原位电化学扫描电子显微镜电池示意图<sup>[35]</sup>; (b) 在锂电沉积过程中间隔 5 min 的连续 SEM 图像<sup>[35]</sup>; (c) 在 (b) 虚线方格区域内锂电沉积过程中间隔 200 s 的连续 SEM 图像<sup>[35]</sup>; (d) 锂棒冲破 Cu CC 膜的生长示意图<sup>[35]</sup>; (e) 用蒸馏水除去电沉积锂后 Cu CC 膜的 SEM 图像<sup>[35]</sup>

Fig. 3. (a) Electrochemical cell design for the *in situ* SEM observation<sup>[35]</sup>; sequential SEM images taken (b) every 5 min, and (c) every 200 s of the region in the dashed region in Figure (b)<sup>[35]</sup>; (d) illustration of the breaking of the Cu CC film by the growth of a Li rod<sup>[35]</sup>; (e) SEM image of the Cu CC film after removing the plated lithium with distilled water<sup>[35]</sup>.

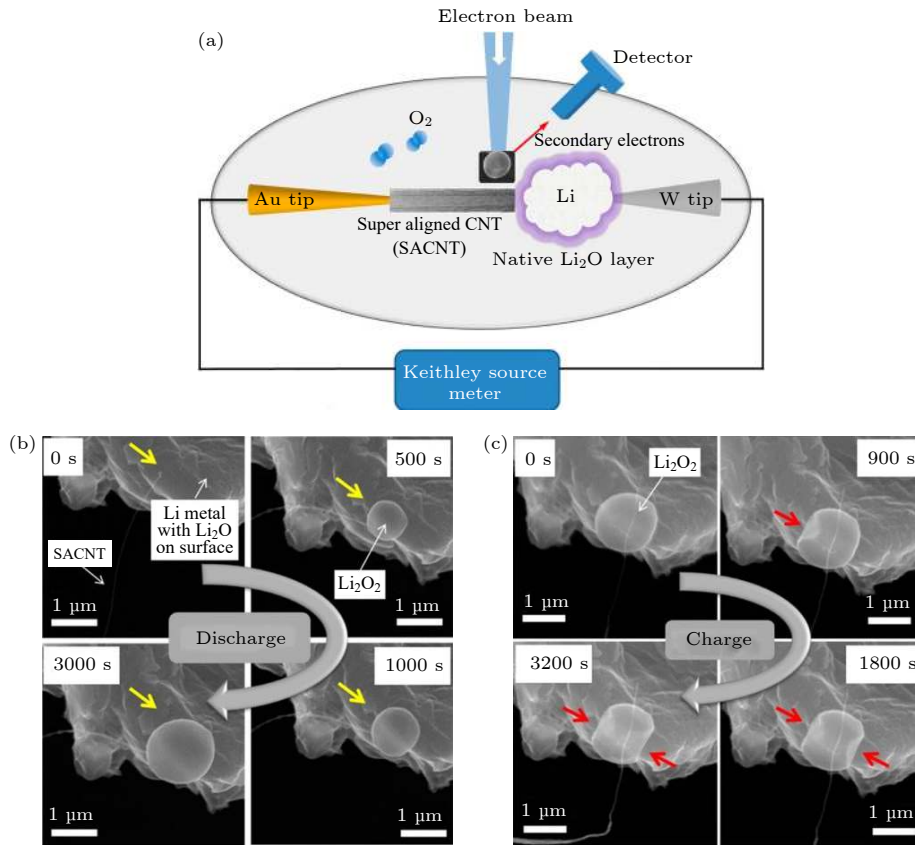


图 4 (a) 用于原位 SEM 观测的微型全固态 Li-O<sub>2</sub> 电池示意图<sup>[36]</sup>; 在锂氧电池的 (b) 放电和 (c) 充电过程中的原位 SEM 照片<sup>[36]</sup>  
 Fig. 4. (a) Schematic view of a microscale all solid-state Li-O<sub>2</sub> battery for *in situ* SEM observation<sup>[36]</sup>; *in situ* SEM images of the cathode surface during the (b) discharge and (c) charge process<sup>[36]</sup>.

成长为一个直径约 1.5 μm 的小球. 充电在真空条件进行, 对 SACNT 正极施加 8 V (*vs.* 锂负极) 的电压, 另一根 CNT 与顶部的粒子重新连接, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解开始于表面, 并沿着一定的方向继续, 而不是从电极的接触点开始. 这表明, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的电子电导率和锂离子电导率可以支持放电产物的生长和分解. 研究结果也表明, 不同形态的 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是由 CNT 的不同电流密度和表面化学组成造成的, 粒子的生长和分解与 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的离子电导率和电子电导率的不均匀分布有关.

相比于光学显微镜观测, 原位 SEM 以超短波长的电子束光源可以获得 30 万倍的放大倍率, 具有数百倍与光学显微镜的景深, 可以直接观测从纳米尺度到毫米甚至厘米尺度的三维结构样品, 并可以与 EDS 结合对指定区域进行元素区域分析成像. 在固态电池研究中, 原位 SEM 主要用于实时观测固态电池材料在充放电过程中形貌的微细变化. 尽管 SEM 能够观察到充放电过程中材料颗粒尺寸和形貌的变化, 然而其空间分辨率仅可达到

10 nm 左右, 实际分辨率受限于样品的导电性和电镜腔体的环境, 因此很难给出纳米材料在充放电过程中的内部结构, 化学态、表面和界面处的原子级结构和成分的变化等方面的信息.

## 2.2 原位透射电子显微镜

透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 是利用高能电子束穿透样品所激发的弹性或非弹性电子等进行成像与分析的一种表征手段. 原位 TEM 在提高 TEM 时间分辨率的同时, 对薄层或纳米电池系统施加电信号等, 可以通过多种不同的模式, 如高分辨透射电镜 (high resolution TEM (HRTEM))、扫描透射电镜 (scanning TEM (STEM))、选区电子衍射 (selected electron diffraction)、电子能量损失谱 (electron energy loss spectroscopy (EELS))、能量色散 X 射线谱 (energy dispersive X-ray spectroscopy) 等, 实现从纳米甚至原子层面实时、动态监测电极、固体电解质及其界面在工况下的微观结构演化、反应

动力学、相变、化学变化、机械应力以及表/界面处的原子级结构和成分演化等关键信息,是系统研究固态锂电池充放电过程电化学反应机理及失效机制最具代表性的一种重要表征手段<sup>[37]</sup>.

从纳米尺度上直接观测锂离子输运动力学可为理解电池中离子的扩散行为提供有价值的参考信息.

近期, Nomura 等<sup>[38]</sup>借助扫描透射电子显微镜的 EELS, 利用稀疏编码 (sparse coding) 重构技术提高时间分辨率, 探究在固态电池充放电反应中, LiCoO<sub>2</sub> 正极和 LASGTP (Li<sub>1+x+y</sub>Al<sub>x</sub>(Ti, Ge)<sub>2-x</sub>Si<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub>) 电解质之间锂浓度分布的动态变化. 图 5(a) 与图 5(b) 分别为正极 ADF-STEM 图像及锂的平

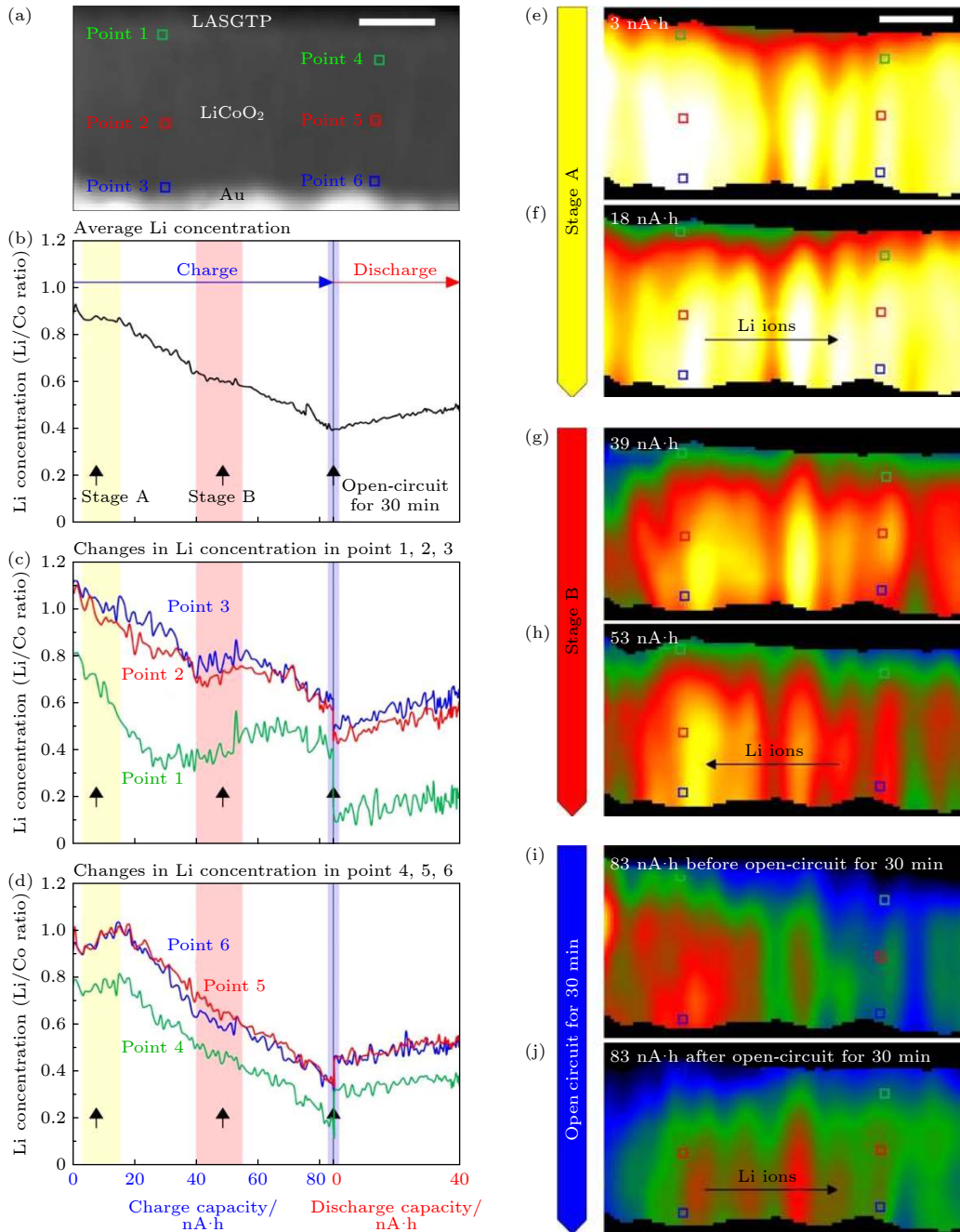


图 5 (a) 固态电池中正极与固体电解质 LASGTP 界面附近的 ADF-STEM 图像<sup>[38]</sup>; (b) 为 (a) 中正极在充放电过程中锂平均浓度的变化<sup>[38]</sup>; (c), (d) 分别在 1—3 点和 4—6 点锂浓度的变化<sup>[38]</sup>; (e)—(j) 在阶段 A (3—18 nA·h)、阶段 B (39—53 nA·h) 和阶段 C (充放电反应间 30 min 开路状态) 锂分布的变化<sup>[38]</sup>

Fig. 5. (a) ADF-STEM image of the interfacial region between the cathode and solid electrolyte LASGTP in the solid-state battery<sup>[38]</sup>; (b) evolution of the average Li concentration in the entire cathode film in Figure (a)<sup>[38]</sup>; (c), (d) evolution of Li concentrations at points 1–3 and 4–6, respectively; (e)–(j) evolution of the Li maps at stages A (3–18 nA·h), B (39–53 nA·h), and C (open-circuit state for 30 min between the charge and discharge reactions), respectively<sup>[38]</sup>.

均浓度随充放电容量的变化. 由于正极由  $\text{LiCoO}_2$  的柱状结构畴组成, 他们在两不同区域中分别选取三个点 1—3 及 4—6 (图 5(a)), 其对应锂浓度的变化分别如图 5(c) 和图 5(d) 所示, 在充电过程中, 锂离子并不是在柱域中单向脱出的. 由于整个  $\text{LiCoO}_2$  中锂的平均浓度随着电池充电容量的增加而逐渐减小, 在反应过程中, 正极局部发生了意外的锂离子反转, 锂离子的脱出和锂离子在畴间的扩散同时发生. 在放电状态下, 这种复杂的行为没有发生. 动态观察发现, 在电化学反应过程中, 锂离子不仅沿垂直方向向电极/固体-电解质界面移动, 而且沿平行方向移动, 从而导致锂离子浓度在纳米尺度上发生空间变化 (图 5(e)—(j)). 本研究还表明, 即使在开路状态下, 锂离子也会在正极内发生扩散. 该研究结果揭示了在充放电反应过程中不同阶段  $\text{LiCoO}_2$  正极中锂浓度在纳米尺度空间内的动态变化, 这些结果不仅提供了对  $\text{LiCoO}_2/\text{LASGTP}$  界面在充放电过程中的深入理解, 而且也证明了利用这种新方法来解决非平衡态固态电化学反应现象的可行性.

此外, 在各类固体电解质中, NASICON 型的  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) 具有成本低、环境友好、在空气中稳定性好、离子电导率高等优点. 然而, 不稳定的  $\text{Li}/\text{LATP}$  界面会导致电池的电化学性能快速衰减. 因此了解界面的失效机制, 特别是界面反应产物、动态电子/离子输运过程以及在纳米尺度上的化学力学效应, 将为解决电池失效问题提供重要的科学依据. Zhu 等<sup>[39]</sup> 利用原位透射电子显微镜结合固体核磁共振及 X 射线衍射, 来研究 LATP 与金属锂的界面反应过程、动态形貌变化以及化学力学效应. 该研究首先确定了锂化相 LATP 的电子电导率在锂/电解质界面处提高了至少 3 个数量级, 这是界面连续生长并持续引发副反应的主要原因. 副反应产物的高电子导电性将进一步诱导金属锂枝晶的直接生长, 并通过界面相加速电解质的化学和机械失效<sup>[40]</sup>. 此外, 高电导率也能诱导锂枝晶在电解质内直接沉积. 在原位锂化过程中, LATP 纳米棒在几分钟内发生了严重的膨胀 (图 6(a)—(d)). 如此巨大的各向异性体积变化使得纳米棒发生了弯曲, 说明在电解质内部产生了较

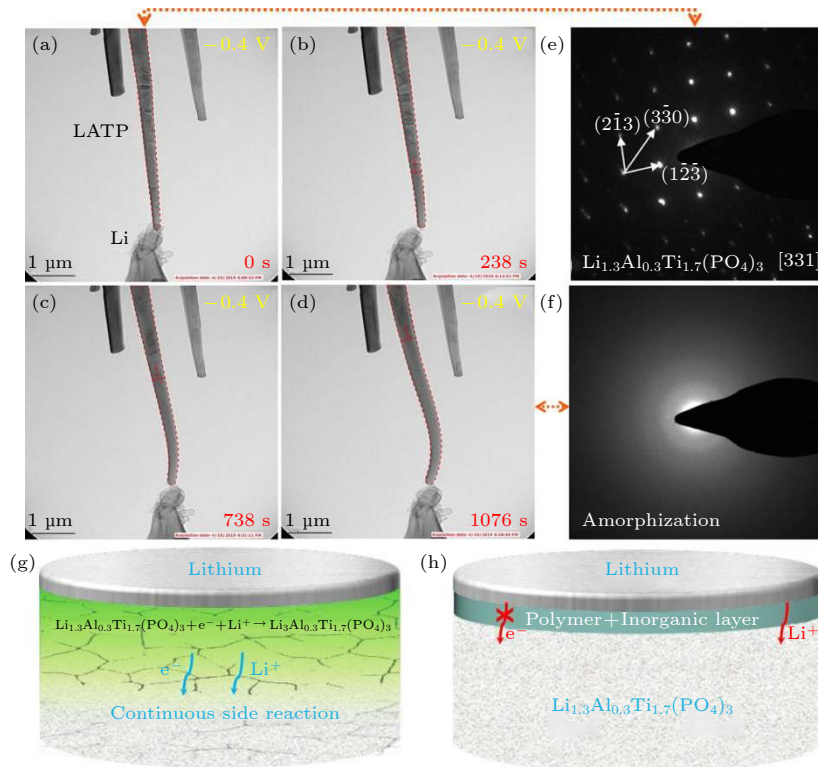


图 6 (a)—(d) LATP 与锂金属反应的原位 TEM 图<sup>[39]</sup>; 与金属锂反应前 (e) 和后 (f) LATP 的 SAED 图<sup>[39]</sup>; 在无人工层 (g) 和有保护层 (h) 下 LATP|Li 界面的化学-机械失效机制<sup>[39]</sup>

Fig. 6. (a)–(d) *In situ* TEM images of the reaction between a LATP wire and a Li metal<sup>[39]</sup>; SAED pattern of LATP before (e) and after (f) reaction with the lithium metal<sup>[39]</sup>; illustration of the chemomechanical failure mechanism at the LATP|lithium interface: (g) without an artificial layer<sup>[39]</sup>; (h) with the protection layer<sup>[39]</sup>.

