

特约专栏

原位透射电镜技术在电化学储能领域的研究进展

苏庆梅¹, 杜高辉¹, 郭俊杰², 马淑芳¹, 余愿¹, 许并社^{1,2}

(1. 陕西科技大学 材料原子·分子科学研究所, 陕西 西安 710016)

(2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 理解电极材料的微观电化学行为、微观结构演变和反应机理, 对开发高性能电化学储能材料具有重要意义, 并有望为优化高性能电化学储能器件的设计提供帮助。在透射电子显微镜(TEM)中构建微型电池, 可以直接观察在电池工作状态下电极材料的形貌、成分和微观结构演变, 从动力学角度理解电极材料转化和存储的过程和机制, 构建电极材料微观结构-宏观性能的构效关系。综述了近年来利用原位 TEM 研究锂离子电池重要电极材料、锂硫电池和锂-空气电池的最新研究进展, 讨论并展望了原位 TEM 技术在电化学储能领域的未来发展趋势。原位 TEM 技术对于研究理解在电池工作状态下电极材料的电化学反应行为和机理具有重要的价值, 对于深入理解电池失效过程和设计高性能电池具有重要的指导意义。

关键词: 原位透射电镜; 电化学储能; 电极材料; 电化学行为; 储能机制

中图分类号: TN16; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)07-0559-17

Recent Progress of *in situ* Transmission Electron Microscopy on Electrochemical Energy Storage

SU Qingmei¹, DU Gaohui¹, GUO Junjie², MA Shufang¹, YU Yuan¹, XU Bingshe^{1,2}

(1. Materials Institute of Atomic and Molecular Science, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710016, China)

(2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Understanding the microelectrochemical behavior, microstructure evolution and reaction mechanism of electrode materials is of great significance to explore high-performance electrochemical energy storage materials, and is expected to optimize the design of high-performance electrochemical energy storage devices. By constructing a micro-battery in transmission electron microscope (TEM), the morphology, composition and microstructure evolution of electrode materials in the working state of the battery can be directly observed, which can help us understand the process and mechanism of electrode material during the conversion and storage process from the viewpoints of dynamics, and construct the relationship between microstructure and macro-performance. In this review, the recent research progress of the important materials of lithium-ion batteries, lithium-sulfur batteries and lithium-air batteries by using *in situ* TEM techniques are summarized. Finally, perspectives on future directions on the application of *in situ* TEM in electrochemical energy storage studies are provided. *In situ* TEM has important research value for understanding the electrochemical reaction behavior and mechanism of electrode materials in the working state of the battery, and has important guiding significance for understanding the failure process of the battery and designing high-performance batteries.

Key words: *in situ* TEM; electrochemical energy storage; electrode materials; electrochemical behavior; energy storage mechanism

1 前言

锂离子电池(LIBs)因其较高的能量密度和较长的循

环寿命而备受关注^[1,2]。然而在全球能源结构调整以应对能源与环境危机的大背景下, 电动车动力电源、大规模储能等诸多新兴领域的应用需求对 LIBs 的能量密度、安全性及循环寿命提出了更高的要求。我国提出的到 2025 年电池能量密度达到 400 Wh·kg⁻¹ 的较高目标, 正加速倒逼新型电池技术的研发及应用, 使得各类具有更高能量密度的电池应运而生, 如钠离子电池(SIBs)^[3]、锂硫电池(Li-S)^[4]和锂-空气电池(Li-O₂)^[5]等。但是这些高能量密度电池在使用过程中仍存在很多问题, 使其进一步应用

收稿日期: 2020-06-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21674003, 91427304)

第一作者: 苏庆梅, 女, 1985 年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 许并社, 男, 1955 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xubingshe@sust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202006027

受到限制,例如:电极材料体积变化明显、易粉化,从而导致电极材料能量密度衰减和电池失效;电极材料反应机制不明确等^[6]。因此,从本质上理解电极材料在充放电过程中的形貌、成分和微观结构变化,进而研究电极材料结构-性能的构效关系,对寻找并开发性能优异的电极材料、理解电池失效过程和优化电池性能至关重要^[7]。

在过去的几年中,人们开发了大量的原位表征技术,如扫描电镜^[8]、同步 X 射线衍射、光学电镜^[9]、拉曼光谱^[9, 10]、中子衍射^[11]和核磁共振谱^[12]等,以便在电池工作条件下直接观察电极材料在电化学循环过程中的微观结构和相演变。上述原位表征技术可以探测晶体的结构信息、材料电子结构的变化、固态电解质界面(SEI)膜的形成以及锂枝晶的形成和分解等,为体相电极材料的研究提供了重要的相转变过程和材料失效机制信息^[13]。然而,这些方法无法提供材料原子水平的重要信息,如缺陷的形成、界面原子的重组和界面的转变等。近年来,随着球差校正透射电镜和分析型透射电镜的发展,结合能量损失谱(EELS),进一步为材料研究提供了原子尺度的结构信息和电子信息^[14-17]。原位透射电子显微镜(TEM)已经成为在高分辨率下解析电极材料微观结构演变问题的首选技术^[18-20]。

传统电池使用的液体电解液不能在 TEM 的高真空(10^{-5} Pa)系统中稳定存在,直至 2010 年, Huang 等^[21]采用可稳定存在于高真空环境的离子液体作电解液,首次在 TEM 的高真空系统中构建了纳米微电池,称为“开放式纳米电池”。此工作是使得原位 TEM 可应用在电化学储能研究领域的重大突破,真正实现了在电池工作状态下,从原子分辨率水平实时监控电极材料的微观结构变化,并结合电子衍射谱和 EELS 等可获得完整的电极材料结构和成分信息,为后续电极材料的研究提供了很好的思路。本文总结了近年来原位 TEM 技术在 LIBs、Li-S 和 Li-O₂ 中的研究进展和成果,为电化学储能器件研究提供了新视角,最后展望了原位 TEM 技术在电化学储能相关领域的未来发展趋势。

2 TEM 内部电池构建方法

在 TEM 内部构建纳米电池进行原位实验的主要技术难点是:在 TEM 高真空系统下,将液态电解液引入到 TEM 腔室中模拟真实电池。在过去的几年里,人们主要探索了两种方法来进行电池的原位 TEM 研究:一是构建液体电池,二是构建全固态电池。图 1 给出了这两种电池构建的示意图^[21-23]。

2.1 液体电池

液体电池是利用原位液体反应池,将液体电解液引

入 TEM 中构建微型电池,原位观察电极材料的电化学反应行为^[22],此类电池主要包括两种:开放式液体电池和封闭式液体电池。

2.1.1 开放式液体电池

开放式离子液体电解液型微电池是 2010 年 Huang 等^[21]首次提出的,离子液体电解液是一种可以和高真空环境兼容的电解液,在高真空下可稳定存在,且具有较低且几乎可以忽略的蒸气压,可与电极保持良好接触。所述开放式液体电池的基本组成如下:负极、与真空兼容的离子液体和正极。实验中首先将正极的一侧用导电胶粘在 Al, W 或 Au 丝上,接着将一滴离子液体滴在正极另一侧;负极材料用导电环氧树脂粘在另一根 Al, W 或 Au 丝上(图 1a);然后再施加一定的偏压,使锂离子(Li⁺)从正极经过电解质驱动到负极,最后可在 TEM 中原位观察该电极材料的演变过程。利用这种构型的纳米微电池研究电极材料在电化学循环过程中的演化过程和 Li⁺嵌入-脱出机制,可使该研究具有原子水平级的空间分辨率。但是此类电池研究的局限是电子束照射会诱导离子液体的失效:当电子束辐照剂量低时离子液体是稳定的,但是会牺牲电镜的分辨率;当电子束辐照剂量高时离子液体会失效,导致其传导 Li⁺的能力下降。另一个问题是,当电极材料插入到离子液体中,会使得高分辨成像特别困难,只有在实验中反复将电极从离子液体中拔出再进行观察,之后再插入离子液体中进行后续充放电实验。

2.1.2 封闭式液体电池

在标准的开放式液体电池结构中,电解液与电极是点接触的,这与真正的电池有本质的不同,于是研究人员开发了原位 TEM 电化学液体电池,即封闭式液体电池,以确保电解液与电极材料的完全接触。所述封闭式电池如图 1b 所示:活性材料为工作电极, Li 金属为对电极,利用 SiN_x膜来密封电解液,并且仍然允许传输高能量电子用于成像。Gu 等^[22]首次利用这种封闭式液体电池研究了 Si 纳米线的电化学反应过程,观察到该纳米线在封闭式液体电池中的反应现象和其在固态开放式电池中的反应现象是一致的,并成功解开了电解液的动力学、锂枝晶的生成和 SEI 膜的形成过程,这是开放式液体电池难以实现的,更重要的是,此时该电池所用电解液可以是传统电池研究中使用的各种液体电解液,可为未来储能系统复杂的界面反应提供关键的信息^[24-27]。尽管封闭式液体电池取得了一定的研究进展,但是仍存在一些不足,如 SiN_x膜和液体电解液的存在降低了电子穿透性,使得封闭式液体电池不适合在原子尺度上研究电极材料精细的结构和成分演化。