大的应力. 同时在反应结束后, 衍射点迅速消失, 表明材料发生了非晶化 (图 6(e)—(f)). 此外, 界面对电化学性能的影响不仅包括化学反应或锂枝晶的生长, 还包括机械不稳定性. 随着锂离子的不断插入, 晶格膨胀会产生巨大的内应力, 逐渐导致 LATP 的破坏. 锂枝晶的出现和随后的反应将加速电解质的破坏. 一旦形成机械裂纹, 离子输送就会受阻, 失效机理的图解见图 6(g). 为了稳定固体电解质与锂的界面, 需要一个具有高活性稳定性和柔性良好的人工层来防止连续的副反应. 人工层必须实现电解质与具有高化学活性的锂金属的物理性阻隔, 同时, 它又应当是离子导体和电子绝缘体 (图 6(h)).

相对于基于传统液态电解液的锂离子电池, 全固态锂电池的一个优势在于: 固体电解质可以其较高的硬度与剪切模量在一定程度上抑制锂枝晶生长. 然而, 它依然可以被锂枝晶刺穿而无法阻止锂枝晶的继续生长. 解决该核心问题需要对锂枝晶的生长和相关的电化学/力学行为有深入的理解. Zhang 等<sup>[41]</sup>利用原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 与环境透射电子显微镜 (environmental TEM, ETEM), 构建了由锂金属电极、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  固体电解质和硅的 AFM 针尖为对电极的原位电化学装置. 为了促进晶须成核, 将多壁碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 连接到 AFM 尖端. 在晶须生长之前, 单个锂球状体首先在 CNT 与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  | Li 衬底之间的接触点成核, 然后沿 CNT 生长 (图 7(a)—(d)). 因 ETEM 腔内存在  $\text{CO}_2$  气体, 所以在金属锂生长的过程中, 晶须的表面迅速被一层约 5—20 nm 厚的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  覆盖. 这层超薄的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  保护层能显著提高超活泼锂金属在透射电镜中的稳定性, 防止其受到电子束损伤, 从而实现了在室温条件下亚微米级锂枝晶生长过程的原位成像、力学性能以及力-电耦合测量. 锂晶须生长过程可分为三个阶段: 首先在 261 s, 在 AFM 尖端和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ |Li 衬底之间的界面处以锂球状体进行成核. 锂球状体的直径与生长时间成平方根关系, 这是扩散控制的生长过程; 在 282 s, 锂晶须开始长大, 但直径并没有发生明显变化; 在最后 595—605 s 这个阶段, 晶须不再随电压增加而沿纵向生长, 而是出现弯曲及塌陷, 这主要是由晶须上较大的轴向压缩载荷引起的 (图 7(e)—(h)). 该研究观察了锂晶须的原位生长过程, 并对其应力进行

了测量. 在室温下, 亚微米晶须在施加于 AFM 尖端的电压 (过电位) 下生长, 产生高达 130 MPa 的应力. 这个值远高于之前报道的块状和微米级金属锂的应力, 纯机械载荷下锂晶须的屈服强度可达 244 MPa. 该研究颠覆了研究者对锂枝晶力学性能的传统认知, 为抑制全固态电池中锂枝晶生长提供了新的定量基准.

原位 TEM 也被用于固态锂硫 (Li-S) 电池的原位观测研究中. Wang 等<sup>[42]</sup>结合微电子机械系统 (microelectromechanical system, MEMS) 技术制作的微加热芯片, 利用原位 TEM 实时观测并对比锂硫电池在室温与高温 (100—300 °C) 下的充放电过程, 发现在放电过程中,  $\text{Li}_2\text{S}$  以无定形和纳米晶态在反应界面成核, 并随着锂化的进行而逐渐转变为多晶态; 在充电过程中,  $\text{Li}_2\text{S}$  在室温下较难以实现彻底的可逆分解, 而在高温及电场的协同作用下, 由于  $\text{Li}^+$  具有更优异的扩散性, 更容易被可逆分解. 这说明,  $\text{Li}^+$  离子扩散是决定  $\text{Li}_2\text{S}$  可逆性的关键因素, 揭示了锂硫电池在室温下进行可逆充放电的受限机制, 为研究开发高性能锂硫电池提供一条新路径.

尽管原位电子显微技术, 尤其是原位 TEM, 可以以极高的空间与时间分辨率对固态电池进行实时观测, 并获得电池内部结构、组成与化学态等在不同环境或激励下的一系列关键信息; 然而, 在实验过程中, 高能电子束的持续照射与轰击将不可避免地给电池样品带来不利影响, 这在 STEM 模式下聚焦至纳米级直径的电子束下更为显著. 例如, Lu 等<sup>[43]</sup>发现富锂正极材料  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  (LNMO) 的表面结构层 (2—5 nm) 在 200 kV 的 STEM 电子束下, 30 s 内就可以从层状结构转变为尖晶石结构, 长时间的照射将表面结构进一步转化为岩盐石结构, 这很可能来源于高能电子束的持续轰击, 显著增加了电极表面结构中 Li 与 O 的空位数, 从而引发表面结构相变<sup>[43,44]</sup>.

另外, 在原位 TEM 观测中, 为了获得足够的空间分辨率, 固态电池通常要求精细的制备过程以获得纳米级尺度的电池. 这与实际宏观电池及其内部活性颗粒的尺寸相差数个数量级, 实际颗粒之间的接触与离子传导条件也存在差异. 因此, 在原位 TEM 中, 很难维持固态电池在宏观条件下可能实现的稳定充放电循环, 难以揭示固态电池在长周期循环中的结构与界面等的变化及失效机制. 另一方

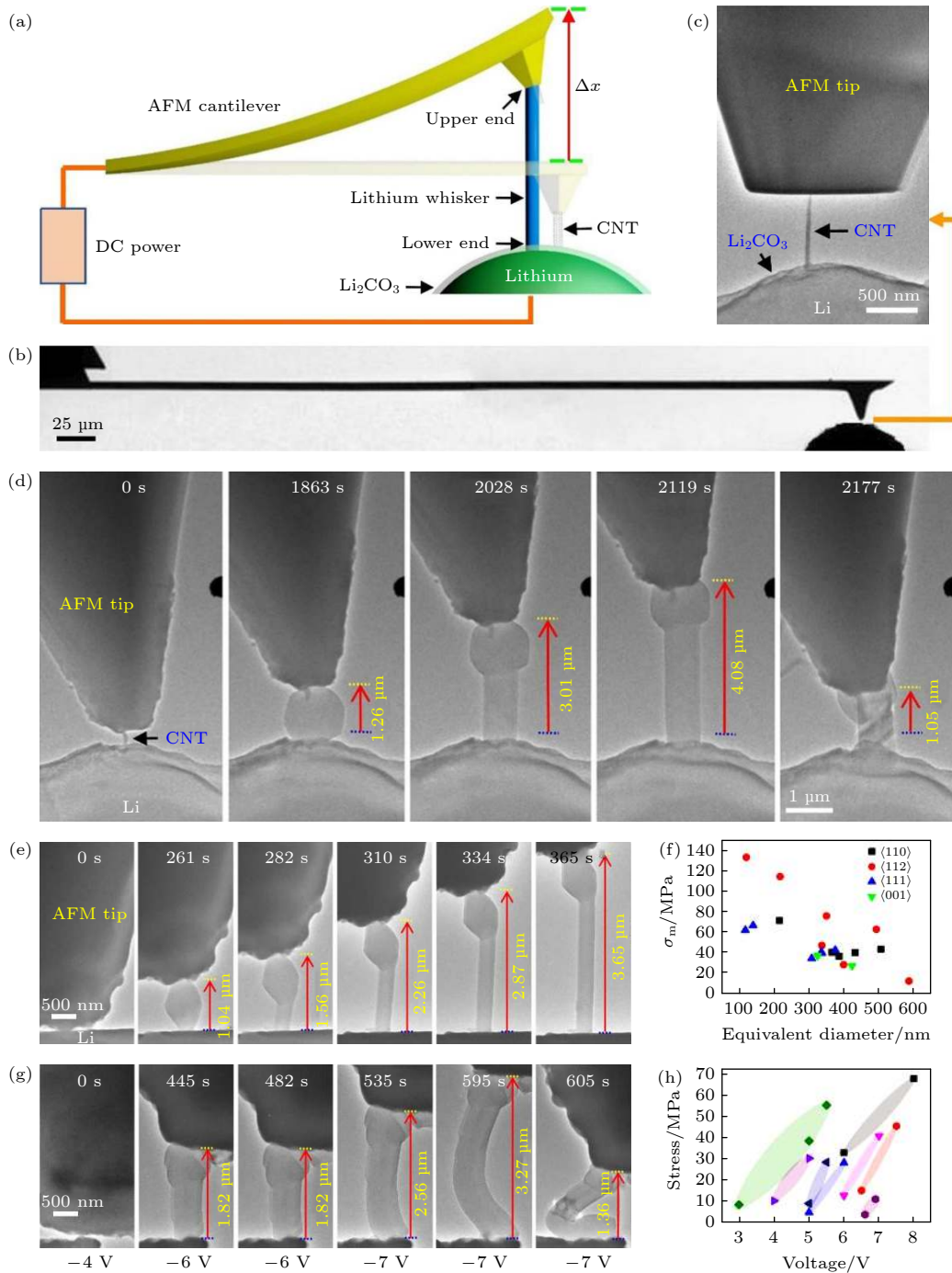


图 7 (a) AFM-ETEM 装置示意图<sup>[41]</sup>; (b) TEM 图像显示一个 AFM 悬臂梁接近锂金属的对电极<sup>[41]</sup>; (c) TEM 图像显示碳纳米管附着在扁平的 AFM 尖端上<sup>[41]</sup>; (d), (e), (g) 锂晶须生长的延时 TEM 图像<sup>[41]</sup>; (f) 不同生长方向锂晶须的最大应力  $\sigma_m$  与等效直径的关系图<sup>[41]</sup>; (h) 8 个锂晶须测试的临界压应力 (当锂晶须停止生长时) 与施加电压的关系<sup>[41]</sup>

Fig. 7. (a) Schematic diagram of the AFM-ETEM set-up<sup>[41]</sup>; (b) TEM image showing an AFM cantilever approaching the counter electrode of Li metal<sup>[41]</sup>; (c) TEM image showing a CNT attached to a flattened AFM tip<sup>[41]</sup>; (d), (e), (g) time-lapse TEM images of Li whisker growth<sup>[41]</sup>; (f) plot of the maximum stress  $\sigma_m$  versus equivalent diameter for Li whiskers with different growth directions<sup>[41]</sup>; (h) critical compressive stress (when the growth of a Li whisker stops) versus applied voltage for eight Li whiskers tested<sup>[41]</sup>.

面, 在原位 TEM 中, 通常使用锂金属在空气中暴露而自然形成的表面氧化层作为固态电解质, 这也不同于实际固态电池中的电解质; 而制备基于实际固态电解质的全固态电池, 需要采用聚焦离子束

(focused ion beam, FIB) 进行精细的切片等, 切片中离子束对超薄固态电解质与电极的影响也不能完全忽略. 因此, 原位 TEM 中观测的微观固态电池与实际宏观固态电池在循环过程中的演化规律

可能有所差异. 但实际上, 几乎每一种原位表征技术都有各自的优势与局限性. 原位 TEM 作为一种强大的原位表征技术, 依然可以通过极高的空间与时间分辨率, 同时可加装 EDS, EELS, SAED, 扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 和 AFM 等, 具有实时、动态监测电极、固体电解质及其界面在工况下结构、形貌、物相以及表/界面处原子级结构和成分变化的独特优势, 可对电极材料及相关界面微观动态演变行为和反应机理等进行精确表述, 从而为高性能电极材料及固/固界面的构筑与性能调控提供微观依据和创新思路, 有望为固态电池的深入系统研究提供非常重要的参考视角. 随着现代科技的迅速发展, 相关挑战也将逐渐缓解或解决. 例如, 通过掺入适量 Ti 元素, 可以显著提高 NCM 电极对电子束的结构稳定性<sup>[45]</sup>. 降低电子束的剂量, 减小加速电压, 采用高灵敏度的相机, 或进行冷冻观测<sup>[46–49]</sup>, 都可以在一定程度上缓和甚至消除高能电子束带来的不利影响.

### 3 原位 X 射线技术

#### 3.1 原位 X 射线衍射

基于布拉格定律 (Bragg's Law), 原位 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 可以在电池的充放电循环过程中, 实时监测电极或电极-电解质界面中物相及其晶格参数的变化过程, 为深入研究电池的运行及失效机理提供重要视角与数据支持<sup>[50]</sup>. 根据 X 射线信号采集器相对于入射 X 射线源的位置, 原位 XRD 装置主要有反射式与透射式两种设计. 常规实验室通常采用反射式装置 (如图 8(a)), 其入射 X 射线与信号采集器位于电池的同一侧, 因此, 所采集的信号主要来源于暴露在 X 射线的电极表面. 透射式原位 XRD (如图 8(b)) 的入射 X 射线通常来自同步辐射光源, 具有极高的强度, 可以直接穿透整个电池, 并显著提高信噪比与信号采集速度.

全固态电池的电化学性能主要取决于固体电解质及其与电极界面的性能, 因此固体电解质的可控合成与表征对全固态电池的发展具有重要意义. Safanama 等<sup>[51]</sup> 用同步辐射原位 XRD 实时监测了典型 NASICON 结构固体电解质 LAGP 的高温合成过程, 发现只有在 800 °C 高温下烧结足够长的时间才可以在 LGP 中有效地掺入铝, 从而获得具

有更高离子电导率的纯相 LAGP 固体电解质, 更高温度烧结 (如 950 °C) 引发 LAGP 颗粒的外层脱铝并出现非纯相. 此外, Li 等<sup>[52]</sup> 利用同步辐射原位 XRD 及原位 X-射线近边吸收结构 (XANES) 等研究了卤化物固体电解质  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  在空气中的稳定性, 揭示其因吸水发生分解而降低离子电导率的机理.

对于全固态电池的正极材料, Bartsch 等<sup>[53]</sup> 对层状三元正极  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{O}_2$  (NCM622, 即 Ni, Co 与 Mn 三种过渡金属元素的摩尔比为 6:2:2; 同理, NCM811 表示该电极的活性材料中, 这三种元素的摩尔比为 8:1:1) 进行原位 XRD 表征, 并依此计算了各充电状态 (state of charge, SOC) 下 NCM622 电极中晶格参数  $c$  的数值. 他们发现, 无论 NCM622 活性材料是否被一层  $\text{LiNbO}_3$  包覆, 其晶格参数  $c$  都可以用来确定电池的 SOC; 换言之, 原位 XRD 可以用来非接触式间接测定电极的 SOC. 在此循环过程中, 固体电解质  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  没有发生明显的晶格变化, 部分原因是因为它具有较高的离子电导率. 富镍三元正极材料 NCM811 比 NCM622 具有更高的比容量与能量密度, 但其电化学循环稳定性较差, 这限制了它在动力电池中的大规模应用. XRD 数据曲线中各峰的位置与相对强度取决于固态电池材料的晶体结构, 因此, 通过对 XRD 数据的精修 (refinement) 拟合, 可以提取相关晶体结构参数, 从而分析电池材料在不同充放电状态下晶体结构的变化. 近期, Xu 等<sup>[49]</sup> 利用原位同步辐射 XRD 研究 NCM811 电极性能逐渐衰退的机理. 如图 8(c)–(e) 所示, 当电极 SOC 超过大约 75% 时, 其 XRD 图谱中 (003) 峰的强度降低, 并在左侧出现一个疲劳相的峰与一个中间相的峰. 随着电池循环次数的增加, 该疲劳峰会而逐渐增强, 且活性物质的晶胞在  $c$  与  $a/b$  方向都出现显著收缩, 导致与活性材料颗粒表面层出现显著的晶格失配, 局部应力增大, 从而降低电池的循环稳定性. 对于负极材料, Goonetilleke 等<sup>[54]</sup> 利用同步辐射原位 XRD 研究基于固体电解质 LiPON 的薄膜半电池, 实时监测了在充电中锂化铋逐渐发生相变转化为铋的过程.