2.2 全固态电池

全固态电池采用固态电解质构建纳米微电池,可以

避免液体电池牺牲电镜分辨率的局限性。所述全固态电池基本组成如下：拟研究的材料为工作电极，金属 Li 为对电极，Li 金属暴露在空气中，其表面会产生氧化锂，此薄层氧化锂因其可以传输 Li^+ ，不能传导电子的特性，使其可以作为固体电解质使用^[28]，进一步通过在电极材料两端施加一定的偏压驱动 Li^+ 的迁移，可实现电极材料的充放电（图 1c）^[23]。全固态电池中利用固态电解质可以显著提高 TEM 的分辨率，观察对象可以是纳米线、纳米片或极小的纳米颗粒，这是液体电池所不能比拟的。由于氧化锂对电子束辐照剂量极其敏感，强的电子束辐照会使其分解为锂和氧气，因此，固态电池研究也存在一定的局限性。全固态电池构造也是后续原位 TEM 研究中使用最多的，尤其是将氧化锂更换为电池测试时所用的固态电解质，如 LIZO^[29] 或 LiPON^[30] 等。利用 TEM 结合聚焦离子束（FIB），可以促进研究者对电池材料以及在原子尺度的探索，以及在原子尺度研究反应界面的演化、电极材料的演变，从而研发出性能更好的电池。

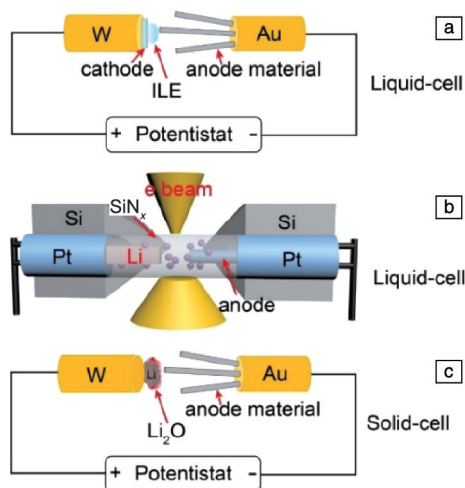


图 1 在 TEM 中构建的纳米微电池示意图：(a) 利用离子液体电解液构建的开放式液体电池^[21]，(b) 利用传统的液体电解液构建的封闭式液体电池^[22]，(c) 利用固态电解质构建的开放式全固态电池^[23]

Fig. 1 Schematic diagram of nano-battery constructed in TEM: (a) the setup of the open liquid-cell approach using ionic liquid as electrolyte^[21], (b) the setup of the liquid cell battery using a SiNx membrane to seal the electrolyte^[22], (c) the setup of the open cell approach using solid electrolyte^[23]

3 锂离子电池负极材料原位 TEM 研究

负极材料作为 LIBs 的重要组成部分，一直是 LIBs 的研究热点。若以 Li^+ 反应机理和储存形式对负极材料进行分类，可将 LIBs 的负极材料分为插层型、合金转化型和

转换反应型 3 类^[2, 31]。

3.1 插层型负极材料

插层型负极材料的储锂方式为 Li^+ 以插层的形式进入材料的主体结构，基本不会引起材料结构和体积的变化^[32]。目前常见的插层型负极材料主要包括碳基材料^[33]、 TiO_2 ^[34, 35] 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[36] 等，该类负极材料具有较好的循环稳定性，但是其可逆容量一般比较低。

碳基材料因其丰富的资源和可再生性，自 1985 年以来一直被认为是 LIBs 极具发展前景的负极材料之一^[37]。常用碳基负极材料石墨的可逆容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，远远不能满足负极材料高可逆容量的需求^[38]。纳米碳（如碳纳米管和石墨烯）由于其优异的物理性能和丰富的活性位点，使其成为极具发展前景的 LIBs 负极材料，并被广泛研究。碳纳米管机械强度较高，且作为负极材料可以保留导电通道并释放放电过程中产生的应力，因此其具有长的循环寿命和高的可逆容量。然而，原位 TEM 研究显示，在 Li_2O 成核过程中，多壁碳纳米管（MWCNTs）易发生显著的脆性断裂（图 2a~2c）^[39]，这是由于锂化反应诱导的化学-机械减弱效应造成的。此外，在传统电池电化学循环反应循环之后也发现了 MWCNTs 的脆性断裂^[40]，这与原位 TEM 观察结果一致。通过理论计算对锂化引起的脆化效应进行了模拟，得出引起脆化效应的原因主要有两方面：一方面，电子从 Li 金属转移到 $\text{C}=\text{C}$ 的 π 轨道，导致 $\text{C}=\text{C}$ 键能变弱（化学削弱）；另一方面，在 Li^+ 的插入过程中，相邻的碳碳键的键长变长，导致碳纳米管机械强度下降，从而降低了使碳纳米管断裂所需的应力。

对以石墨烯作为负极材料的锂离子电池的原位 TEM 研究表明，锂化后的石墨烯带具有较好的机械强度，没有出现碳纳米管锂化后的脆性断裂，如图 2d~2g 所示^[41]。锂化后的石墨烯纳米带能够经受多次锂化-去锂化循环，且无明显断裂，可以恢复到其初始的形态。首次锂化后，碳纳米管和石墨烯表面均产生 Li_2O 层，表明 Li^+ 嵌入石墨层经氧化反应产生 Li_2O 。多次锂化后，碳纳米管的脆性主要是由于 Li^+ 嵌入后引起碳纳米管的机械性能和化学性能减弱导致的；而在石墨烯纳米带中并没有观察到锂化引起的脆化，说明这种脆化主要是由于几何结构造成的，而不是化学原因，这被称为“几何脆化”效应^[41]。然而，在工作状态下， Li^+ 在这些碳宿主材料上的排列鲜为人知。德国马普所科学家 Kühne 等^[42]通过低压原位 TEM 实现了对双层石墨烯中 Li^+ 可逆插层和排列的实时观测，发现锂原子在双层石墨烯片层中形成了多层超致密的密堆积有序结构，这种超致密有序结构使得锂储存容量远超 LiC_6 结构，EELS 和第一性原理（DFT）计算也进一步证实了此结论。

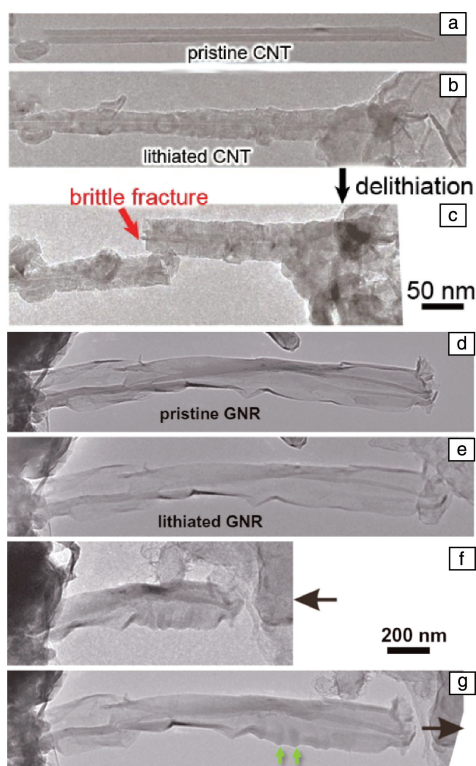


图 2 MWCNT 锂化-去锂化循环后的脆性断裂(a~c)^[39], 石墨烯锂化后的机械韧性(d~g)^[41]

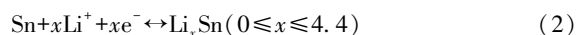
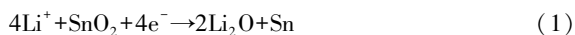
Fig. 2 Brittle fracture upon compression of MWCNT after the lithiation-delithiation cycle (a~c)^[39], mechanical robustness of graphene after lithiation (d~g)^[41]

3.2 合金转化型负极材料

与传统的碳负极相比, 合金类材料具有更高的比容量, 如硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铝(Al)、磷(P)及其化合物, 其中 Si 的理论比容量高达 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 已成为极具前景的 LIBs 负极材料。然而, 合金转化型负极材料在实际使用中还需要解决大量的挑战, 尤其是其在充放电过程中产生的巨大体积变化(约 300%~400%)^[43, 44], 容易造成负极材料的破裂甚至粉化, 导致电池容量衰减。利用原位 TEM 技术研究合金转化型负极材料在锂化过程中的失效过程和机理, 对优化其电化学性能具有重要的意义。

3.2.1 SnO_2 负极材料

SnO_2 材料因储量丰富、理论容量高、嵌/脱锂电位安全等优点, 在 LIBs 负极材料研究中受到广泛关注。Huang 等^[21]在 TEM 中以单根 SnO_2 纳米线负极、离子液体电解液和 LiCoO_2 正极组成纳米微电池(图 3a)。在锂化过程中, 该纳米微电池反应端部沿纳米线由液体端向另一端移动, 并且在该反应过程中, 反应端部会产生大量的位错, 将未反应的和锂化的 SnO_2 分隔开(图 3b), 其电化学反应可表示为:



上述电化学反应导致 SnO_2 纳米线发生了明显的体积变化: 径向膨胀达 45%, 轴向膨胀达 60%, 总体积膨胀约 240%。如此大的体积膨胀往往会造成电极材料的破裂或粉化。在宏观电池测试中, 可通过开发多种策略来缓解电极材料的体积膨胀, 如构筑特殊的空心结构、多孔结构以及包覆缓冲层(C, Al 和 Cu)等。Zhang 等^[45]利用原位 TEM 研究了 C, Al, Cu 包覆的 SnO_2 纳米线的电化学行为, 研究表明, 包覆的 SnO_2 纳米线比未包覆的嵌入 Li^+ 的速度快了近 10 倍; 而且包覆的 SnO_2 纳米线的径向膨胀得到了有效限制、反应端部应力得到了有效降低, 进一步证明了包覆层可以有效控制电极材料的体积膨胀; 此外, 包覆层使 SnO_2 纳米线的锂化速率提高了近 10 倍, 说明包覆层的添加可提高电池的倍率性能。在此

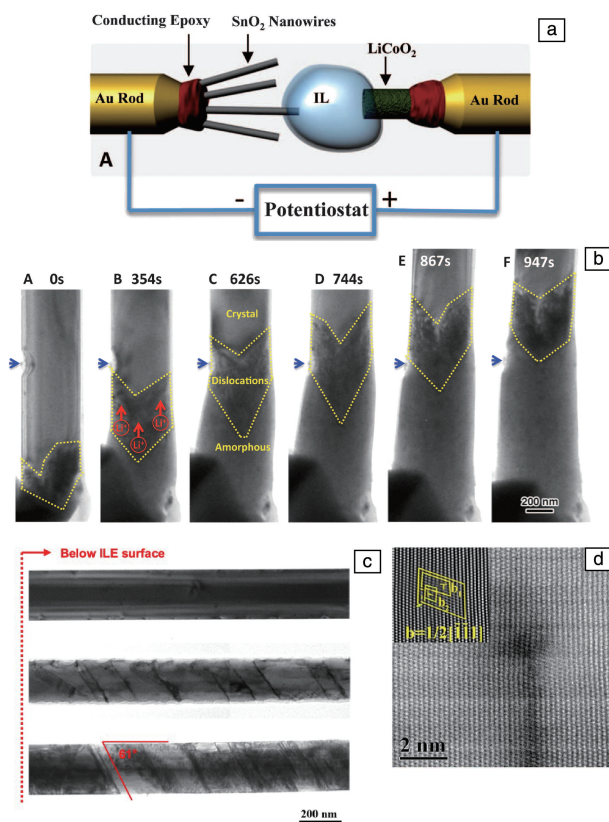


图 3 纳米微电池实验装置示意图(a)^[21], 反应端部高密度位错迁移的 TEM 照片(b)^[21], 锂化后浸入离子液体中的 SnO_2 纳米线形成的条纹照片(c)^[45], SnO_2 纳米线反应端部的原子分辨率高角环形暗场(HAADF)照片(d)^[45]

Fig. 3 Schematic diagram of the nano-battery experimental setup (a)^[21], the TEM images of the dislocation migration of high density at the reaction front (b)^[21], the images of multiple stripe formation in flooded SnO_2 nanowire anodes after lithiation (c)^[45], the atomic resolution high-angle annular dark field (HAADF) image of the tip of the lithiation stripes (d)^[45]

基础上, 进一步研究了该 SiO_2 电极浸入电解液部分的反应机理, 图 3c 显示, 浸入电解液部分电极遍布多个平行于 $\langle 020 \rangle$ 方向的、几纳米宽的条纹, 且在条纹内部出现了高密度的位错和较大的晶面间距 (图 3d), 该位错及晶面间距为 Li^+ 的输运提供了有效途径。这些研究成果对于设计高容量的锂电池电极材料具有重要的参考价值。

3.2.2 硅基负极材料

Si 基负极材料因其超高的理论比容量 ($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 而备受关注^[46, 47], 然而, 不可避免的近 400% 的体积膨胀仍然是 Si 基负极材料的主要挑战。Si 基负极材料如此大的体积变化易导致大量裂纹和断裂的产生, 同时裂纹处 SEI 层的破坏和再生电极接触的退化, 最终会导致 Si 基电极失效。原位 TEM 对 Si 基负极材料的研究为理解 Si 的锂化机理提供了直接证据^[48]。

原位 TEM 观察结果表明, 在固态和液态电池中 Si 纳米线的体积膨胀都是各向异性的 (图 4)^[49]。锂化反应发生在 Li 和 Si 接触的地方, 然后沿着 Si 纳米线传播 (如图 4a

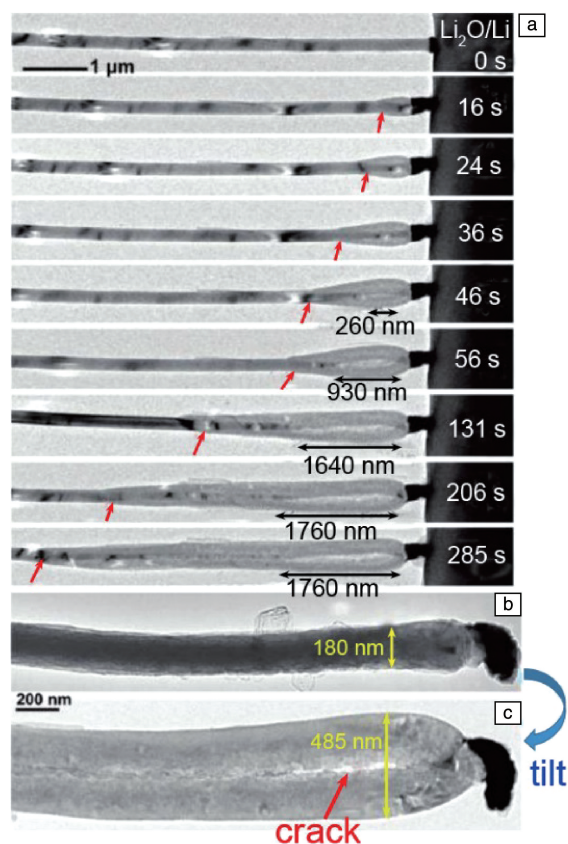


图 4 固体电池中 Si 纳米线在锂化过程中的形貌变化(a), 沿 $[1-10]$ 方向 Si 纳米线完全锂化后的 TEM 照片(b), 沿 $[11-1]$ 方向 Si 纳米线完全锂化后的 TEM 照片(c)^[49]

Fig. 4 Morphology evolution of the Si nanowire during lithiation in the solid cell (a), the TEM image of the lithiated nanowire along $[1-10]_{\text{Si}}$ direction (b), the TEM image of the lithiated nanowire along $[11-1]_{\text{Si}}$ direction (c)^[49]

红色箭头所示); 随着 Li^+ 的嵌入, Si 纳米线发生无定型化、Si 内核消失产生破裂, 且进一步随着锂化的进行, 裂纹沿着纳米线逐渐生长; 最后, 由于塑性流动和锂化壳内的拉伸环向应力累积引起的不稳定, 各向异性的体积膨胀使 Si 纳米线产生了哑铃状截面 (图 4b 和 4c)。

为了找出 Si 纳米线界面各向异性迁移的内在原因, Liu 等^[48] 利用高分辨率原位 TEM 揭示了 Si 在原子尺度上的锂化过程。原位 TEM 显示, 晶体 Si 和非晶态 Li_xSi 合金之间有一个锐利界面 (用 ACI 表示), 此界面只有 1 nm 厚, 具有独特的条纹状, 如图 5a 所示。ACIs 的迁移主要沿 Si 纳米线 (111) 晶面的横向移动, 因此, 锂化反应是 ACI 迁移过程中从 Si 表面 (合金化的 Li_xSi 壳层) 移除原子而发生的 (图 5b 和 5c), 即非晶态 Li_xSi 合金是通过 Si (111) 原子平面逐层剥离而产生的。 Li^+ 仅在致密 Si (111) 面的 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 112 \rangle$ 方向上嵌入单晶 Si。最后, 由于 ACIs 在 (110) 和 (112) 面的迁移速率比在 (111) 面至少快一个

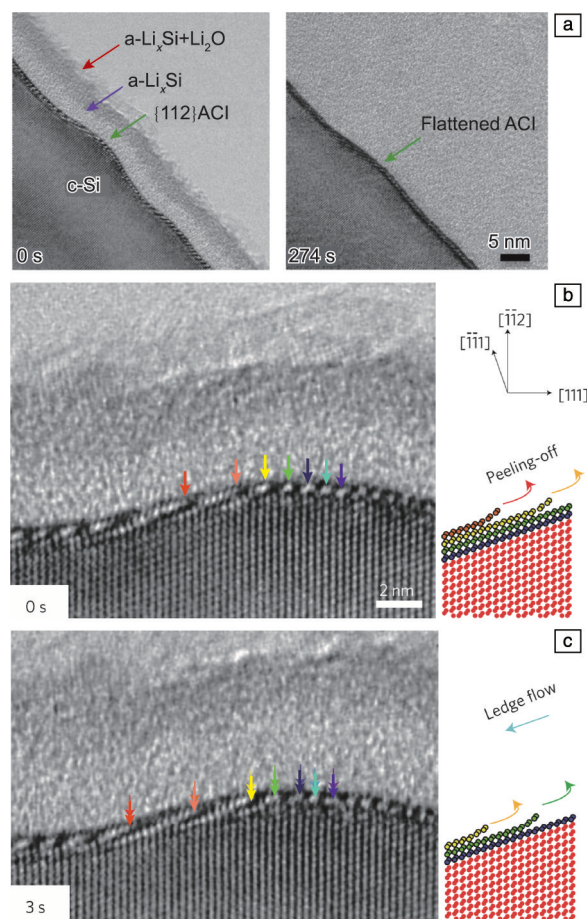


图 5 锂化过程中 Si 纳米线 (112) ACI 的迁移(a), 锂化过程 Si 纳米线的高分辨 TEM 照片(b, c)^[48]