原位 XRD, 尤其是基于同步辐射光源的原位透射式 XRD, 是一种非接触的无损实时监测技术, 主要用于研究固态电池电极或固体电解质的物相或晶体结构在不同充放电状态下的变化, 以及随着

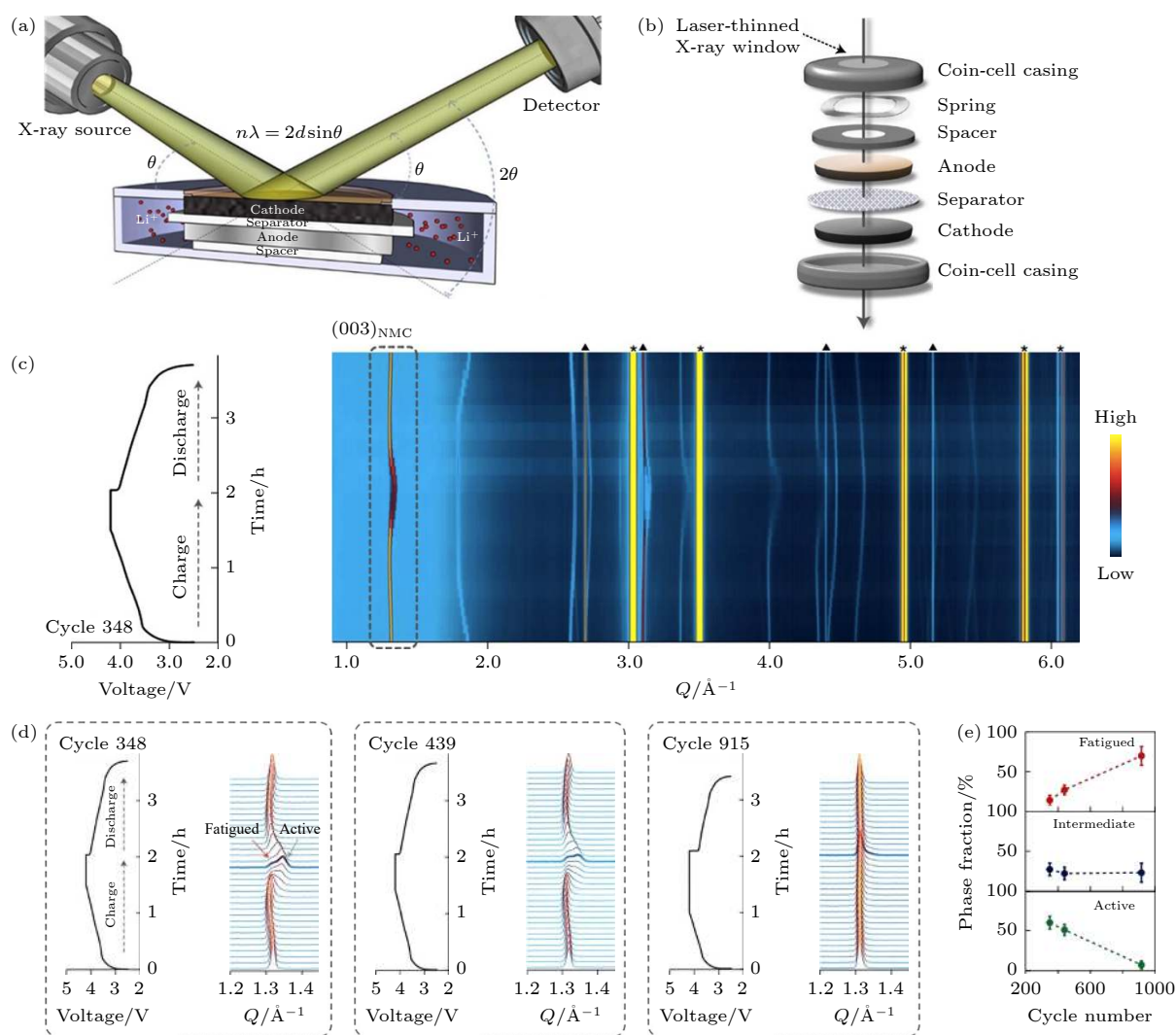


图 8 用于进行 (a) 反射式<sup>[48]</sup>与 (b) 透射式<sup>[49]</sup>原位 XRD 测试的典型电池装置示意图; (c) 在一个充电-放电循环中, 利用同步辐射 X 光进行原位 XRD 表征所获得的 NCM811 正极 XRD 图谱<sup>[49]</sup>; (d) 在指定数目的充放电循环中, 同步辐射原位 XRD 在  $1.3 \text{ \AA}^{-1}$  附近所获得的图谱<sup>[49]</sup>; (e) 基于 (d) 中数据进行精修与物相分析所获得的各物相含量变化<sup>[49]</sup>

Fig. 8. Schematic diagram of typical setup for *in situ* XRD of batteries in (a) reflection mode<sup>[48]</sup>, and (b) transmission mode<sup>[49]</sup>; (c) the *in situ* XRD pattern of a NCM811 cathode during a charge-discharge cycle, with the synchrotron X-ray, with local zoom in view at around  $1.3 \text{ \AA}^{-1}$  shown in Figure (d)<sup>[49]</sup>; (e) evolution of relative concentration of different phases calculated based on data in Figure (d)<sup>[49]</sup>.

充放电循环的持续进行而产生的变化, 可以深入揭示固态电池的充放电机理与失效机制. 然而, 由于同步辐射资源的稀缺, 大部分原位 XRD 实验只能通过实验室常规 XRD 设备进行反射式扫描, 所能获取信息的量与精度都大为降低, 且所需要的扫描时间大幅延长, 并由于常规 XRD 探测深度的局限性需精细设计原位电池. 此外, 获得原位 XRD 数据后, 相应海量数据的精修将成为一项较为繁杂的工作. 未来或将发展出高度智能化的软件工具, 以对这些数据进行高效率的自动化精修处理与分析, 并提取出相关重要信息等, 为固态电池的发展提供重要支撑.

### 3.2 原位 X 射线光电子能谱

对于全固态电池, 它相对于目前商业锂离子电池的一个重要优势在于: 可以直接使用锂金属作为负极材料, 从而显著提高电池的能量密度与长续航能力. 然而, 锂金属的实际应用受限于其高化学活性, 容易与电解质等发生副反应, 使电池过早失效. 固体电解质有望缓解锂金属的界面反应, 形成一个稳定的具有高离子导电性的界面层. 不同固体电解质相对于锂金属的稳定性差异显著<sup>[55,56]</sup>. Wenzel 等<sup>[57]</sup>采用原位 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 系统 (示意图见图 9(b)),

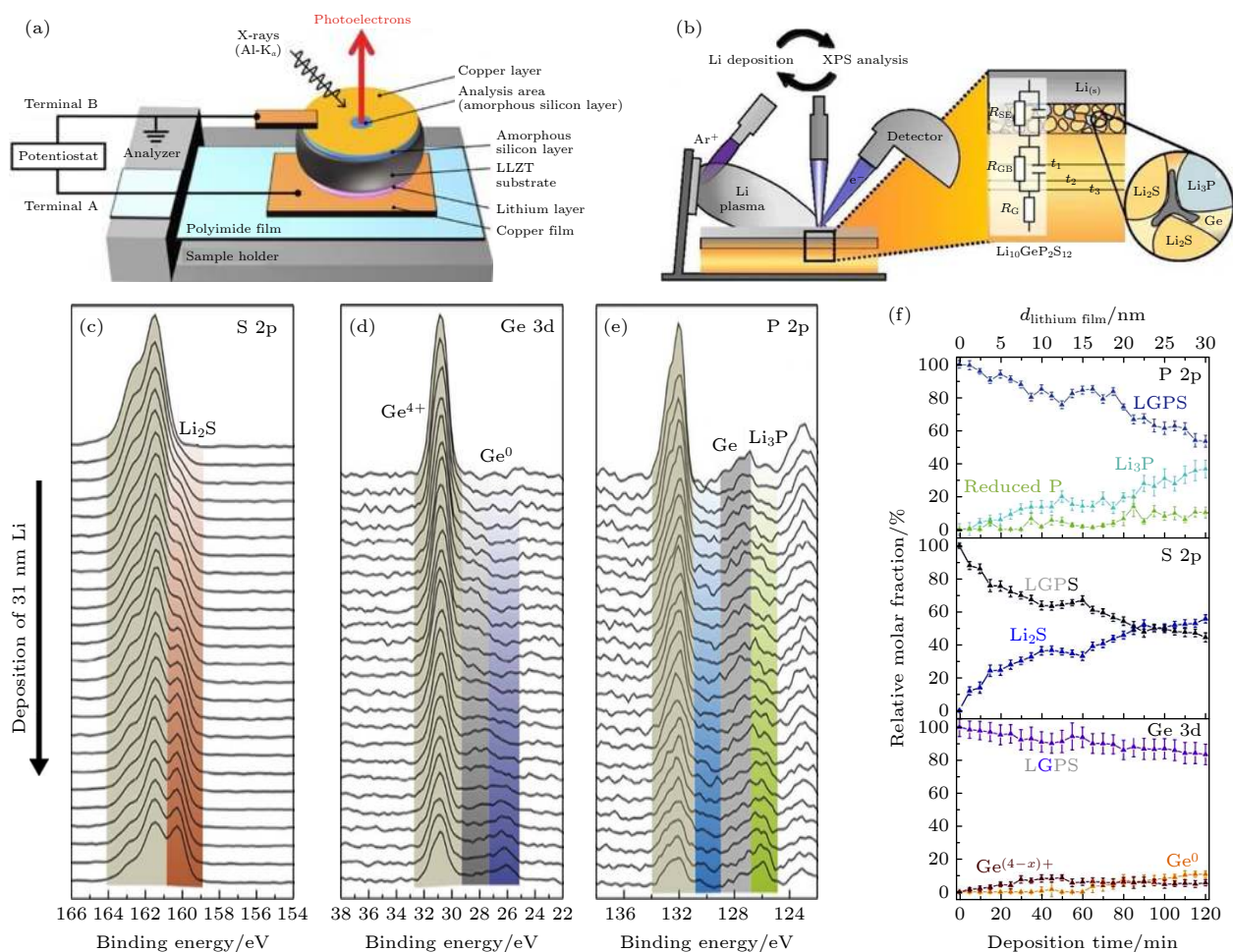


图 9 (a) 典型用于原位 XPS 的固态电池<sup>[60]</sup> 及 (b) 原位 XPS 系统<sup>[57]</sup> 示意图; 在  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) 固体电解质上通过电化学沉积 31 nm 锂金属过程中, 原位 XPS 所检测的 (c) S 2p 谱、(d) Ge 3d 谱, 以及 (e) P 2p/Ge 3p 谱, 及 (f) 各谱峰对应组分的相对摩尔含量随时间的变化, 包括  $\text{Li}_3\text{P}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$  和 Li-Ge 合金等<sup>[57]</sup>; (c)–(e) 中, 渐变色竖条代表典型组分的能谱峰区<sup>[57]</sup>

Fig. 9. (a) Typical solid-state battery for in situ XPS characterization<sup>[60]</sup>, and (b) Diagram of in situ XPS system<sup>[57]</sup>; during the electrochemical deposition of 31 nm thick Li metal on LGPS solid electrolyte, evolution of the (c) S 2p spectra, (d) Ge 3d spectra, (e) P 2p/Ge 2p spectra, and (f) the evolution of relative molar concentration of phases, including  $\text{Li}_3\text{P}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ , and Li-Ge alloy, etc<sup>[57]</sup>; the color stripes in Figure (c)–(e) indicate binding energy regions of typical compositions<sup>[57]</sup>.

对锂金属在典型硫化物固体电解质  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) 表面的电化学沉积过程进行原位表征, 以研究 LGPS 与锂金属的界面稳定性. 根据已知相关组分谱峰的位置, 通过对原位 XPS 谱峰进行拟合, 可以对比估算各组分含量在充放电过程中的变化. 如图 9(c)–(f) 所示的原位 XPS 谱图中,  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{P}$  以及  $\text{Ge}^0$  的谱峰信号越来越强烈, 这也与理论计算的预测结果一致; 说明 LGPS 与锂金属难以形成稳定的界面, 会不断发生界面反应, 并生成这些副产物. 该课题组利用原位 XPS 对另外一种硫化物固体电解质  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  (LPS) 与锂金属界面进行的研究表明, LPS 也会与锂的界面也不稳定, 会持续反应生成  $\text{Li}_2\text{S}$  与  $\text{Li}_3\text{P}$ <sup>[58]</sup>. 这在一定程度上制约了部分硫化物固体电解质的应用. 界面改性等

策略可提高硫化物固体电解质与锂金属之间界面的稳定性<sup>[59]</sup>.

相比于具有高离子电导率但存在界面稳定性挑战的硫化物固体电解质, 氧化物尤其是石榴石型的固态电解质  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) 可以与锂形成较为稳定的界面<sup>[61–63]</sup>; 而可能影响该界面稳定性的因素非常多, 包括界面结合度, 界面增强材料等. 近期, Connell 等<sup>[64]</sup> 发现了一种新的影响因素. 他们采用原位 XPS 研究对比了三种不同的锂沉积方式 (磁控溅射、电子束蒸发、以及电化学沉积) 对锂金属与石榴石型固态电解质之间界面的影响, 发现 LLZO 被锂的还原及反应程度与锂到达  $\text{Li}|\text{LLZO}$  界面的动能密切相关: 磁控溅射与电化学沉积的锂容易还原 LLZO 中的  $\text{Zr}^{4+}$  并形成缺氧界面,

而电子束蒸发则没有导致  $Zr^{4+}$  的还原. 研究表明, 该缺氧界面层不影响电荷在界面的传导, 有利于形成稳定的  $Li|LLZO$  界面, 从而获得电化学性能优异的全固态电池. 原位 XPS 研究也表明, 通过掺杂等形成的 LLZO 衍生固体电解质, 包括  $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$  (LLZTO)<sup>[60]</sup> 或  $Li_{6.4}Ga_{0.2}La_3Zr_2O_{12}$  (LGLZO)<sup>[65]</sup>, 也可以与 Li 金属等形成较为稳定的界面.

原位 XPS 可以对固态电池材料表面进行高灵敏度、除 H 与 He 外的几乎所有元素及其价态的实时无损监测, 同时由于相邻元素相同能级的谱线距离较远, 它对元素的定性确认分析能力强. 尽管 X 射线具有强穿透能力, XPS 只能检测到 X 射线所激发的逸出样品表面的光电子, 因此 XPS 的信号检测深度通常在样品表面的 10 nm 范围之内; 更深部位的信号可以通过 Ar 离子逐层刻蚀与 XPS 检测交替进行而获得, 但这种实时深度剖析目前不太适用于固态电池的原位分析, 因为它在不断改变电池材料在局部区域的量与形貌, 过多 Ar 离子轰击注入也可能会引入其他干扰或不确定性因素. 未来可实时检测实际工作状态下的工况 (operando) XPS 将得到巨大的发展, 其有效构筑还需要国内外学术界与工业界的共同努力.

### 3.3 原位 X 射线吸收光谱

近边结构 X 射线吸收光谱 (X-ray absorption near edge structure, XANES), 又称为近边 X 射线吸收精细结构 (near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS), 是物质的 X 射线吸收谱中阈值以上约 50 eV 内的低能区吸收谱结构, 主要来源于物质原子对激发光电子的多重散射共振, 对紧邻原子的立体空间结构非常敏感. 相比于扩展 X 射线吸收精细结构 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS), XANES 的信号更清晰, 所需采集信号的时间更短, 对元素价态及电荷转移等更敏感. 因此, 基于同步辐射光源的原位 XANES 具有高的时间分辨率, 可用于研究固体电解质的稳定性及电极材料等在充放电过程中的反应机理<sup>[66]</sup>.

Li 等<sup>[52]</sup> 利用基于同步辐射的原位 XANES 研究了卤化物固体电解质  $Li_3InCl_6$  在空气中的稳定性. 其原位系统结构如图 10(a) 所示, 该系统主要由三部分组成: 同步辐射 X 射线光源、X 射线荧光产率 (FLY) 检测器 (用于采集 XANES 谱) 以及原

位反应室. 固体电解质  $Li_3InCl_6$  位于原位反应室中. 如果研究对象是全固态电池, 则该电池将连入外接控制电路; 典型的固态电池结构如图 10(b) 所示. 通过向反应室中引入指定气流, 如干燥空气与湿气的混合物, 或干燥空气, 或氩气和湿气混合物, 并每 15 min 进行一次 Cl K-边与 In L<sub>3</sub>-边的 XANES 信号采集.  $Li_3InCl_6$  在这三种气流中暴露过程的原位 Cl K-边谱分别见图 10(c)—(e), 对比发现  $Li_3InCl_6$  在干燥空气中的 XANES 信号非常稳定, 表明它可以稳定存在于干燥空气中; 而湿气的引入则导致 Cl K-边向低能区移动并生成含有  $In^{3+}$  及 Cl 离子的化合物, 说明  $Li_3InCl_6$  与湿气即水发生化学反应, 生成  $LiCl$  与  $In_2O_3$ , 导致固体电解质性能下降. 该课题组<sup>[66]</sup> 也对 NMC811 正极与 LGPS ( $Li_{10}GeP_2S_{12}$ ) 固体电解质组成的电池系统进行了原位 XANES 表征 (图 10(f)—(i)). 发现当电池充电超过 3.5 V 时后, 位于 2470.7 eV 的 S K-边白线逐渐向低能区移动, 说明 LGPS 不太稳定. 而在放电过程中,  $Li_2S$  的信号逐渐出现并越来越强, 表明 LGPS 被分解时首先生成  $Li_2S$ , 而不是人们以为的其他金属硫化物或者多硫化物. 对比试验中将 NMC811 的活性物质表面包覆了一层  $LiNbO_3$ , 其原位 XANES 研究则表明可以消除  $Li_2S$  的生成等, 保护 NMC811 电极, 从而提高 NMC811 与 LGPS 界面的稳定性.