Fig. 5 Migration of the (112) ACI of Si nanowire during lithiation(a), high-resolution TEM images of Si nanowire during the lithiation (b, c)^[48]

数量级, 导致界面流动具有很强的取向依赖性, 而这种各向异性的界面迁移导致 Si 纳米线在不同方向上产生截然不同的膨胀。Choi 等^[50]利用石墨烯液体池原位研究了 Si 纳米颗粒的首次锂化过程。原位 TEM 结果表明, Si 在 $\langle 110 \rangle$ 方向上的 Li^+ 扩散能垒较小, 各向异性体积膨胀倾向于沿 $\langle 110 \rangle$ 方向发生; 进一步锂化后 Li^+ 在 Si 纳米颗粒内部区域的扩散变得各向同性, 这表明限制速度的扩散势垒和方向有关, 扩散发生在 Si-电解质界面上, 或者在锂化和未锂化的界面上, 而不是在 Si 晶体内。

Huang 等^[51]利用原位 TEM 研究 Si 纳米颗粒的锂化过程, 发现 Si 纳米颗粒是否产生裂纹有很强的尺寸依赖

性, 临界粒径约为 150 nm。如果直径超过 150 nm, Si 纳米颗粒首先在表面形成裂纹, 然后颗粒内部在嵌锂过程中产生膨胀而破裂、粉化(图 6a); 当颗粒直径小于 150 nm 时, 在第一次锂化过程中 Si 纳米颗粒既没有产生裂纹, 也不会发生破裂(图 6b)。裂纹和断裂的形成与 Si 纳米颗粒表面嵌锂产生的拉伸张力也有关, 如果拉伸应力超过了 Si 材料的屈服强度, 就会导致裂纹的产生。Si 电极的破裂必然导致 SEI 膜的再生, 消耗电解液, 导致电极首次循环容量的快速衰减, 并进一步加剧其循环稳定性的恶化。这些结果表明, 使用小直径的 Si 纳米颗粒有利于提高 Si 基电极的电化学性能, 延长其使用寿命。

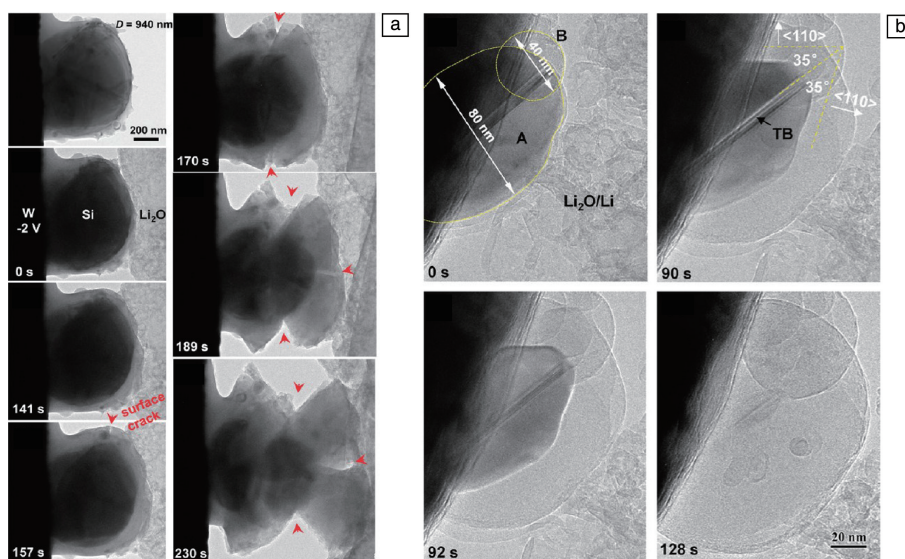


图 6 直径为 940 nm 的 Si 纳米颗粒的嵌锂过程(a), 小于临界尺寸的 Si 纳米颗粒的嵌锂过程(b)^[51]

Fig. 6 Electrochemical lithiation of the Si nanoparticle with the diameter of 940 nm (a), electrochemical lithiation of Si nanoparticles below the critical size (b)^[51]

3.2.3 锗基负极材料

尽管 Si 和 Ge 是同族元素, 但原位 TEM 检测结果表明 Ge 的锂化行为与 Si 的锂化行为明显不同。如上所述, Si 纳米线的体积膨胀具有很强的各向异性, 可形成哑铃状结构, 而 Ge 纳米线的体积膨胀则是各向同性的, 表现为不同方向上的锂化速率几乎相同^[52]。原始的 Ge 纳米线是直的(图 7a), 首次锂化过程中, Ge 纳米线沿轴向和径向同时发生膨胀(图 7a~7e), 导致 Ge 纳米线被拉长和变粗, 具有均匀的非晶态形态。图 7f~7h 为 Ge 纳米线在锂化前后的电子衍射谱, 证实了从单晶 Ge(图 7f)到 $\text{a-Li}_x\text{Ge}$ (图 7g)再到 $\text{c-Li}_{15}\text{Ge}_4$ (图 7h)的相转变过程。各向同性的锂化过程造成了电化学循环中 Ge 纳米颗粒的坚韧性。与首次锂化过程中 Si 纳米颗粒的尺寸效应不同的是, 尽管 Ge 纳米颗粒体积增大了约 260%, 但 Ge 纳米颗粒形态仍然保持稳定, 没有产生任何裂纹。单根 Ge 纳米

线在锂化过程中形成了明显的对称核壳结构, 里面的核为未反应的 Ge 纳米线, 外面的壳为锂化反应产生的 $\text{a-Li}_x\text{Ge}$ (图 7i)。如上所述, Ge 纳米线经历了几乎各向同性的锂化过程, 且没有裂纹和断裂产生^[53]。此外, 锂化的 Ge 纳米线在去锂化过程中出现了多孔结构, 而且这些孔在锂化和去锂化循环中具有一定的记忆效应, 即在相同的位置重复出现许多大小和形状相同的孔。该多孔结构在 Ge 纳米线锂化循环后非常稳定, 表明与 Si 负极相比, Ge 纳米线具有良好的结构稳定性, 进一步说明 Ge 纳米线在长寿命锂电池负极材料中极具应用潜力^[54, 55]。

3.3 转换反应型负极材料

Tarascon 团队^[56]首先报道了过渡金属氧化物(MO, M 代表 Co, Fe, Ni 或 Cu 等)纳米材料可以用作 LIBs 电极材料, 并证明了 MO 的电化学反应机理为 Li_2O 的形成和分解, 同时伴随金属纳米粒子的还原和氧化(范围 1 ± 5 nm)。

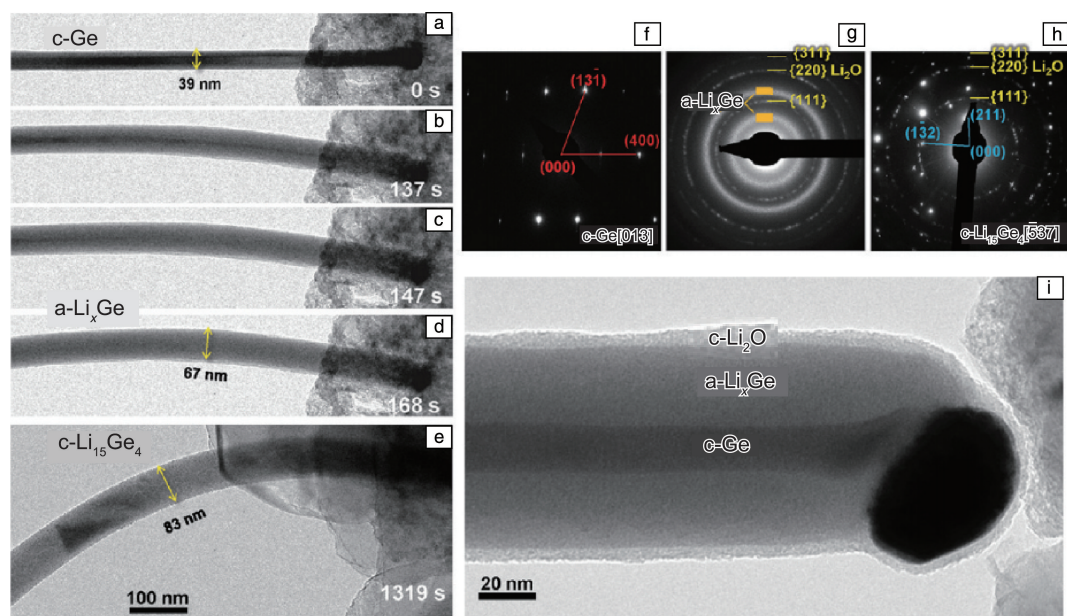


图 7 首次锂化过程中 Ge 纳米线的微观结构演变^[52]: (a~e) Ge 纳米线的形态演化, (f~h) 单晶 Ge 到 a-Li_xGe 到 c-Li₁₅Ge₄ 的相转变的电子衍射谱, (i) Ge 纳米线锂化过程中间状态的高倍 TEM 照片