XANES 可以结合透射 X-射线显微镜 (transmission X-ray microscopy, TXM), 一起对运行中的电极活性材料进行实时二维 (2D) 或三维 (3D) 成像. TXM 照片的每个像素都可以采集 XANES 谱, 而不同物相成分在特定元素的 XANES 谱中具有特征谱结构或能量位移等, 因而原位 TXM-XANES 可以同时实时监测电极材料在充放电过程中的结构与化学成分的变化, 深入研究相关离子迁移动态及电池充放电机理等. Gonzalez Malabet 等<sup>[67]</sup> 利用该技术对合金负极材料  $Cu_6Sn_5$  进行 Cu K-边的原位 XANES 2D 成像 (图 11(a)). 与锂化后形成的  $Li_2CuSn$  相比, Cu 与  $Cu_6Sn_5$  的 XANES 谱都有明显的边前 (pre-edge) 结构, 因而可以实时获取不同充电状态下电极中的锂化区域分布信息, 监测  $Cu_6Sn_5$  电极的锂化过程.

对于全固态锂电池, 人们通常认为锂离子在固-固界面的传输与迁移主要取决于固体颗粒界面间的物理接触与化学稳定性等, 孔隙及晶界等的存在将增大界面传输的阻抗. 为研究锂离子在固态电

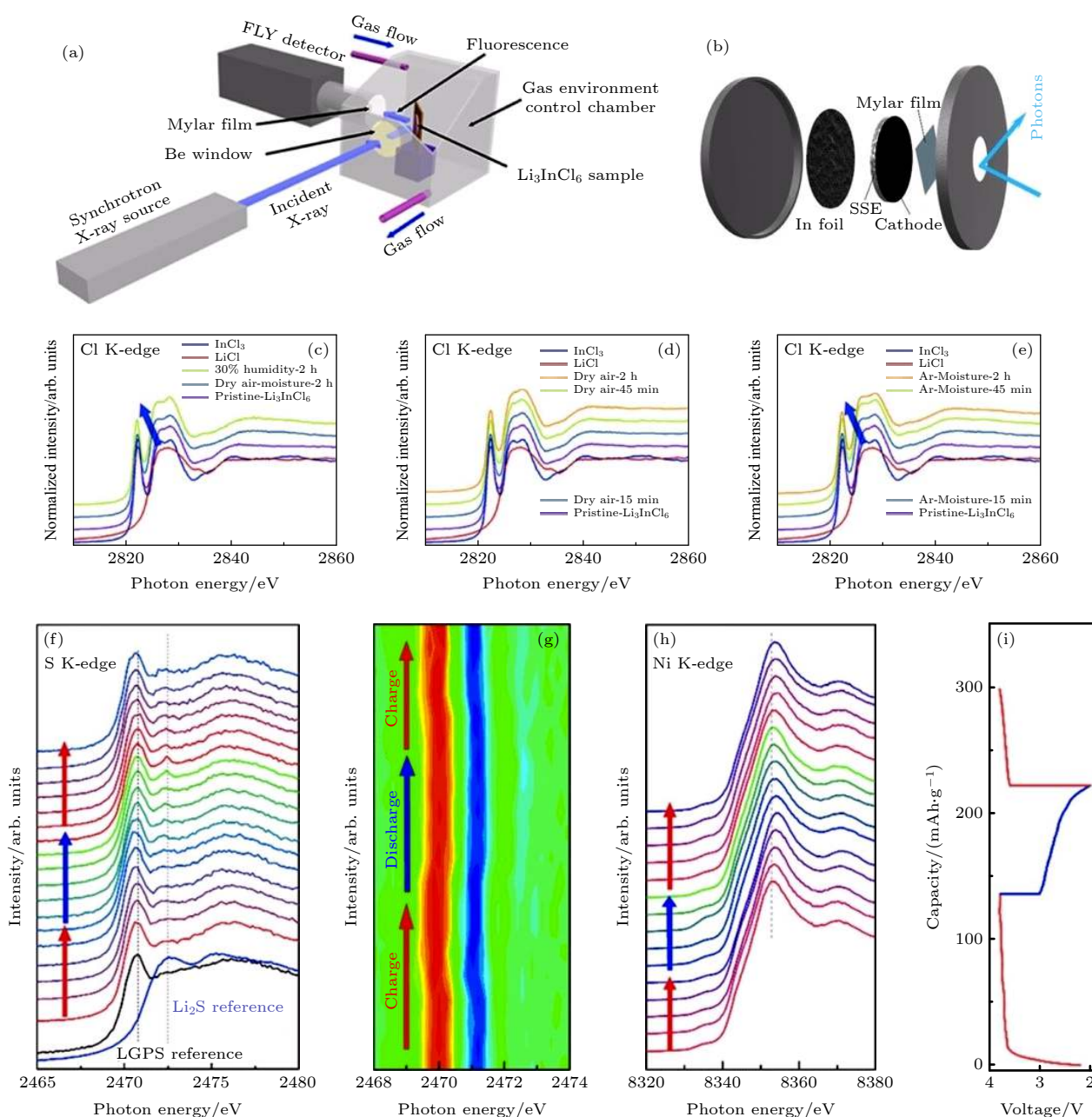


图 10 (a) 典型原位 XANES 系统<sup>[52]</sup> 及 (b) 对应电池结构设计示意图<sup>[52]</sup>; 在 (c) 干燥空气和湿气混合物中, (d) 干燥空气中, 及 (e) 氩气和湿气混合物中, 120 min 内对固体电解质  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  的原位 XANES 的 Cl K-边谱图<sup>[52]</sup>; (f) 对全固态电池 NCM811-LGPS 的原位工况 XANES S K-边谱图及其 (g) 微分投影图<sup>[66]</sup>; (h) Ni K-边谱以及 (i) 电池的充电/放电曲线<sup>[66]</sup>

Fig. 10. (a) Diagram of a typical *in situ* XANES system<sup>[52]</sup>, and (b) the corresponding battery structure design<sup>[52]</sup>; Cl K-edge XANES spectra of the solid electrolyte  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  acquired during its exposure for 120 min in (c) mixture of dry air and moisture, (d) dry air, and (e) mixture of Ar and moisture<sup>[52]</sup>; (f) operando S K-edge spectra with (g) first derivative mapping, and (h) Ni K-edge of a NCM811-LGPS solid state battery during a full cycle, with the charge/discharge profile shown in Figure (i)<sup>[66]</sup>.

池中的这类传输行为, Lou 等<sup>[68]</sup> 利用原位 2D TXM-XANES 技术对比监测了 NCM622 正极在全固态电池与在基于液态电解质的常规锂离子电池中的充电过程. 在开路状态及充电至 4.2 V 时, NCM 材料的 XANES 谱 Ni K-边发生 3 eV 的能量位移, 因此, XANES 中镍的化学状态可用来监测 NCM

电极材料的充电状态. 如图 11(b) 所示, 在第一次充电过程中, 去锂化开始于 NCM 颗粒的表面, 并随着充电的继续进行而逐渐深入到 NCM 颗粒内部. 在此过程中, 镍的化学态分布非常均匀, 并没有受到晶界与界面空隙等的显著影响. 而在常规锂离子电池中, 去锂化也始于 NCM 表面, 但以一

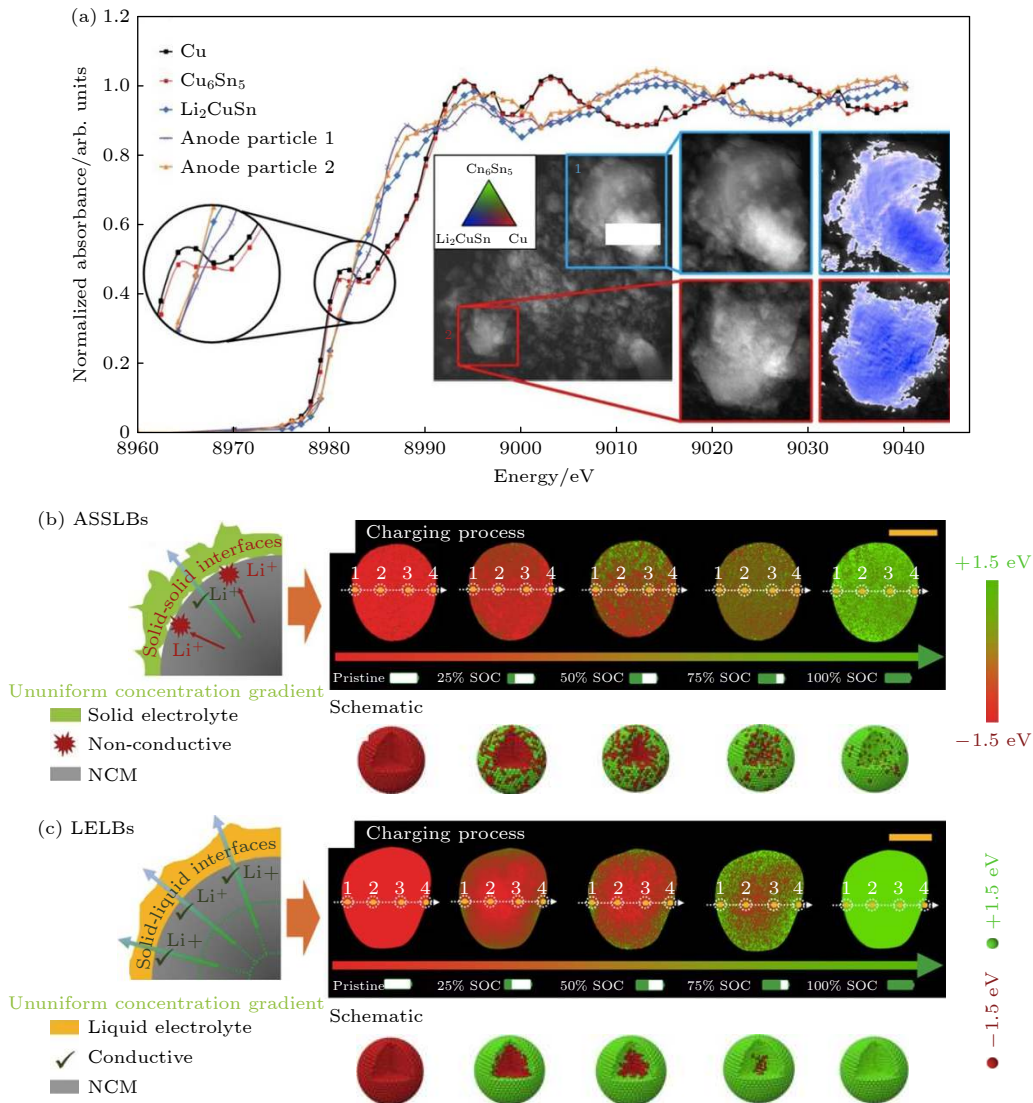


图 11 (a) XANES 对  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  负极的原位成像过程<sup>[67]</sup>; 原位二维 TXM-XANES 对 (b) 全固态锂电池、及 (c) 传统基于液体电解质的锂离子电池对正极材料 NCM622 颗粒在充电过程中的实时成像及状态示意图<sup>[68]</sup>

Fig. 11. (a) Image formation process based on *in situ* XANES investigation of a  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  anode<sup>[67]</sup>; in operando 2D TXM-XANES mapping of a NCM622 cathode particle during its charging process in (b) a solid-state battery, and (c) a Li-ion battery based on a conventional liquid electrolyte, with the corresponding schematic view included<sup>[68]</sup>.

种几近于核-壳的方式由外向里逐步推进 (图 11(c)). 因此, 作者认为活性颗粒内部的化学环境对初始充电中的锂离子在固态电池里的迁移具有重要影响.

原位 XANES 对快速高精度分析固态电池内部的元素及其价态乃至各自的分布, 都具有难以替代的作用, 而且对样品几乎没有损伤, 对深入分析固态电池的充放电机理与失效机制等具有极为重要的作用. 但由于同步辐射资源在全球极为有限, 原位 XANES 目前尚不如原位 TEM 或原位 XRD 等普及. 随着更多更先进同步光源的建设, 原位 XANES 将在固态电池以及其他锂离子电池等各类电池的研究中发挥越来越重要的作用.

### 3.4 原位 X 射线层析成像

X 射线层析成像 (X-ray tomography), 也称为计算机层析成像或计算机断层扫描 (computed tomography, CT), 通常利用穿透能力强的硬 X 射线 (10—100 keV) 为入射光源, 可以直接穿透纽扣电池的金属外壳等, 在一系列角度下对研究对象 (如固态电池) 进行穿透扫描投影成像, 获得各角度下的对比度衰减图像, 最终通过计算机软件重构为三维结构<sup>[69]</sup>, 图 12(a) 为其基本结构原理示意图. 原位 X 射线层析成像实时跟踪电池内部组分的形貌、晶体结构与各化学组分等信息在电池运行过程

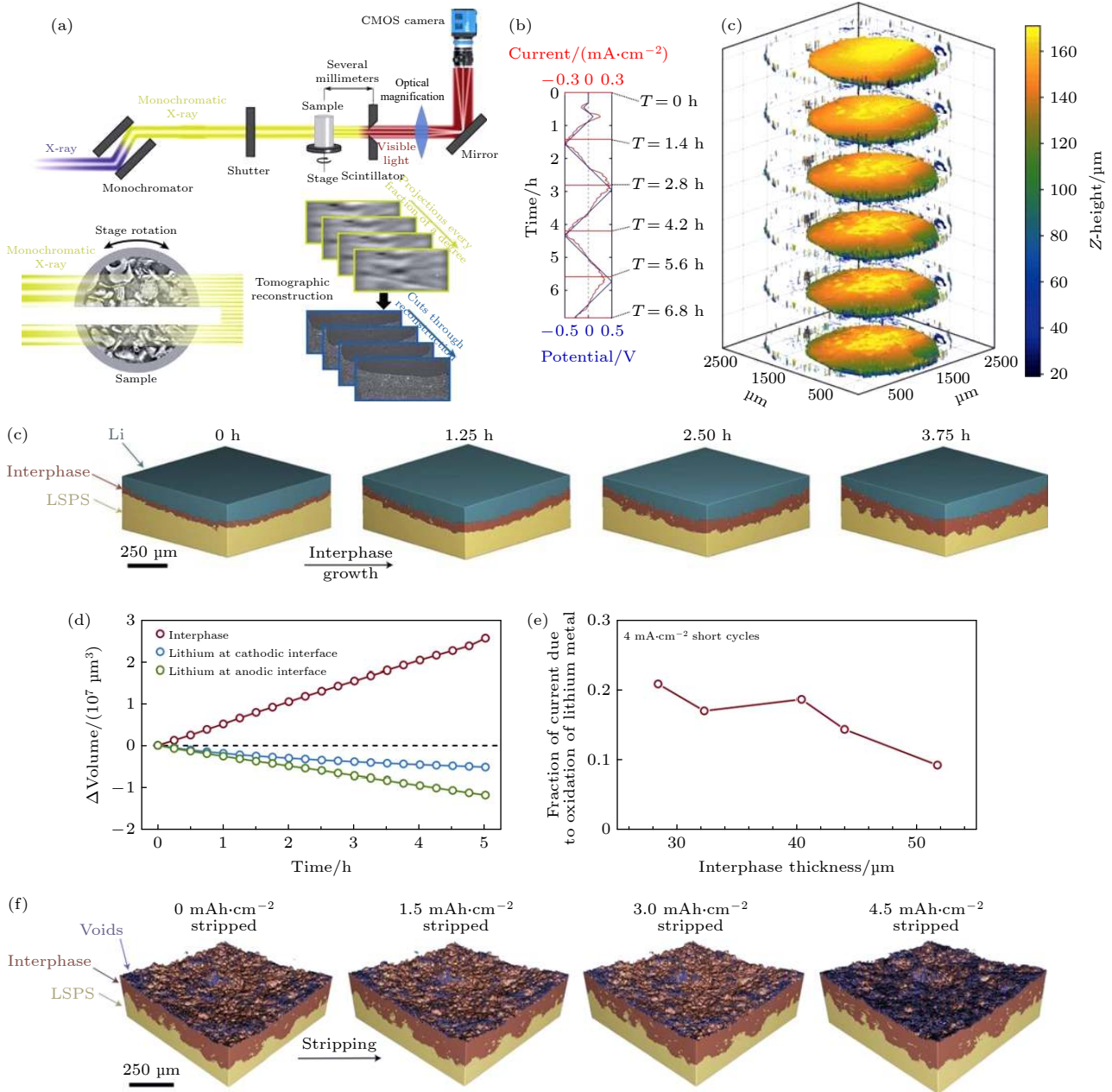


图 12 (a) X 射线层析成像原理示意图<sup>[70]</sup>. 相干 X 射线光源穿透位于可旋转台上的样品后被闪烁体转换为可见光, 光学放大后被 CMOS 相机拍摄成像, 然后样品旋转一个小角度进行成像, 最后对不同角度采集的投影照片重构为三维结构; (b) 原位 X 射线层析成像对 Li|LGPS|Li 电池在循环过程中 LGPS 片表面形貌实时监测所获得的三维结构<sup>[72]</sup>; (c) 原位 X 射线层析成像监测下, (c) 在  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流下 Li|LSPS 界面随时间的变化, 其中蓝色区域表示锂金属, 棕红色区域代表界面, 黄色区域代表 LSPS 固体电解质<sup>[74]</sup>; (d) Li|LSPS 界面及两电极在此电流下的体积变化<sup>[74]</sup>; (e) 电流中实际用于锂氧化的比率随界面厚度的变化曲线<sup>[74]</sup>; (f) Li|LSPS 界面孔隙在脱锂过程中的演变过程<sup>[74]</sup>

Fig. 12. (a) Schematic diagram of the X-ray tomography process<sup>[70]</sup>. Coherent X-rays are transmitted through the sample mounted on a rotating stage and then converted into visible light via a scintillator, the image is then optically magnified and recorded by a CMOS detector. The projected imaging process was continued during the gradual rotation of the sample, finally the data set is reconstructed into a 3D structure; (b) 3D morphology renderings of a LGPS pellet during the cycling of a Li|LGPS|Li battery with operando X-ray tomography<sup>[72]</sup>; (c) operando X-ray tomography detected 3D growth of the Li|LSPS interface at  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  current, with blue region indicates Li metal, brown for the interface, and yellow for LSPS solid electrolyte<sup>[74]</sup>; (d) volumetric evolution of Li|LSPS interface and the Li at the two electrodes based on Figure (c)<sup>[74]</sup>; (e) profile of the fraction of total current due to Li oxidation vs the thickness of the interface<sup>[74]</sup>; (f) evolution of the voids at the Li|LSPS interface region during the stripping process<sup>[74]</sup>.