Fig. 7 Microstructure evolution of the Ge nanowire during the first lithiation^[52]: (a~e) morphological evolution of a segment of the Ge nanowire, (f~h) electron diffraction patterns of the sequential phase transformation from c-Ge via a-Li_xGe to the fully lithiated single crystalline c-Li₁₅Ge₄ phases, (i) high-magnification TEM image of the intermediate state of Ge nanowire during lithiation

近年来,金属氧化物、硫化物和氟化物因其高比容量、低腐蚀性和低毒性等特点,越来越多地被用作 LIBs 的负极材料。虽然通过各种工艺设计,金属氧化物基负极的电化学性能得到了极大的提高^[57-59]。但仍存在较多缺点,例如:体积变化大,电压滞后大,首次库伦效率低,以及反应存在不可逆转的电化学过程(SEI 的形成和电极粉碎)^[60, 61],对金属氧化物的微观转化过程也仍未完全了解。总之,直接观察金属氧化物锂化和去锂化过程,研究它们的机理,对于更好地调节和提高它们的电化学性能具有重要意义^[62]。

3.3.1 铁的氧化物

氧化铁具有较高的理论比容量(Fe_2O_3 为 $1005 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; Fe_3O_4 为 $926 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^[63],是理想的 LIBs 负极材料。Su 等^[64]通过在 TEM 内部构建纳米微电池,观察了 Fe_2O_3 的动态电化学锂化行为和反应机理。结果表明:在首次完全锂化后,单晶 Fe_2O_3 纳米颗粒转变为多晶 $\text{Fe}/\text{Li}_2\text{O}$,大量的 Fe 纳米颗粒嵌入在 Li_2O 基质中,此外,在该反应过程中, Fe_2O_3 纳米粒子的体积膨胀率为 74.7%,且没有观察到裂纹或破裂的产生;然而,在首次完全去锂化后,反应产物为 FeO ,而不能转变到初始态的 Fe_2O_3 ,可见首次循环中的不可逆相转变导致了第一个循环后电极容量的快速衰减;在接下来的循环中,电化学反应是 Fe 纳米颗粒和 FeO 纳米颗粒之间的可逆相变,有利于提高

氧化铁电极的循环性能。

Fe_3O_4 因其高比容量、优良的倍率性能和循环性能而被广泛应用于 LIBs 负极材料。然而, Fe_3O_4 在首次循环中也承受着巨大的容量损失。研究者们通过原位 TEM 技术揭示了 Fe_3O_4 负极在充放电循环过程中的结构演化、反应机理以及其表面裂纹是如何产生和演化的^[65-67]。Su 等^[67]通过在 TEM 内构建纳米微电池,研究了碳包覆的 Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$) 纳米线的动态行为和电化学反应过程,捕获了单根 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 纳米线在锂化和去锂化过程中的电化学反应实时照片。并采用 EELS 测定了该纳米线中 Fe 元素在锂化和去锂化过程中的价态变化。TEM、电子衍射(ED)和 EELS 结果均表明, Fe_3O_4 纳米线在第一个循环中经历了不可逆的微观结构和相的变化:在锂化过程中, Fe_3O_4 转化为 Fe 纳米颗粒嵌入 Li_2O 基质中;但去锂化产物是 FeO 而不是 Fe_3O_4 ;在 Fe_3O_4 电极中后续的电化学反应是 Fe 和 FeO 纳米颗粒之间的可逆变化。Su 等只观察了 Fe_3O_4 的一步锂化过程,He 等^[66]在高空间分辨率下,对 Fe_3O_4 的电化学锂化过程进行了原位观察,并对其两步锂化过程进行了深入研究。 Fe_3O_4 在锂化过程中的动态相演化结果显示(图 8a), Fe_3O_4 的第一个锂化过程包括两个步骤:第一步是插层步骤, Li^+ 插入 Fe_3O_4 (红色区域)生成 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相(蓝色区域);这些蓝色区域将在第二步转化反应中进一步锂化,同时形成超细金属 Fe

纳米颗粒和无定形 Li_2O 的复合材料(绿色区域)。作为反应动力学的近似测量,3个相的投影区域与锂化时间的函数(图 8b)。 Li^+ 嵌入过程的迁移速率大约比随后转化反应的迁移速率快一个数量级(图 8c)。即使对于相同的负极材料 Fe_3O_4 ,在转换动力学方面也存在细微的差异。He 等在纳米尺寸的 Fe_3O_4 转化为 Fe 之前,检测到了中

间嵌入态 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$,而在 Su 等的研究中没有观察到这样的结果。动力学上的这种差异揭示了速率决定的动力学效应影响单个颗粒的反应途径,这表明原位 TEM 技术的深入研究对提高金属氧化物、硫化物和氟化物负极材料的电化学性能具有重要价值。

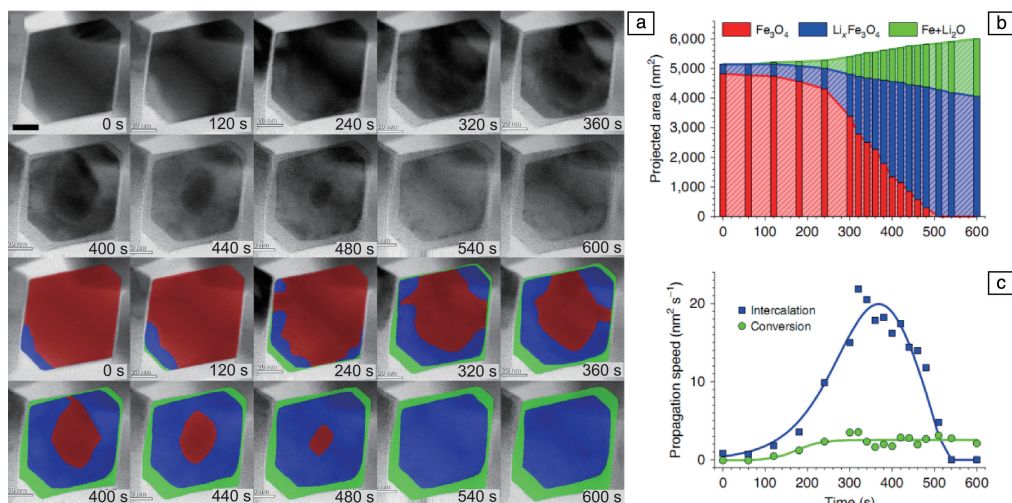


图 8 Fe_3O_4 在锂化过程中相衍变的时间分辨明场扫描透射电镜(BF-STEM)照片(标尺: 20 nm) (a), 3个阶段的投影面积随时间的变化(b), Li^+ 嵌入和转化的传播速度对时间的函数(c) [66]

Fig. 8 Time-resolved bright field-STEM (BF-STEM) images of phase evolution of Fe_3O_4 during lithiation (scale bar: 20 nm) (a), the projected areas of the three phases as a function of time (b), the propagation speed of intercalation and conversion as a function of time (c) [66]

3.3.2 钴的氧化物

尖晶石钴氧化物(Co_3O_4)由于具有较高的理论容量,在 LIBs 和 SIBs 研究中引起了研究者们广泛的兴趣[68]。然而,在电化学测试中,碱离子的嵌入/脱出过程导致了 Co_3O_4 电极材料严重的体积膨胀/收缩,使 Co_3O_4 电极容量衰减快,循环稳定性差。因此,需要进一步深入了解 Co_3O_4 的电化学过程和反应机理。Thackeray 等[69]报道了 Co_3O_4 的电化学锂化过程为 Li^+ 插入尖晶石 Co_3O_4 中形成 $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$,然后进一步将该化合物分解为由 Li_2O 和金属 Co 组成的纳米复合材料(hcp 结构)[69],然而, Thackeray 等并没有检测到该动态转变的过程。Su 等[67]通过原位 TEM 揭示了 Co_3O_4 负极在第一次锂化-去锂化过程中的不可逆结构演化,结果表明:在第一次锂化过程中, Co_3O_4 转变成许多嵌在 Li_2O 基质中的 Co 纳米颗粒;但是,去锂化后的产物是 CoO 而不是初始态的 Co_3O_4 ;随后的电化学锂化和去锂化过程是 CoO 和 Co 之间的可逆相变, Co_3O_4 和 Co 的不可逆相变是 Co_3O_4 负极首次循环库伦效率低的主要原因。Li 等[70]通过原位低角环形暗场像(LADDF)对不同倍率下 Co_3O_4 的两步锂化反应动力学进行了详细的研究, Co_3O_4 的锂化过程为:在低倍率下,

先是插层反应,接着发生转化反应,转化反应在插层反应完全结束后才开始(图 9a);而在高倍率下,插层反应被随后成核的转化反应所淹没(图 9b),插层反应和转化反应的速度都有所增加。首先,随着 Co_3O_4 表面 Li^+ 浓度增加,在其表面发生转化反应,形成 LiCo_3O_4 相,之后,随着其表面 Li^+ 浓度的进一步增加,在其表面发生转化反应。在低倍率的情况下,当转化反应发生时,插层反应成核已接近完成;而在高倍率下,转化反应成核较早,并与嵌入反应发生重叠。随后,转化区域扩大直到样品完全锂化。原位 TEM 和相转变模拟都捕捉到了从 Co_3O_4 到 Co 和 Li_2O 复合材料的两步反应。