中的动态变化<sup>[70]</sup>, 对研究固态电池界面性能、界面变化以及电池失效机理有重要意义. 由于硫化物固

体电解质在室温下具有较高的锂离子导电能力, 目前原位 X 射线层析成像所研究的全固态电池主

要基于硫化物固体电解质, 包括  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  (LPS),  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS), 与  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  (LSPS) 等.

为研究合金化负极在全固态电池的充放电循环过程中对固体电解质 LPS 的机械变形影响, Wu 等<sup>[71]</sup> 利用原位 X 射线层析成像实时观测  $\text{Sn|LPS}$  固态电池, 发现锂化时锡电极的膨胀与收缩主要沿着电极厚度方向进行, 并在 LPS 固体电解质层引发裂纹, 裂纹的扩展与颗粒排布紧密相关. Madsen 等<sup>[72]</sup> 构建  $\text{Li|LGPS|Li}$  对称电池, 并利用原位 X 射线层析成像对 LGPS 固体电解质, 尤其是 LGPS 与锂金属的界面在电池循环过程中的形貌进行实时三维形貌监测. 图 12(b) 显示电池在循环过程中不同时间点 LGPS 片的三维形貌变化. 随着电池充放电循环的进行, LGPS 表面的部分区域不断向锂金属突出, 且此过程不可逆. 这一方面源于 LGPS 与锂金属在界面的非均匀接触, 另一方面, 在循环过程 LGPS 被电化学分解, 且反应从界面逐渐向 LGPS 内部推进, 说明反应中生成了一种导电产物  $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}$ <sup>[72]</sup>; 深入揭示 LGPS 在固态电池中的失效机理. 而对 LSPS 固体电解质, Sun 等<sup>[73]</sup> 在以  $\text{InLi}$  为负极的全固态电池中, 利用原位 X 射线层析成像技术发现, 持续的充放电循环导致负极与 LSPS 之间的物理接触逐渐减弱, 甚至产生越来越明显的空隙. 这表明固体电解质及其界面的机械形变也是影响固态电池性能重要因素之一.

近期, Lewis 等<sup>[74]</sup> 利用原位 X 射线层析成像技术深入研究  $\text{Li|LSPS}$  界面在全固态对称电池在充放电循环过程中的变化. 如图 12(c) 和图 12(d) 所示, 在  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的镀锂电流下,  $\text{Li|LSPS}$  界面的厚度与体积不断增加, 与两侧的锂电极体积则不断减少, 说明电流中的电子并没有都有效地参与镀锂或脱锂的电化学反应. 相反, 作者根据原位层析数据分析计算表明, 大部分、且越来越多的电流被消耗在与固体电解质的电化学反应 (图 12(e)), 从而生成越来越厚的界面, 这是固态电池失效机制研究的一个重大发现. 与此同时, 作者研究了界面空隙的变化, 发现在电量达到  $3 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$  后,  $\text{Li|LSPS}$  界面空隙量显著增加 (图 12(f) 中紫色部分); 而且这类孔隙主要有三种演化方式, 即脱锂时局部电流过大导致出现孔隙, 锂化过程中孔隙被填充, 以及锂消耗导致阴极也出现孔隙. 该研究为固态锂电池失效分析提供了一个全新视角, 将加速固态锂电池

的发展.

X-射线层析技术可以与 XANES 技术结合, 形成 CT-XANES, 可对电极或固体电解质进行原位 3D 扫描, 同时获得电极的 3D 微型结构及化学状态信息等<sup>[75]</sup>. 为研究电极中活性材料的含量对全固态电池电化学性能的影响, Kimura 等<sup>[76]</sup> 利用原位 CT-XANES 对  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) 正极与  $\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$  (LCBO) 固体电解质以不同比例组成的复合正极材料在 Co *K*-边附近 (7724.3 到 7728.7 eV) 进行 3D 扫描. 图 13(a) 为原位 CT-XANES 系统示意图. 固态电池相对于入射 X 射线在  $-65^\circ$  到  $65^\circ$  之间每  $0.2^\circ$  进行一次旋转后扫描, 并以  $0.1 \text{ eV}$  的间隔在 7724.3 至 7728.7 eV 之间进行重复扫描. 通过绘制扫描所重建的 3D 吸收系数  $\mu_t$  vs X 射线的能量, 可获得每个体元的 Co-*K* 边 XANES 光谱. 而通过高斯函数拟合 XANES 光谱, 可确定每个体元谱峰的能量位移及相应 Li 含量. 利用所获得各体元与活性物质中 Li 含量分布信息等, 就可以获得充放电期间的 3D 充电状态 (Li 含量) 信息. 图 13(b) 为在一个完整的充电-放电循环中, 以  $\text{LCO:LCBO} = 8:2$  质量比组成复合正极的原位 3D CT-XANES 图, 显示出电极内部的电化学反应过程并不均匀. 在完成充电时, 大部分活性材料区域的锂含量接近平均值, 但在部分活性材料颗粒集中的内部区域过高或过低. 而在完成放电时, 几乎所有活性材料区域的锂含量都为 1, 表明电极材料被完全锂化. 在另一组对比试验中, 降低复合正极中 LCO:LCBO 的含量显著提高充放电过程中的均匀性, 可能降低复合正极中 LCO 的含量可以减少 LCO 的颗粒聚集, 从而减少活性颗粒之间的高阻抗离子迁移, 对构建高性能全固态锂电池电极材料具有重要指导意义.

此外, Wang 等<sup>[77]</sup> 利用该技术实时观测了典型正极材料  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) 在充电脱锂过程中的物相变化. 如图 13(c) 和图 13(d) 所示, LFP 在脱锂后变成  $\text{FePO}_4$ , 该相变过程在刚开始充电时是各向异性的, 起初只是 LFP 部分外表面发生相变. 随着充电的不断进行, 越来越多的 LFP 发生相变, 含量越来越低. 而相变反应面从 LFP 外表面以一种核-壳结构的模式逐渐向 LFP 颗粒内部推进. 因此, 在充电过程中, LFP 相变过程越来越趋于各向同性, 且两相共存于整个 LFP 的充电过程中.

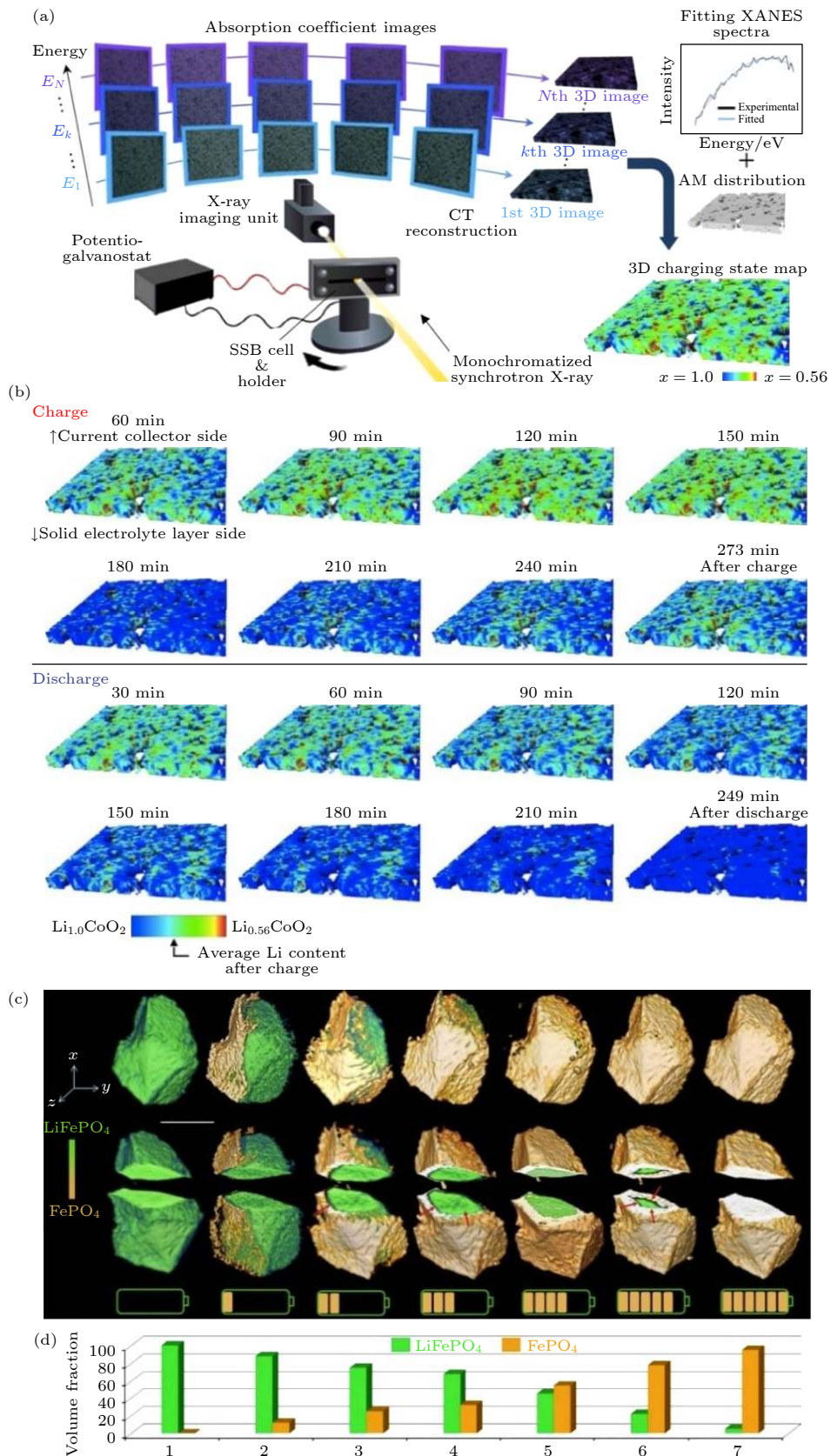


图 13 (a) 原位 3D CT-XANES 测试示意图<sup>[76]</sup>; (b) 对复合电极 ( $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3 = 8:2$ ) 在充放电过程中的原位 3D CT-XANES 扫描<sup>[76]</sup>;  $\text{LiFePO}_4$  颗粒在充电过程中的 (c) 物相变化及 (d) 物相比率变化<sup>[77]</sup>

Fig. 13. (a) Schematic diagram of the operando CT-XANES system<sup>[76]</sup>; (b) 3D mapping of the composite electrode ( $\text{LiCoO}_2:\text{Li}_{2.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3 = 8:2$ ) during the charge process<sup>[76]</sup>; the evolution of (c) phases and (d) phase volume fraction in the  $\text{LiFePO}_4$  particle during the charge process<sup>[77]</sup>.

综上, X 射线成像可以利用 X 射线的强穿透能力, 在无需拆开电池的情况下, 即可对电池内部的结构形貌以及化学信息等进行层析成像, 并以此构建相应的三维直观模型, 对指导电池的设计与发展具有重要意义. 该技术也可以扩展到其他能源、环境及生命材料的研究中.

## 4 原位中子技术

与源于电子间相互作用的 X 射线相比, 中子不带电, 主要与原子核相互作用, 这使得中子具有更强的穿透能力, 并对轻元素 (包括 H, Li)、同位素及原子量相近元素 (如铁、钴与锰) 等具有高灵敏度, 可以用来确定晶体点阵中元素所在位点, 有利于研究固态电池中电极及电解质中的离子活性位点及其分布<sup>[78]</sup>. 因此, 原位中子散射相关技术可以与原位 XRD 形成互补, 更系统深入地研究固态电池的运行机理等. 较为常见的原位中子散射相关技术包括: 原位中子衍射 (neutron diffraction, ND)<sup>[79]</sup>, 原位中子深度剖析 (neutron depth profiling, NDP) 等<sup>[80]</sup>. Kaup 等<sup>[81]</sup> 利用原位高温中子衍射研究了锂离子在固体电解质  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  中的传输路径, 发现  $a\text{-Li}_3\text{PS}_4$  相提供三维传输通道, 而  $b\text{-Li}_3\text{PS}_4$  相中则存在一种无定形的有机物. 当  $b$  相在高温下转变为  $a$  相时, 该有机物将自动消失. 而掺入硅所形成的  $b'\text{-Li}_{3.25}\text{Si}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  则可以在室温下稳定, 即使在高温下也不会转化为  $a$  多晶相. Kanno 等<sup>[11]</sup> 结合同步辐射 XRD 与中子衍射等技术研究硫化物固体电解质  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  的晶体结构, 揭示极高室温下离子电导率 (25 mS/cm) 主要源于其三维锂离子导电通道. Li 等<sup>[82]</sup> 利用原位中子衍射对  $\text{Li}|\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  (LLZTO)|Ti 全固态电池的锂电过程进行了三维 NDP 分析, 观测到大部分锂直接沉积在 Ti 电极的孔隙中; 这有利于提高电池界面的稳定性, 并减少锂枝晶的生长.

为深入研究全固态电池中  $\text{Li}|\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) 界面, Wang 等<sup>[83]</sup> 对  $\text{Li}|\text{LLZO}$  全固态电池进行原位中子深度剖析 NDP, 并以此对电池进行短路诊断. 如图 14(a) 所示, 电池置于 NDP 系统真空腔内一温度可控的铝夹板内, 中子束从一侧射入穿透电池后被真空腔内用于检测  $^3\text{H}$  与  $\alpha$  粒子的环形硅检测到; 其电池设计可以采用对称与非对称

电池 (图 14(b)) 两种设计. 图 14(c)—(e) 为典型的  $\text{Li}|\text{LLZO}|\text{Li}$  对称电池循环过程中的原位 NDP 谱图; 在电流较低 (第 20 h 前, 包括图 14(f), 均不超过  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) 时, 每个镀锂-脱锂循环的开始, NDP 信号积分均为零, 显示电池优异的初始可逆循环性能. 在每个循环的镀锂结束后, 在 2306—2446 keV 区间都会出现一个源于沉积在 LLZO 表面的锂 NDP 谱峰. 第 20 h 后, 电流增大到  $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , NDP 峰逐渐扩展到 2014—2302 keV (图 14(e)), 表明 LLZO 内部出现生长出锂枝晶, 结合图 14(g) 中对应的电压突降, 表明该电池已经被锂枝晶短路. 不同于常规表征手段, 在电池发生实际短路前, 若循环中的镀锂-脱锂 NDP 信号出现明显不平衡 (图 14(f)—(h)), 则电池进入一种“动态短路”状态. 因此可以利用 NDP 对电池进行无损短路诊断.

由于不带电, 中子束可以直接穿透电子云而具有极强的物质穿透能力. 而与其他常规表征技术相比, 中子束对包括 H 与 Li 在内的轻元素、各同位素以及原子量相近的过渡金属元素 (如 Fe, Co 与 Mn) 等具有很高的灵敏度. 原位中子技术可以用来确定固态电池中材料晶体点阵中元素所在位点, 这对精确确定未知晶型的固态电池材料、晶体中锂离子活性位点及其传输通道的确定具有极为重要的意义, 并将随着现代科技的不断发展而获得更广泛的应用.

## 5 原位波谱技术

### 5.1 原位拉曼光谱

拉曼光谱 (Raman spectroscopy) 是印度科学家拉曼发现的一种光的非弹性散射效应, 来源于分子振动 (和点阵振动) 与转动, 可用于检测全固态电池中电极或固体电解质表面的材料成分及结构的变化等<sup>[84,85]</sup>, 同一样品的拉曼位移与入射激光的波长或频率无关, 因而可以用于物质分子结构的定性分析, 对深入研究电池电极或电解质的运行与失效机理都具有重要的意义. 图 15(a) 和图 15(b) 分别为对电极正极的正面与反面进行原位拉曼光谱表征的典型电池装置示意图. 为了避免电池部件等于空气直接接触, 电池通常放在一个可抽真空的空间内, 上方有一个透光的  $\text{SiO}_2$  窗口. 在对正极的背面进行原位拉曼光谱表征时, 该侧集流体使用的是对拉曼激光透明的 ITO 导电玻璃.