3.3.3 铜的氧化物

CuO 作为 LIBs 负极材料具有高的理论比容量[71]。Wang 等[72]首次利用原位 TEM 技术研究了 CuO 的电化学转化机理。第 1 次完全锂化后, CuO 纳米线转化为 Cu 和 Li_2O ,其体积相应地膨胀为初始体积的 256%;然而,与初始 CuO 纳米线体积相比,第 1 次去锂化后, CuO 纳米线的体积膨胀为初始体积的 165%,同时还形成了 Cu_2O ,非初始态 CuO 。由于 Cu_2O (375 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 的理论容量低于 CuO (670 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 的理论容量,因此首次循环的 Cu_2O

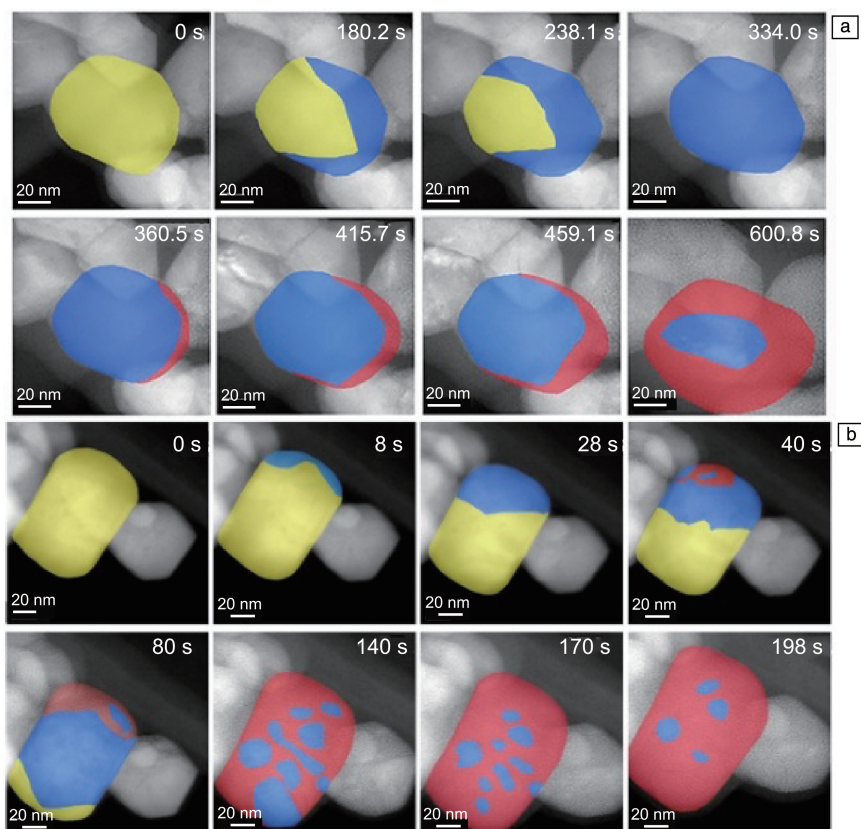


图 9 Co_3O_4 锂化过程的原位形貌表征^[70]: (a)低倍率下, (b)高倍率下

Fig. 9 *In situ* morphological evolution of Co_3O_4 during lithiation at a low rate (a) and a high rate (b)^[70]

不可逆相变导致 CuO 负极容量衰减。在第 2 次循环后为 Cu 和 Cu_2O 之间完全且可逆的电化学反应。Su 等^[73]通过原位 TEM 获得了 CuO 在不同阶段结构演化的详细信息, ED 和高分辨率透射电子显微 (HRTEM) 照片也证实了第 2 次循环后为 Cu 和 Cu_2O 之间的可逆电化学反应的相似结果, 同时观察到在首次循环后产物 Cu 纳米晶体产生了一定程度的团聚, 导致 CuO 电极首次库伦效率较低。而 Bai 等^[74]施加偏压启动电化学反应后, CuO 纳米线首先发生转化型锂化反应 ($\text{CuO} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Li}_2\text{O}$), 生成了尺寸分布集中在 2~5 nm 的超小单质 Cu 纳米颗粒, 这些离散的 Cu 纳米颗粒均匀分散于绝缘的 Li_2O 基体中, 形成了逾渗导电通道, 这是过渡金属氧化物发生转化型锂化反应的典型结果。继续施加偏压, 这些新鲜生成的超小 Cu 纳米颗粒还会进一步发生电化学锂化反应, 通过所谓的“固态反应非晶化”过程生成 a-CuLi_x 纳米非晶合金颗粒, 其反应方程式可表示为: $\text{Cu} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{a-CuLi}_x$ 。上述研究深入阐明了纳米尺寸效应在 Cu-Li 固态反应非晶化过程中所起的关键作用, 并确认 Cu 纳米颗粒发生非晶合金化反应的临界尺寸约为 6 nm。此外, 对于生成的 a-CuLi_x 纳米非晶合金而言, TEM 电子束辐照效应可以导致其发生“去合金化”, 表明 Cu-Li 非晶合金化现象具有一定程度的可逆性。

3.3.4 镍的氧化物

镍氧化物循环容量较高, 研究者对其转换反应储锂机理进行了深入研究, 对影响其储锂性能的原因做出了解析, 以期得到综合性能优异的 LIBs 负极材料^[75]。He 等^[76]利用原位 TEM 研究了 NiO 纳米片的锂化反应动力学, 对 NiO 近表面和内部区域的电化学反应模式进行了动态研究, 研究发现: 在近表面处, Ni^{2+} 转化为 Ni^0 较快, 然后该反应从表面向内部迁移的过程较缓慢, 内部该反应的发生则需要一定的“孵化时间”, 只有当锂化反应扩散到整个区域, 其内部的还原反应才能被检测到 (如图 10a); 另外, 内部区域 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ 的还原反应会伴随着锂化“指纹”的出现而加速 (图 10b)。因此 NiO 的锂化模式主要是两种 (图 10c): 一种为锂化以缓慢的速度向内核扩散, 另外一种为内部的锂化, 会伴随着锂化“指纹”的出现而加快内核扩散速度。完全锂化后的产物为未反应的 NiO 和反应完全的 Ni 纳米颗粒共同分散在 Li_2O 基质中。

3.3.5 金属硫(氟)化物

类似于金属氧化物, 金属硫(氟)化物也具有较高的理论比容量^[77]。Wang 等^[78]利用原位 TEM 并结合原位 ED 和 EELS 研究了 FeF_2 的电化学锂化行为和反应机理, 结果表明: 锂化反应首先发生在 FeF_2 表面, 然后向其内部

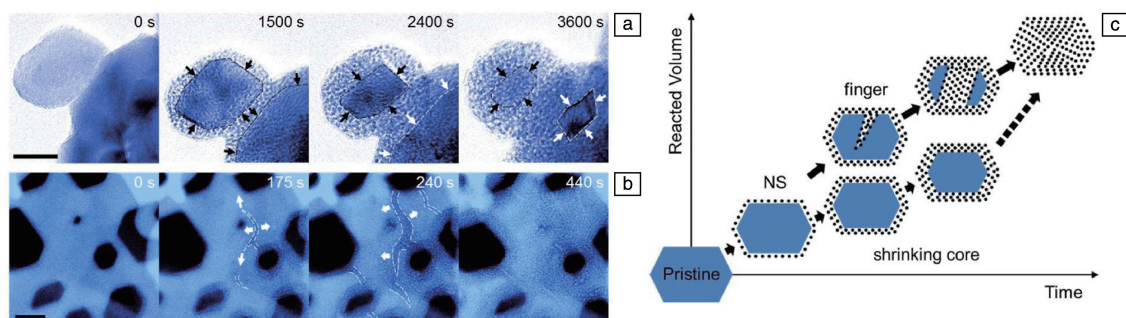


图 10 NiO 纳米片从外向内锂化过程(a), 沿“指纹”锂化过程(b); 两种锂化模式的模拟图(c)^[76]

Fig. 10 Structural evolution during *in situ* lithiation of NiO nanosheets: (a) shrinking-core mode, (b) finger mode; Schematic cartoon of heterogeneous pathways (c)^[76]