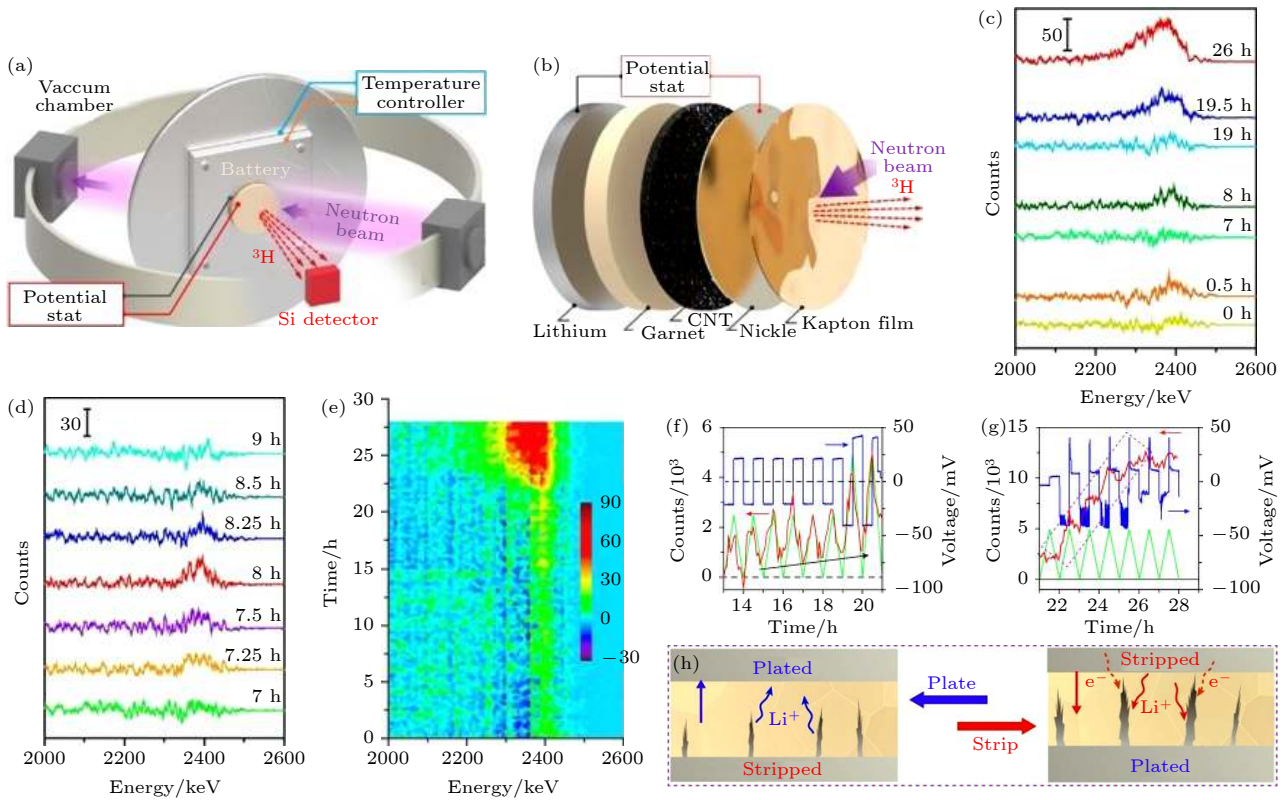


图 14 (a) NDP 系统示意图<sup>[83]</sup>; (b) 用于 NDP 检测非对称电池的结构设计; 对称电池中只需将此电池中的 CNT 正极更改为 Li 金属<sup>[83]</sup>; (c) 典型 Li|LLZO|Li 对称电池的原位 NDP 谱图<sup>[83]</sup>; (d) 为其中一个镀锂-脱锂循环过程中的 NDP 谱图<sup>[83]</sup>; (e) 循环过程中对电池每 5 min 采集一次 NDP 谱后的二维 (2D) 投影图<sup>[83]</sup>; (f) 在前期循环过程中, 及 (g) 在动态短路过程中, 用于诊断对称电池中锂枝晶短路的原位 NDP 谱图, 图中蓝色线表示电压, 绿色线是电量曲线, 红色线为 NDP 信号积分值; (h) 为“动态短路”机理示意图<sup>[83]</sup>

Fig. 14. Schematic of the (a) NDP system, and (b) asymmetric battery design for NDP measurement; while only the CNT cathode needs to be replaced by Li metal in symmetric cells<sup>[83]</sup>; typical in situ NDP spectra of a Li|LLZO|Li symmetric cell (c) at different times, and (d) during a plating-stripping cycle<sup>[83]</sup>; (e) 2D projection of the NDP spectra acquired every 5 min during the cycling process of the symmetric cell<sup>[83]</sup>; in situ NDP measurement for diagnosing short-circuit of a symmetric cell during the (f) predicted and (g) “dynamic short-circuit” stage of the cycling process, with blue for voltage, green for charge, and red for NDP counts, respectively<sup>[83]</sup>; (h) schematic of the “dynamic short-circuit” mechanism<sup>[83]</sup>.

Matsuda 等<sup>[86]</sup> 利用该设计对 Li | Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> | Li-CoO<sub>2</sub> (LCO) 固态薄膜电池的正极正反面在电池充电与放电过程中进行了原位拉曼光谱表征. 由于是薄膜电池, 激光可以直接穿透仅 3—4 μm 厚的 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 固体电解质层而聚焦在 LCO 电极表面进行拉曼表征. LCO 主要有两种活跃的震动模式, 即 A<sub>1g</sub> 与 E<sub>g</sub>, 分别来源于晶格中 c-方向 Co—O 键的伸展与 a-b 平面内 O—Co—O 键的弯曲<sup>[87]</sup>, 其谱峰波数分别为 595 cm<sup>-1</sup> 与 485 cm<sup>-1</sup>. 图中的另外几个小峰, 如来自尖晶石结构 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (691 cm<sup>-1</sup>) 与 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (950 cm<sup>-1</sup>) 的峰位置与强度在充放电过程中几乎都没有变化, 说明这两个相在电池充放电过程中参与的电化学反应可以忽略不计. 如图 15(c) 和图 15(d), 总体上, 无论是电极的正面还是背面, 所测 LCO 拉曼峰的波数与强度都与电池

的充放电状态同步改变, 尤其是在大约 3.9 V, H1 与 H2 相共存的时候, 变化更为显著. 作者认为这些现象主要来源于 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 电极晶体结构及晶胞中 c 数值的变化. 而当 LCO 与固体电解质 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 组装成半电池时, Hardwick 等的原位拉曼光谱则发现<sup>[88]</sup>, 锂在 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl 界面沉积过程中反应生成副产物 Li<sub>2</sub>S, 而在充电过程中, 多硫化物与 P<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 在 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl | LCO 界面生成.

原位拉曼光谱覆盖 400—4000 cm<sup>-1</sup> 的广域波数区间, 一次扫描就可以获取样品表面各相关化合物或分子键的信息. 与原位 TEM 等技术相比, 原位拉曼光谱的样品制备非常简单, 无需对固态电池进行减薄等处理, 仅需将预测材料部分暴露于拉曼激光下进行信号采集, 而且激光对样品的损伤远小于高能聚焦电子束; 但原位拉曼光谱的信号采集速

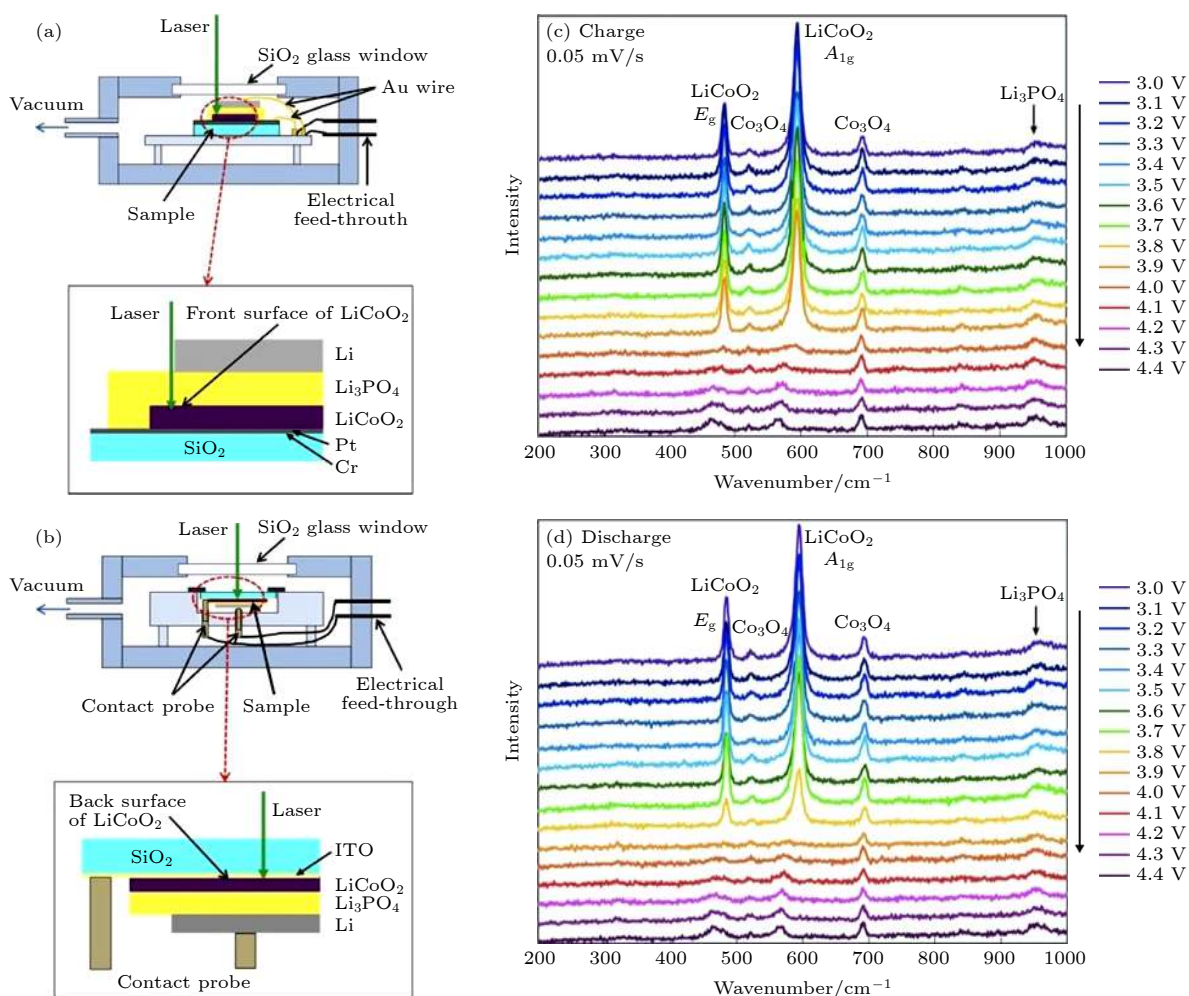


图 15 用于进行原位拉曼检测  $\text{LiCoO}_2$  电极的 (a) 正面和 (b) 背面的电池示意图<sup>[86]</sup>; 对  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  正极正面在 (c) 充电与 (d) 放电过程中进行原位拉曼检测的拉曼光谱<sup>[86]</sup>

Fig. 15. Schematic diagram of the battery design for in situ Raman measurement of the  $\text{LiCoO}_2$  electrode at (a) the front side and (b) the backside<sup>[86]</sup>; *in situ* Raman spectra acquired at front side of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  cathode during (c) charging and (d) discharging process<sup>[86]</sup>.

度比原位 TEM 观测慢, 且数据不如原位 TEM 的直观. 通过在样品表面覆盖一层金或银的纳米颗粒, 可以实现表面增强拉曼光谱 (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS), 拉曼信号强度可增强 3—6 个数量级, 极大地提高拉曼光谱的灵敏度. 拉曼光谱技术广泛用于固态电池及其他各类电池的电极与电解质研究中, 尤其是确定这些电池材料的表面分子结构, 以及可能的充放电中间产物等. 未来拉曼光谱技术将以更快的信号采集速度、更高的灵敏度与信号精度, 为系统理解电极表面反应以及电极-固体电解质界面反应等提供一个独特视角.

## 5.2 原位 NMR 与原位 MRI

核磁共振 (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) 是磁矩不为零的原子核在强磁场

中对射频辐射的特征共振吸收. 因此, 被测元素的自旋量子数不能为零. 通过同位素标记跟踪等, 核磁共振可以用来定性分析材料的化学成分与结构等<sup>[89,90]</sup>, 并可用于核磁共振成像 (magnetic resonance imaging, MRI). 在锂电池研究中, 比较常见核有  $^7\text{Li}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  及  $^{29}\text{Si}$  等. 在液体样品中, 分子的在各个方向的快速随机运动可以将化学位移的各向异性等平均掉, 从而获得高分辨率 NMR 图谱; 而对于固态样品, 分子运动被约束, 各向异性显著, 使 NMR 谱线宽化, 分辨率较低. 对于普通固态样品, 通过魔角旋转 (magic angle spinning, MAS) 的方式, 将样品管绕着一个与主核场夹角为魔角  $54.7^\circ$  的轴进行高速旋转, 可以将各种固体的各向异性作用有效平均, 获得高分辨的固体核磁谱图. 例如, 霍华与彭路明等<sup>[91]</sup> 通过魔

角 MAS 在 20—60 kHz 的高转速下利用  $^7\text{Li}$ ,  $^{31}\text{P}$  以及  $^{13}\text{C}$  NMR 研究了  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (LVP)/C 复合正极材料, 获得高信噪比的各组分或原子位点的特征峰, 如位于 4170, 2510 及 1960 ppm 的  $^{31}\text{P}$  NMR 峰分别来源于 LVP 晶格中的 P3, P2, 和 P1 位点. 他们发现碳源中电负性官能团的类型与浓度对 LVP 的组分与结晶度等的控制具有重要作用, 进而影响 LVP/C 复合正极的电化学性能. Fu 等<sup>[90]</sup> 利用  $^{31}\text{P}$  与  $^{119}\text{Sn}$  固态 NMR 研究对比了球磨对固体电解质  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  (LSPS) 的影响, 发现 LSPS 球磨后被分解为  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  与  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ , 揭示球磨后 LSPS 离子电导率降低的机理.

如果仅仅需要对固态电极或固体电解质本身进行原位 NMR 研究, 可以将其放在常规电池中进行实验. Kitada 等<sup>[92]</sup> 通过  $^7\text{Li}$  原位固态 NMR 等对 SiO 负极在半电池里的锂化与去锂过程进行了深入研究. 如图 16(a)—(c) 所示, 为避免磁性物质给 NMR 检测带来不利影响, 他们采用绝缘塑料聚醚醚酮 (polyether ether ketone, PEEK) 模块作为电池支撑结构, 将电池集流片、电极片及电极之间的隔膜等逐层叠放组成一个完整的电池后封在 PEEK 结构里面. 放入 NMR 探头并连接外围电路后, 即可进行原位 NMR 实验. 通过对纯硅电极与无定形 a-SiO 电极分别进行原位固态 NMR 分析 (图 16(d) 和图 16(e)), 他们发现无定形 a-SiO 负极在锂化后会形成一种具有金属特性的、含高浓度 Li 的  $\text{Li}_x\text{Si}$  ( $x = 3.4\text{—}3.5$ ), 其形成与脱锂均通过无定形相的连续固溶反应进行, 而不是类似于纯硅的通过两相反应生成或分解 c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , 揭示 a-SiO 具有比纯硅更优异的充放电循环性能的机理.

由于无法将电路中正在运行的全固态电池放在 NMR 探头内, 进行魔角 MAS 高速旋转, 其原位固态 NMR 实验目前只能在静态下进行, 以获得 NMR 或 MRI 数据. Romanenko 等<sup>[29]</sup> 对固态锂电池实现首次原位 MRI 研究. 他们以锂线或涂覆有锂的铜片作为电极, 以掺有锂盐 (4 mol% LiFSI-doped P<sub>1444</sub>FSI) 的有机离子塑料晶体 (organic ionic plastic crystal, OIPC) 作为电解质, 分别制作对称电池并进行原位 MRI 成像分析. 锂盐的掺入有利于提高 OIPC 电解质的离子电导率. 通过以锂线为电极的对称电池的研究, 他们发现 MRI 成像信号的提高是来源于从阳极到 OIPC 电解质的锂离子迁移. 涂锂圆盘铜片对称电池在直流电池下的原位

MRI 扫描图片展示, 如图 16(h)—(o), 阳极表面的信号逐渐增强, 且强信号区的边界以大约 32 mm/s 的速度从阳极向阴极移动, 由此可以估算出锂离子的表观扩散系数为  $6 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . 作者认为锂离子从阳极向电解质的迁移导致与锂金属电极接触界面电解质被部分液化, 这可以有效地提高锂离子在界面的迁移速率, 从而使该固态电池获得优异的电化学性能.