进行, 锂化完全后其产物为 Fe 纳米晶体分散在无定型的 LiF 基底中。Su 等^[79]利用原位 TEM 研究了负载在石墨烯表面的 CoS₂ 的电化学行为, 实时动态观察了石墨烯对 CoS₂ 锂化过程中产生的体积膨胀的抑制作用, 研究发现: 无石墨烯存在时, CoS₂ 纳米颗粒的尺寸膨胀达 47.1%, 且颗粒出现明显的裂纹; 有石墨烯存在时, CoS₂ 纳米颗粒的尺寸膨胀仅为 28.6%, 且颗粒形貌保持完整。在此基础上, 他们还利用 ED 和 HRTEM 证实了 CoS₂ 和 Co 之间的电化学反应是可逆的。Su 等^[80]还利用原位 TEM 研究了填充在碳纳米管内部的 Co₉S₈ 的电化学行为, 结果表明, 因碳纳米管结构的不同, 其内部填充的 Co₉S₈ 的电化学行为截然不同: 对于端口封闭的碳纳米管, 其内部填充的 Co₉S₈ 锂化时, 主要以径向膨胀为主, 其轴向的体积膨胀受到端部碳纳米管的限制, 其体积膨胀为 83.2%; 而对于端口开口的碳纳米管, 其内部填充的 Co₉S₈ 锂化时以轴向膨胀为主, 主要是由于其轴向不再有碳纳米管的限制而变得自由, 因此以轴向膨胀为主, 其体积膨胀达 94.2%。碳纳米管内部填充的 Co₉S₈ 的电化学反应机制为 Co₉S₈ 和 Co 之间可逆的相转变。

4 其他新型电池的原位 TEM 研究

在全球能源结构调整以应对能源与环境危机的大背景下, 电动车动力电源、大规模储能等新兴应用场景对 LIBs 的能量密度和安全性提出了更高的要求, 当前的 LIBs 的能量密度、安全性及循环寿命仍需提升。由于金属 Li 的电极电势最负 ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3.04 \text{ V}$), 其理论比容量高达 $3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 是石墨负极理论比容量的 10 倍, 因此, 金属 Li 是非常有前景的电极材料^[81-83]。至此, 锂金属电池又一次成为了研究热点。将 Li 金属作为负极材料组装成的 Li-S^[84] 和 Li-O₂^[85] 等储能体系, 其理论能量密度为现有 LIBs 的数倍, 可以极大地满足未来储能领域的需求和发展。

4.1 锂硫电池

Li-S 是采用硫(S)或含 S 化合物作为正极, 锂或储锂

材料作为负极, 醚类的液态电解液作为电解质, 以 S=S 的断裂/聚合来实现电能与化学能相互转换的二次电池^[86]。Li-S 具有较高的理论比容量 ($1672 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和理论能量密度 ($2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), 并且单质 S 具有储量丰富、价格便宜及对环境友好等优点, 被认为是极具发展前景的下一代储能系统^[87]。自 20 世纪 80 年代开始, 科研工作者针对 Li-S 的工作原理进行了大量系统的研究, 结果表明, 其反应机理与传统 LIBs 的“脱嵌”机理不同, 而是电化学机理。其中阻碍 Li-S 大规模应用的最大挑战是多硫化物在电解液中的溶解带来的“穿梭效应”以及金属 Li 负极的 SEI 膜不稳定和锂枝晶生长等导致的严重安全问题^[88]。因此, 利用原位 TEM 研究 Li-S 的电化学反应过程对优化 Li-S 性能具有重要的指导作用^[89]。

Xu 等^[90]利用原位 TEM 研究了 Li-S 放电过程中 S 的相转变。对 Li-S 的原位 TEM 实验平台组装和 LIB 的类似, 以 S 颗粒为工作电极, Li 为对电极, 新生成的 Li₂O 为固态电解质(图 11a)。在放电过程中, Li 和 S 在 S 颗粒的表面发生反应, 生成衬度区别较大的新层(图 11b), 通过选区电子衍射 (SAED) 花样可证明此新层为绝缘的 Li₂S (图 11c), 该绝缘的 Li₂S 阻碍了 Li⁺ 进一步与内部的 S 发生反应, 使 S 不能充分得到利用, 导致该 Li-S 出现明显的容量衰减。

Huang 等^[91]进一步研究了 Li₂S/S₈ 界面的导电性能, 并将 S 填充进碳纳米管内部 (S@CNT), 促进了电化学界面的修改/工程, 提高了电池性能。碳纳米管保护层的应用也为利用 TEM 研究电子灵敏材料 S 提供了一种有效的保障(图 12)。他们的研究表明, S 在放电的过程中产生了 Li₂S, 而 Li₂S 在锂化的过程中经历了由非晶体到晶体的转变, 使得室温下锂化反应很难继续与内部的 S 反应, 但是在高温下 (300 °C) 内部的 S 可以继续发生锂化反应, 生成 Li₂S。在充电过程中, 室温下 Li₂S 很难转变为 S, 而在 150 °C 下, Li₂S 的转变是可逆的, 可以反应回到初始的 S。这是因为在较高的温度下, Li⁺ 的扩散更容易,

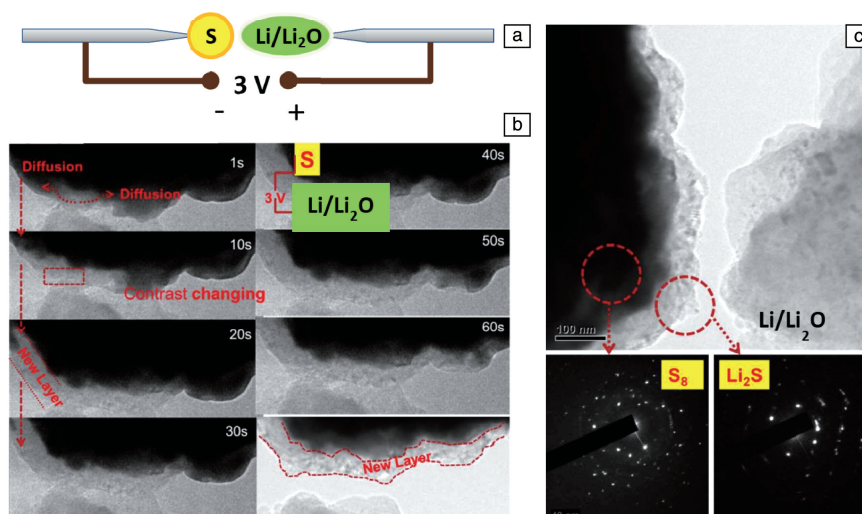


图 11 Li-S 原位 TEM 试验平台构建示意图(a), Li-S 放电过程的原位 TEM 照片(b), S 和新生层的选区电子衍射(SAED)花样(c)^[90]

Fig. 11 Schematic diagram of *in-situ* TEM setup for the Li-S cell (a), TEM images of the Li-S cell during discharge (b), selected area electron diffraction(SAED) patterns of the sulfur area and the new layer (c)^[90]

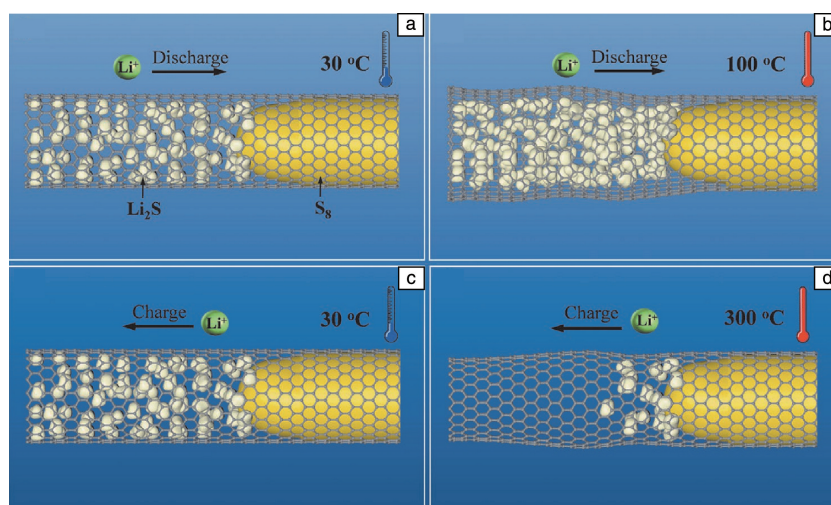


图 12 S@CNT 电极锂化/去锂化反应机理示意图^[91]: (a) 30 °C 的锂化, (b) 100 °C 的锂化, (c) 30 °C 的去锂化, (d) 300 °C 的去锂化

Fig. 12 Reaction mechanism diagram of the lithiation/delithiation of S@CNT cathode^[91]: (a) lithiation at 30 °C, (b) lithiation at 100 °C, (c) delithiation at 30 °C, (d) delithiation at 300 °C

而电子的传导下降, 因此, 高温下 Li^+ 传导增强导致 Li_2S 的分解更容易。显然, 是电场和加热的协同作用导致了 Li_2S 的分解。该工作证明了温度是影响 Li_2S 性能和固态 Li-S 性能的一个关键因素。Kim 等^[92] 也利用原位 TEM 研究了 S 填充在碳纳米管内部的放电过程, S 在放电后其产物为 Li_2S , 且没有观察到中间多硫化物 Li_2S_2 和 Li_2S_4 等的生成。

多硫化物易溶于电解液, 其在电池充放电过程中的穿梭效应会导致电池性能衰减。Xu 等^[93] 利用液体原位 TEM 详细研究了 Li-S 中的液-固反应过程(图 13a), 揭示了多硫化物基质材料的表面性质对多硫化锂的生长机理有重要影响。结果表明, 多硫化物极性基质材料诱导了