目前, 用于固态锂电池研究的固体核磁共振波谱仪相对比较昂贵, 尚未大规模普及, 然而上述利用固体 NMR 技术对固态电池的典型原位研究工作已展示其独特且强大的分析能力. 原位 NMR 技术对各类电池及能源存储器件, 包括锂金属电池<sup>[93]</sup>、超级电容器<sup>[94]</sup>、钠离子电池<sup>[95]</sup>以及液流电池<sup>[96]</sup>等的原位研究也方兴未艾. 然而, 原位 NMR 采集数据的时间与空间分辨率目前都不够理想 (见图 1). 未来, 高速高精度高智能化的原位 NMR 技术将获得长足发展, 并将在包括固态锂电池在内的各类新型能源存储器件的研究中发挥越来越重要的作用.

## 6 其他原位表征技术

除上述原位表征技术外, 其他一些原位表征手段也可用于对全固态锂电池的充放电过程进行实时监测分析. 扫描探针显微 (scanning probe microscopy, SPM) 技术, 主要包括扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscopy, STM) 与原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM)<sup>[97]</sup>, 相关衍生技术, 如电化学原子力显微镜 (electrochemical AFM, EC-AFM)<sup>[98]</sup>, 扫描电化学显微镜 (scanning electrochemical microscopy, SECM) 等, 均可以用于对固态电池的原位研究与分析. Zhu 等<sup>[99]</sup> 通过 SPM 的扫描探针直接提供电流并实时观测, 揭示全固态薄膜电池  $\text{TiO}_2|\text{LiPON}|\text{NCM111}(\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2)$  在充放电循环过程中, 电池整体体积的缩放与  $\text{TiO}_2$  负极的表面形貌均发生可逆变化. Liu 等<sup>[100]</sup> 结合原位 AFM 技术与电化学石英晶体微天平 (electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM) 研究石墨负极在初始锂化时 SEI 的形成过程, 他们发现 SEI 在 0.74—0.62 V 之间率先在石墨边缘而非底面 (basal plane) 上形成, 而且这些 SEI 主要成分是 LiF 与烷基碳酸锂. Wan 等<sup>[101]</sup> 利用原位 AFM 研究超薄单层  $\text{MoS}_2$  电极在锂化与脱锂过程中, SEI

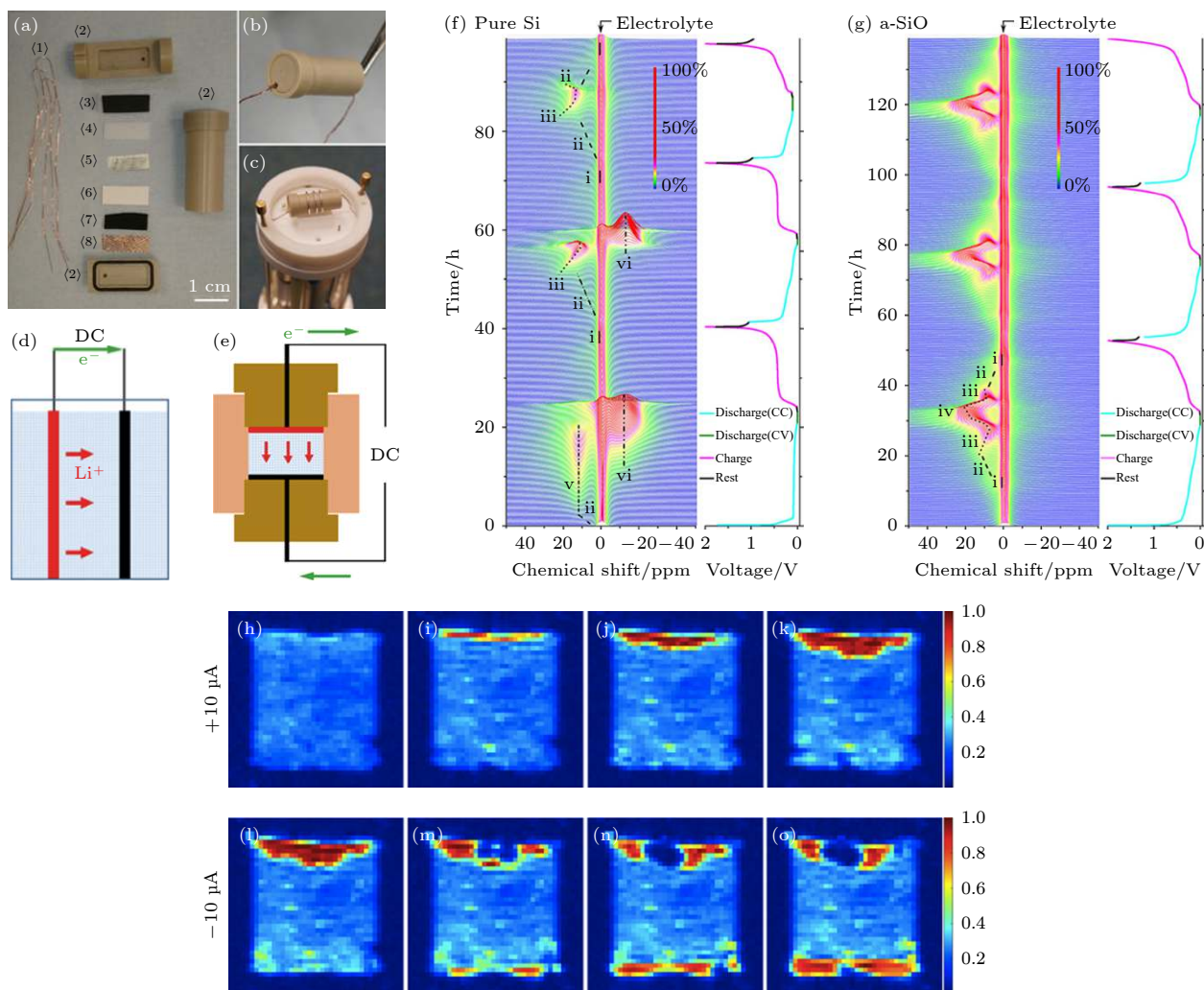


图 16 (a) 典型原位固态 NMR 电池的组成, 包括集流体、电极、隔膜以及三个由聚醚醚酮 PEEK 制成的电池支撑结构<sup>[92]</sup>; (b) 组装后的原位固态 NMR 电池及 (c) 在 NMR 探头里的照片<sup>[92]</sup>; 用于进行原位固态 MRI 而采用 (d) 平行线形与 (e) 圆盘电极的电池示意图<sup>[92]</sup>; 对基于 (f) 纯硅与 (g) 无定形 SiO (a-SiO) 电极的半电池进行的  ${}^7\text{Li}$  原位 NMR 波谱及电压随时间的变化曲线<sup>[92]</sup>. 对由含有锂涂层的铜圆盘电极片组成的对称电池进行的原位  ${}^1\text{H}$  SPRITE (T1 加权单点攀升成像, 即 single point ramped imaging with T1 enhancement) MRI 成像图片: (h) 初始状态<sup>[29]</sup>; 在  $10\ \mu\text{A}$  电流下运行 (i) 17, (j) 34, (k) 51 h 后<sup>[29]</sup>; 该电池在反向电流下运行 (l) 6, (m) 40, (n) 57, 及 (o) 77 h 后<sup>[29]</sup>

Fig. 16. (a) Components of a typical battery for solid state NMR measurement, including current collector, electrodes, separator, and the plastic cell capsule consisting of 3 PEEK structures<sup>[92]</sup>; (b) a NMR battery after assembly<sup>[92]</sup>; (c) a photo of the battery in the NMR probe<sup>[92]</sup>; schematic of symmetric cells with (d) parallel wire, and (e) disk electrodes<sup>[92]</sup>;  ${}^7\text{Li}$  *in situ* NMR spectra and cell voltage during the cycling of the half-cell based on (f) pure Si, and (g) a-SiO electrode<sup>[92]</sup>; *in situ*  ${}^1\text{H}$  SPRITE MRI images of the lithium coated copper disk electrodes in a symmetric cell: (h) At initial state, after operation at  $+10\ \mu\text{A}$  for (i) 17, (j) 34 and (k) 51 h; and after operation at  $-10\ \mu\text{A}$  current for (l) 6, (m) 40 and (o) 77 h<sup>[29]</sup>.

保护层逐渐形核生长并逐渐扩展覆盖整个  $\text{MoS}_2$  晶片, 且高柔韧性的  $\text{MoS}_2$  晶片在锂化过程中产生不可逆的皱褶, 这可能导致该电极容量逐渐衰减. 这些原位扫描探针技术对研究固态电池在充放电过程中, 电极及界面形貌的变化等具有重要意义.

越来越多的其他固态电池表征技术也被逐渐原位化, 可以对固态电池进行原位检测研究, 为深入探索固体电池的运行与失效机理提供新视角. 原位微分电化学质谱仪 (differential electrochemical

mass spectrometry, DEMS) 将电化学与质谱分析技术相结合, 可以实时检测全固态锂电池在运行中所产生气体的种类以及生成速率等<sup>[102]</sup>, 进而分析探索固态电池在不同的电压区间可能的副反应机制. 原位飞行时间二次离子质谱仪 (time of flight secondary ion mass spectrometry, ToF-SIMS) 基于离子束对电极表面或界面进行轰击产生的二次离子, 可以用来确定电极表面元素、官能团或离子碎片的构成及分布<sup>[103]</sup>, 对深入研究全固态锂电池

的运行及失效机理具有重要意义. 原位紫外-可见分光光度法 (ultraviolet and visible (UV-vis) spectrophotometry) 通常通过确定最大吸收波长或测量两个特定波长处的吸收比值而鉴别物质种类, 可用于研究基于固态聚合物电解质的锂硫电池在充放电过程中多硫化物的演变等, 进而研究其充放电机理<sup>[104]</sup>. 原位光学显微观测常用于对锂金属<sup>[105]</sup>或石墨负极<sup>[106]</sup>在循环过程中锂枝晶生长等形貌变化、电极的膨胀与收缩<sup>[107]</sup>, 以及电池内部应力变化<sup>[108]</sup>的研究.

## 7 总 结

本文总结了原位显微、X-射线、中子以及波谱等多种表征技术的基本原理、功能及其应用于研究固态锂电池中电极材料与界面在服役状态下、真实电化学过程中的动态过程与失效机制的代表性研究进展. 希冀通过本文中的评述, 能帮助研究人员更深入地理解固态锂电池中电极材料及界面在充放电过程中的微观演变规律和失效机理, 从而在更深层次理解材料与器件的工作原理和反应的物理化学机制, 为构筑高能量密度、长寿命、高安全的下一代固态锂电池提供重要的理论依据和实验策略. 本文归纳的这些原位表征技术有各自的特点与优势, 适用于不同的场合, 可以从不同角度和尺度对电池充放电过程中电化学反应机理及衰退机制进行分析. 总体而言, 原位 SEM 主要利用二次电子或背散射电子观测电极或固态电解质的表面形貌等的变化, 而无法窥探电池内部的变化. 原位 TEM 利用高能电子束穿透超薄样品产生一系列弹性与非弹性电子信号, 可以实现原子级空间分辨率、毫秒级时间分辨率及 1 eV 级能量分辨率 (EELS) 对电池内部晶体结构与化学态等进行精确表征; 但对纳米级样品的制备比较复杂, 而且持续高能电子束的照射也可能对纳米尺度电池的电化学反应过程产生影响, 使实验数据与实际宏观电池的性能有所偏差. 原位 X-射线技术对全固态电池具有较强的穿透能力, 可以对固态电池进行整体或局部进行反射式 (常规 XRD) 或透射式 (基于同步辐射的 XRD, XANES 及 CT 层析成像) 扫描, 从而获得电池内部的物相 (XRD)、组分及化学态 (XANES) 及三维结构 (CT) 等信息; 而对物质表面敏感的原位 X-射线激发的光电子信息 (XPS) 可以实时检测

电池表面元素组成与化学态信息的变化等. 与这些显微及 X-射线技术的光源相比, 中子不带电荷, 可以直接穿透电子云, 并与质量相当或更大的原子核发生相互作用, 对全固态电池有极强的穿透能力, 并对常规 EELS 难以检测的 Li 与 H 等轻量元素及原子量接近的元素非常敏感, 对全固态锂电池中晶体结构的解析及晶体中离子活性位点与离子导电通道的确定等具有重要意义. 原位波谱技术中, NMR (或基于 NMR 的 MRI) 本质上是自旋量子数不为零的原子核在强磁场中对射频辐射的特征共振吸收谱, 因而可以结合同位素标记来定性/定量分析固态锂电池中化学成分及结构的演化等. 拉曼光谱则来源于物体表面分子对入射激光的一种非弹性散射, 原位拉曼光谱可检测全固态电池中电极或固体电解质表面的材料成分及结构的变化等.

各种原位表征技术都有其最适用的场合, 也有其各自的局限性. 根据需要, 通常在研究过程中采用一种或结合采用几种原位表征技术, 对全固态电池进行更全面更系统的研究. 随着现代科技的不断发展进步, 未来这些原位表征技术的时间分辨率、能量分辨率与空间分辨率等将进一步提高, 数据采集与分析系统将越来越智能化, 同时也将会有更多的原位表征技术可用于对全固态锂电池进行更系统的实时检测. 这些原位表征技术可以在电池的充放电过程中, 对电极或固态电解质及它们之间的界面进行实时监测, 将它们在微观结构、组分、元素及化学态分布等方面的演变过程与实时电池电化学信号联系起来, 为深入系统地研究全固态锂电池运行与性能衰减机理等提供数据分析基础, 从而指导全固态锂电池的设计, 为开发高性能全固态锂电池奠定基础.

## 参考文献

- [1] An W, Gao B, Mei S, Xiang B, Fu J, Wang L, Zhang Q, Chu P K, Huo K 2019 *Nat. Commun.* **10** 1447
- [2] Lu J Y, Xu C 2020 *Chem* **6** 3165
- [3] Manthiram A, Yu X, Wang S 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16103
- [4] Randau S, Weber D A, Kötz O, Koerver R, Braun P, Weber A, Ivers-Tiffée E, Adermann T, Kulisch J, Zeier W G, Richter F H, Janek J 2020 *Nat. Energy* **5** 259
- [5] Zuo J H, Gong Y J 2020 *Tungsten* **2** 134
- [6] Zhao C, Xu G L, Yu Z, Zhang L, Hwang I, Mo Y X, Ren Y, Cheng L, Sun C J, Ren Y, Zuo X, Li J T, Sun S G, Amine K, Zhao T 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 166
- [7] Cao Z J, Zhang Y Z, Cui Y L S, Li B, Yang S B 2020 *Tungsten* **2** 162

- [8] Lu J, Dey S, Temprano I, Jin Y, Xu C, Shao Y, Grey C P 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 3681
- [9] Liu T, Vivek J P, Zhao E W, Lei J, Garcia-Araez N, Grey C P 2020 *Chem. Rev.* **120** 6558
- [10] Guo H, Hou G, Dai L, Yao Y, Wei C, Liang Z, Si P, Ci L 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 172
- [11] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 *Nat. Energy* **1** 16030
- [12] Zhou L, Park K H, Sun X, Lalère F, Adermann T, Hartmann P, Nazar L F 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 265
- [13] Ji X, Hou S, Wang P, He X, Piao N, Chen J, Fan X, Wang C 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002741
- [14] Zhao Q, Stalin S, Zhao C Z, Archer L A 2020 *Nat. Rev. Mater.* **5** 229
- [15] Xu L, Li J, Deng W, Shuai H, Li S, Xu Z, Li J, Hou H, Peng H, Zou G, Ji X 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2000648
- [16] Lili Liu, Fan Wu, Hong Li, Chen L 2019 *J. Chin. Ceramic Soc.* **47** 1367
- [17] Chung H, Kang B 2017 *Chem. Mater.* **29** 8611
- [18] Han F, Zhu Y, He X, Mo Y, Wang C 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1501590
- [19] Zhang S N, Zeng Z, Zhai W, Hou G M, Chen L N, Ci L J 2021 *Adv. Mater. Interfaces.* **8** 2100072
- [20] Gong Y, Gu L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 226801 (in Chinese) [拱越, 谷林 2020 物理学报 **69** 226801]
- [21] Feng W L, Wang F, Zhou X, Ji X, Han F D, Wang C S 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228206 (in Chinese) [冯吴亮, 王飞, 周星, 吉晓, 韩福东, 王春生 2020 物理学报 **69** 228206]
- [22] Banerjee A, Wang X, Fang C, Wu E A, Meng Y S 2020 *Chem. Rev.* **120** 6878
- [23] Symington A R, Molinari M, Dawson J A, Statham J M, Purton J, Canepa P, Parker S C 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 6487
- [24] Grey C P, Tarascon J M 2017 *Nat. Mater.* **16** 45
- [25] Cheng Y, Zhang L, Zhang Q, Li J, Tang Y, Delmas C, Zhu T, Winter M, Wang M S, Huang J 2021 *Mater. Today* **42** 137
- [26] Li W, Lutz D M, Wang L, Takeuchi K J, Marschilok A C, Takeuchi E S 2021 *Joule* **5** 77
- [27] Li W J, Zheng J Y, Gu L, Li H 2015 *J. Electrochem.* **21** 99 (in Chinese) [李文俊, 郑杰允, 谷林, 李泓 2015 电化学 **21** 99]
- [28] Pan H Y, Yu X Q, Li H, Li Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **37** 2008090 (in Chinese) [潘弘毅, 禹习谦, 李泓, 李泉 2021 物理化学学报 **37** 2008090]
- [29] Romanenko K, Jin L, Howlett P, Forsyth M 2016 *Chem. Mater.* **28** 2844
- [30] Ishikawa R, Jimbo Y, Terao M, Nishikawa M, Ueno Y, Morishita S, Mukai M, Shibata N, Ikuhara Y 2020 *Microscopy* **69** 240
- [31] Hou P, Chu G, Gao J, Zhang Y, Zhang L 2016 *Chin. Phys. B* **25** 016104
- [32] Yu Q P, Liu Q, Wang Z Q, Li B H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228805 (in Chinese) [余启鹏, 刘琦, 王自强, 李宝华 2020 物理学报 **69** 228805]
- [33] Cao W Z, Li Q, Wang S B, Li W J, Li H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228204 (in Chinese) [曹文卓, 李泉, 王胜彬, 李文俊, 李泓 2020 物理学报 **69** 228204]
- [34] Sagane F, Shimokawa R, Sano H, Sakaebe H, Iriyama Y 2013 *J. Power Sources* **225** 245
- [35] Motoyama M, Ejiri M, Iriyama Y 2015 *J. Electrochem. Soc.* **162** A7067
- [36] Zheng H, Xiao D, Li X, Liu Y, Wu Y, Wang J, Jiang K, Chen C, Gu L, Wei X, Hu Y S, Chen Q, Li H 2014 *Nano Lett.* **14** 4245
- [37] Ke C Z, Xiao B S, Li M, Lu J Y, He Y, Zhang L, Zhang Q B 2021 *Energy Storage Sci. Technol.* **10** 1219 (in Chinese) [柯承志, 肖本胜, 李苗, 陆敬予, 何洋, 张力, 张桥保 2021 储能科学与技术 **10** 1219]
- [38] Nomura Y, Yamamoto K, Fujii M, Hirayama T, Igaki E, Saitoh K 2020 *Nat. Commun.* **11** 2824
- [39] Zhu J, Zhao J, Xiang Y, Lin M, Wang H, Zheng B, He H, Wu Q, Huang J Y, Yang Y 2020 *Chem. Mater.* **32** 4998
- [40] Liang Y H, Fan L Z 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 226201 (in Chinese) [梁宇皓, 范丽珍 2020 物理学报 **69** 226201]
- [41] Zhang L, Yang T, Du C, Liu Q, Tang Y, Zhao J, Wang B, Chen T, Sun Y, Jia P, Li H, Geng L, Chen J, Ye H, Wang Z, Li Y, Sun H, Li X, Dai Q, Tang Y, Peng Q, Shen T, Zhang S, Zhu T, Huang J 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 94
- [42] Wang Z, Tang Y, Zhang L, Li M, Shan Z, Huang J 2020 *Small* **16** 2001899
- [43] Lu P, Yan P, Romero E, Spoerke E D, Zhang J G, Wang C M 2015 *Chem. Mater.* **27** 1375
- [44] Lin F, Markus I M, Doeff M M, Xin H L 2014 *Sci. Rep.* **4** 5694
- [45] Shim J H, Kang H, Lee S, Kim Y M 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 2429
- [46] Wang X, Li Y, Meng Y S 2018 *Joule* **2** 2225
- [47] Li Y, Li Y, Pei A, Yan K, Sun Y, Wu C L, Joubert L M, Chin R, Koh A L, Yu Y, Perrino J, Butz B, Chu S, Cui Y 2017 *Science* **358** 506
- [48] Llewellyn A V, Matruglio A, Brett D J L, Jervis R, Shearing P R 2020 *Condens. Matter* **5** 75
- [49] Xu C, Märker K, Lee J, Mahadevegowda A, Reeves P J, Day S J, Groh M F, Emge S P, Ducati C, Layla Mehdi B, Tang C C, Grey C P 2021 *Nat. Mater.* **20** 84
- [50] Bak S M, Hu E, Zhou Y, Yu X, Senanayake S D, Cho S J, Kim K B, Chung K Y, Yang X Q, Nam K W 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 22594
- [51] Safanama D, Sharma N, Rao R P, Brand H E A, Adams S 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 7718
- [52] Li W, Liang J, Li M, Adair K R, Li X, Hu Y, Xiao Q, Feng R, Li R, Zhang L, Lu S, Huang H, Zhao S, Sham T K, Sun X 2020 *Chem. Mater.* **32** 7019
- [53] Bartsch T, Kim A Y, Strauss F, de Biasi L, Teo J H, Janek J, Hartmann P, Brezesinski T 2019 *Chem. Commun.* **55** 11223
- [54] Goonetilleke D, Sharma N, Kimpton J, Galipaud J, Pecquenard B, Le Cras F 2018 *Front. Energy Res.* **6** 64
- [55] Liu L L, Wu F, Li H, Chen L Q 2019 *J. Chin. Ceram. Soc.* **47** 1367 (in Chinese) [刘丽露, 吴凡, 李泓, 陈立泉 2019 硅酸盐学报 **47** 1367]
- [56] Zhang Q B, Gong Z L, Yang Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228803 (in Chinese) [张桥保, 龚正良, 杨勇 2020 物理学报 **69** 228803]
- [57] Wenzel S, Randau S, Leichtweiß T, Weber D A, Sann J, Zeier W G, Janek J 2016 *Chem. Mater.* **28** 2400
- [58] Wenzel S, Weber D A, Leichtweiss T, Busche M R, Sann J, Janek J 2016 *Solid State Ionics* **286** 24
- [59] Wu J, Liu S, Han F, Yao X, Wang C 2021 *Adv. Mater.* **33** 2000751
- [60] Endo R, Ohnishi T, Takada K, Masuda T 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 6649
- [61] Zhang N, Ren G X, Zhang H, Zhou D, Liu X G 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228806 (in Chinese) [张念, 任国玺, 章辉, 周楷, 刘啸嵩 2020 物理学报 **69** 228806]
- [62] Cai L, Yao L, Qi J, Wen Z 2021 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **37**

- 2009006 (in Chinese) [蔡明俐, 姚柳, 靳俊, 温兆银 2021 物理化学学报 **37** 2009006]
- [63] Zhao N, Mu S, Guo X X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228804 (in Chinese) [赵宁, 穆爽, 郭向欣 2020 物理学报 **69** 228804]
- [64] Connell J G, Fuchs T, Hartmann H, Krauskopf T, Zhu Y, Sann J, Garcia-Mendez R, Sakamoto J, Tepavcevic S, Janek J 2020 *Chem. Mater.* **32** 10207
- [65] Liu Z, Li G, Borodin A, Liu X, Li Y, Endres F 2019 *J. Solid State Electrochem.* **23** 2107
- [66] Li X, Ren Z, Norouzi Banis M, Deng S, Zhao Y, Sun Q, Wang C, Yang X, Li W, Liang J, Li X, Sun Y, Adair K, Li R, Hu Y, Sham T K, Huang H, Zhang L, Lu S, Luo J, Sun X 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 2480
- [67] Gonzalez Malabet H J, Juarez Robles D, de Andrade V, Mukherjee P P, Nelson G J 2020 *J. Electrochem. Soc.* **167** 40523
- [68] Lou S, Liu Q, Zhang F, Liu Q, Yu Z, Mu T, Zhao Y, Borovilas J, Chen Y, Ge M, Xiao X, Lee W K, Yin G, Yang Y, Sun X, Wang J 2020 *Nat. Commun.* **11** 5700
- [69] Wood V 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 293
- [70] Pietsch P, Wood V 2017 *Annu. Rev. Mater. Res.* **47** 451
- [71] Wu X, Billaud J, Jerjen I, Marone F, Ishihara Y, Adachi M, Adachi Y, Villeveille C, Kato Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901547
- [72] Madsen K E, Bassett K L, Ta K, Sforzo B A, Matusik K E, Kastengren A L, Gewirth A A 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 2000751
- [73] Sun F, Dong K, Osenberg M, Hilger A, Risse S, Lu Y, Kamm P H, Klaus M, Markötter H, Garcia-Moreno F, Arlt T, Manke I 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 22489
- [74] Lewis J A, Cortes F J Q, Liu Y, Miers J C, Verma A, Vishnugopi B S, Tippens J, Prakash D, Marchese T S, Han S Y, Lee C, Shetty P P, Lee H W, Shevchenko P, De Carlo F, Saldana C, Mukherjee P P, McDowell M T 2021 *Nat. Mater.* **20** 503
- [75] Kimura Y, Tomura A, Fakkao M, Nakamura T, Ishiguro N, Sekizawa O, Nitta K, Uruga T, Okumura T, Tada M, Uchimoto Y, Amezawa K 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 3629
- [76] Kimura Y, Fakkao M, Nakamura T, Okumura T, Ishiguro N, Sekizawa O, Nitta K, Uruga T, Tada M, Uchimoto Y, Amezawa K 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 7782
- [77] Wang J, Karen Chen-Wiegart Y C, Eng C, Shen Q, Wang J 2016 *Nat. Commun.* **7** 12372
- [78] Xiang Y, Li X, Cheng Y, Sun X, Yang Y 2020 *Mater. Today* **36** 139
- [79] Liang G, Didier C, Guo Z, Pang W K, Peterson V K 2020 *Adv. Mater.* **32** 1904528
- [80] Zheng G R, Xiang Y X, Yang Y 2021 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **37** 2008094 (in Chinese) [郑国瑞, 向宇轩, 杨勇 2021 物理化学学报 **37** 2008094]
- [81] Kaup K, Zhou L, Huq A, Nazar L F 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 12446
- [82] Li Q, Yi T, Wang X, Pan H, Quan B, Liang T, Guo X, Yu X, Wang H, Huang X, Chen L, Li H 2019 *Nano Energy* **63** 103895
- [83] Wang C, Gong Y, Dai J, Zhang L, Xie H, Pastel G, Liu B, Wachsmann E, Wang H, Hu L 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 14257
- [84] Zhao L, Hu Y S, Li H, Wang Z X, Xu H X, Huang X J, Chen L Q 2011 *J. Electrochem.* **17** 12 (in Chinese) [赵亮, 胡勇胜, 李泓, 王兆翔, 徐红星, 黄学杰, 陈立泉 2011 电化学 **17** 12]
- [85] Sun S W, Zhao H L, Yu C Y, Bai Y 2019 *Energy Storage Sci. Technol.* **5** 975 (in Chinese) [孙姝伟, 赵慧玲, 郁彩艳, 白莹 2019 储能科学与技术 **5** 975]
- [86] Matsuda Y, Kuwata N, Okawa T, Dorai A, Kamishima O, Kawamura J 2019 *Solid State Ionics* **335** 7
- [87] Wang C, Liang J, Jiang M, Li X, Mukherjee S, Adair K, Zheng M, Zhao Y, Zhao F, Zhang S, Li R, Huang H, Zhao S, Zhang L, Lu S, Singh C V, Sun X 2020 *Nano Energy* **76** 105015
- [88] Zhou Y, Doerr C, Kasemchainan J, Bruce P G, Pasta M, Hardwick L J 2020 *Batteries & Supercaps* **3** 647
- [89] Geng F S, Hu B W 2019 *Energy Storage Sci. Technol.* **8** 1017 (in Chinese) [耿福山, 胡炳文 2019 储能科学与技术 **8** 1017]
- [90] Fu R Q, Liu X S, Xiang Y X, Zhong G M, Li Q, Zheng S R, Yang Y 2019 *Chin. J. Power Sources* **43** 5 (in Chinese) [傅日强, 刘湘思, 向宇轩, 钟贵明, 李琦, 郑时尧, 杨勇 2019 电源技术 **43** 5]
- [91] Huo H, Lin Z, Wu D, Zhong G, Shao J, Xu X, Xie B, Ma Y, Dai C, Du C, Zuo P, Yin G, Peng L 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 3692
- [92] Kitada K, Pecher O, Magusin P C M M, Groh M F, Weatherup R S, Grey C P 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 7014
- [93] Bhattacharyya R, Key B, Chen H, Best A S, Hollenkamp A F, Grey C P 2010 *Nat. Mater.* **9** 504
- [94] Forse Alexander C, Griffin John M, Merlet C, Carretero-Gonzalez J, Raji A-Rahman O, Trease Nicole M, Grey Clare P 2017 *Nat. Energy* **2** 16216
- [95] Xiang Y, Zheng G, Liang Z, Jin Y, Liu X, Chen S, Zhou K, Zhu J, Lin M, He H, Wan J, Yu S, Zhong G, Fu R, Li Y, Yang Y 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 883
- [96] Zhao E W, Liu T, Jónsson E, Lee J, Temprano I, Jethwa R B, Wang A, Smith H, Carretero-González J, Song Q, Grey C P 2020 *Nature* **579** 224
- [97] Liu X, Wang D, Wan L 2015 *Sci. Bull.* **60** 839
- [98] Deng X, Liu X, Yan H, Wang D, Wan L 2014 *Sci. China Chem.* **57** 178
- [99] Zhu J, Feng J, Lu L, Zeng K 2012 *J. Power Sources* **197** 224
- [100] Liu T, Lin L, Bi X, Tian L, Yang K, Liu J, Li M, Chen Z, Lu J, Amine K, Xu K, Pan F 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 50
- [101] Wan J, Hao Y, Shi Y, Song Y X, Yan H J, Zheng J, Wen R, Wan L J 2019 *Nat. Commun.* **10** 3265
- [102] Bartsch T, Strauss F, Hatsukade T, Schiele A, Kim A Y, Hartmann P, Janek J, Brezesinski T 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2539
- [103] Yamagishi Y, Morita H, Nomura Y, Igaki E 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 580
- [104] Marceau H, Kim C S, Paoletta A, Ladouceur S, Lagacé M, Chaker M, Vijh A, Guerfi A, Julien C M, Mauger A, Armand M, Hovington P, Zaghbi K 2016 *J. Power Sources* **319** 247
- [105] Wan M, Kang S, Wang L, Lee H W, Zheng G W, Cui Y, Sun Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 829
- [106] Otoyama M, Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M 2018 *Solid State Ionics* **323** 123
- [107] Nishikawa K, Munakata H, Kanamura K 2013 *J. Power Sources* **243** 630
- [108] Sethuraman V A, Chon M J, Shimshak M, Van Winkle N, Guduru P R 2010 *Electrochem. Commun.* **12** 1614

## REVIEW

# Application of *in-situ* characterization techniques in all-solid-state lithium batteries\*

Lu Jing-Yu<sup>1)</sup> Ke Cheng-Zhi<sup>2)</sup> Gong Zheng-Liang<sup>3)</sup> Li De-Ping<sup>4)†</sup>  
Ci Li-Jie<sup>4)‡</sup> Zhang Li<sup>5)</sup> Zhang Qiao-Bao<sup>2)††</sup>

1) (*School of Science, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China*)

2) (*College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

3) (*College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

4) (*School of Materials, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China*)

5) (*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

( Received 19 March 2021; revised manuscript received 20 May 2021 )

## Abstract

In recent years, mobile consumer electronics and electric vehicles have been developing rapidly, and they have been hunting for lithium batteries with high energy density, high safety and stability, to alleviate the range anxiety and improve their stability over long term operations. These make all-solid-state lithium batteries very attractive and they have been under intense investigations. However, the development of high-performance all-solid-state lithium batteries requires an in-depth understanding of their charge and discharge mechanism, their degradation process, along with the evolution of the microstructures, phase compositions, chemical states and their distributions, etc., inside the battery and at the interface. This paper summarizes the basic principles, functions, and the representative advances in investigation of the dynamics and failure mechanism of electrode materials and interfaces in solid-state lithium batteries under working conditions, with typical *in-situ* characterization techniques, including in-situ microscopy (in-situ scanning electron microscopy (SEM), in-situ transmission electron microscopy (TEM)), in-situ X-ray techniques (*in-situ* X-ray diffraction (XRD)), in-situ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *in-situ* near-edge structure X-ray absorption spectroscopy (XANES), *in-situ* X-ray tomography), *in-situ* neutron techniques (*in-situ* neutron diffraction (ND), *in-situ* neutron depth profiling (NDP)) and *in-situ* spectroscopies (*in-situ* Raman spectroscopy, *in-situ* nuclear magnetic resonance (NMR) and *in-situ* nuclear magnetic resonance imaging (MRI)), etc. We also discussed the application of future advanced in-situ characterization techniques in the investigation of all-solid-state lithium batteries.

**Keywords:** *in-situ*, characterization techniques, all solid-state lithium batteries

**PACS:** 81.70.-q, 82.45.Gj, 88.80.F-

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210531

\* Project supported by the Scientific Research Starting Foundation of Harbin Institute of Technology (Shenzhen), China (Grant Nos. DD29100027, DD45001022, University 20210028), the Shenzhen Steady Support Plan (Grant No. GXWD20201230155427003-20200824103000001), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52002094, 52122211, 52072323, 21935009, 21875196).

† Corresponding author. E-mail: [lidedping@hit.edu.cn](mailto:lidedping@hit.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [cilijie@hit.edu.cn](mailto:cilijie@hit.edu.cn)

†† Corresponding author. E-mail: [zhangqiaobao@xmu.edu.cn](mailto:zhangqiaobao@xmu.edu.cn)