多硫化锂的瞬时成核, 接着通过多硫化锂扩散控制反应的生长动力学和多硫化锂结晶到非晶态的相变。由此可得出结论, 极性基质材料能更好地固定多硫化锂, 而多硫化锂在非极性基质材料中的扩散很明显, 即非极性基质材料不能固定多硫化锂, 导致电池性能衰减。基于以上发现, Xu 等^[93] 设计了空心 TiO_2 -TiN/C 异质结构, 其中极性的 TiO_2 -TiN 为内壁, 非极性的 C 为外壳, 该极性(内)/非极性(外)的双层结构设计可以有效抑制多硫化物扩散(图 13b 和 13c), 使该结构电池具有优异的电化学性能: 在电解液中, S 浓度为 $6.8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 400 次充放电循环后, 该电池容量保持在 $4.3 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$, 可与最先进的 Li-S 容量相媲美。韩国 Yuk 课题组^[94] 利用液态电池原

位 TEM 研究了离子液体电解液对多硫化锂生成的影响 (图 13d 和 13e)。研究表明离子液体的加入降低了多硫化锂的传输,抑制了多硫化锂的穿梭效应,提高了电池的循环稳定性和库伦效率。Hwa 等^[95]利用原位 TEM 研究了一种新型硫电极的电化学反应机理,该硫电极的电极材料为溴化十六烷基三甲基铵修饰的硫-氧化石墨烯-碳纳米管(S-GO-CTA-CNT)复合材料。在离子电解液中测试该复合材料 S 电极(电解液中 S 质量分数为 64%,电极

上 S 载量为 $2.3 \sim 11.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)的电化学性能:在 0.1C 时,该电极初始比容量达到了 $1200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。进一步通过原位 TEM 观察到在 S-GO-CTA-CNT 纳米复合材料与液态电解液的界面形成了一层均匀的硫化锂层,且没有形成大的聚集体。说明此复合材料 S 电极中 S 所处的环境增强了 S 的电化学反应。此外,通过原位 TEM 也观察到了 S 电极有微小的体积变化,以上结果表明此新型纳米复合材料有助于在锂化过程中保持 S 电极的结构完整性。

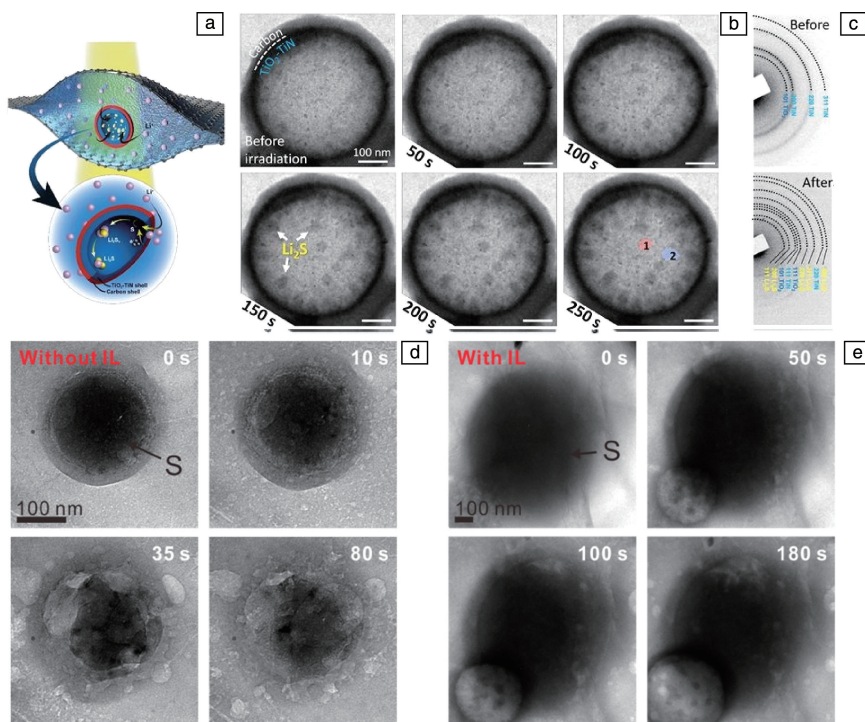


图 13 Li-S 的原位观察示意图(a)^[93], C/TiO₂-TiN/S 粒子锂化过程的 TEM 照片(b)^[93], 锂化前后 C/TiO₂-TiN/S 颗粒的 SAED 花样(c)^[93], 无离子液体(d)和有离子液体(e)时 S 的转变过程^[94]

Fig. 13 Schematic illustration of *in-situ* observation of Li-S (a)^[93], time-sequential TEM images of C/TiO₂-TiN/S particle during lithiation (b)^[93], SAED patterns of C/TiO₂-TiN/S particle before and after lithiation (c)^[93], phase transformation of S without ionic liquid (d) and with ionic liquid (e)^[94]

Tan 等^[4]以 Li₂S@ 石墨烯为工作电极, Li 为对电极, Li₂O 为固态电解质, 利用原位 TEM 研究了充放电循环中 Li₂S@ 石墨烯胶囊的结构和形貌的变化(图 14a)。首次去锂化后, Li₂S@ 石墨烯胶囊的直径由初始的 430 nm 缩小到 395 nm (体积缩小了约 20%); 首次锂化后, Li₂S@ 石墨烯胶囊的直径再次膨胀到 405 nm; 随后的循环中, Li₂S@ 石墨烯胶囊的直径在 390 和 405 nm 之间变化(体积变化约 10%), 且可以看出 Li₂S@ 石墨烯电极没有出现明显的裂纹和破裂。该原位 TEM 的结果证实了电极优异的结构稳定性是 Li-S 取得良好循环性能的关键因素。

上述结果表明:通过原位 TEM 研究可以了解 Li-S 在充放电过程中 S 的形貌和结构的变化, 以及多硫化物的

穿梭效应等关键问题, 对优化 Li-S 电极材料的设计具有重要的指导意义。

4.2 锂-空气电池

Li-O₂作为一种新型的电化学储能装置, 理论上拥有超高的能量密度($11\ 400 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[96]。Li-O₂的阴极反应物为氧气, 可以从空气中直接获得, 并不需要储存于电池内部, 这样不仅能够有效降低电池的整体质量, 使得电池的质量能量密度提高, 而且可使电池的成本得到降低。基于以上优点, 使得 Li-O₂被认为是一种高效清洁的电化学能源储存装置, 并在近几年得到了广泛的关注。然而, 这类电池仍然存在许多关键问题有待解决, 如低容量、低循环寿命和低往返效率等, 使得这类电池的实

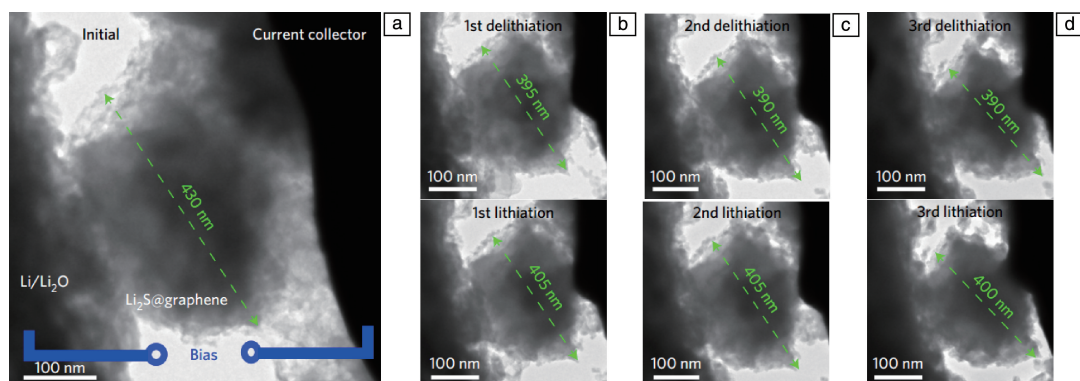


图 14 偏压为 3 V 时, 在充放电循环中对 Li_2S @石墨烯胶囊的原位 TEM 观察^[4]: (a) Li_2S @石墨烯胶囊的初始 TEM 照片, (b~d) 前 3 次循环中 Li_2S @石墨烯胶囊的 TEM 照片

Fig. 14 *In situ* TEM observation of a Li_2S @graphene capsule under repetitive (de)-lithiation cycling with an operating potential of 3 V^[4]; TEM images of Li_2S @graphene capsule at the initial state (a) and the first three cycles (b~d)

际应用十分缓慢^[97, 98]。因此, 利用原位 TEM 研究充放电过程中 Li_2O_2 的形貌和动力学的变化显得尤为重要。

Zhong 等^[99]以 Li_2O_2 负载的 MWCNTs 作为正极, 去锂化的 Si 纳米线作为负极, LiAlSiO_2 作为固态电解质 (图 15a), 首次在 TEM 中实时观察了 Li_2O_2 的分解过程。观察结果表明, Li_2O_2 的氧化 ($\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$) 首先择优发生在 Li_2O_2 和 MWCNTs 的界面处 (图 15b~15g),

然后 Li^+ 通过固态电解质迁移到去锂化的 Si 纳米线上, 而电子沿 MWCNTs 传输。 Li_2O_2 这种发生在 Li_2O_2 /MWCNTs 界面处的优先氧化, 而不是在 Li_2O_2 /固态电解质界面处的氧化, 说明 Li_2O_2 的电化学氧化是电子传输限制的, 而不是 Li^+ 传输限制的。Kushima 等^[100]通过原位液体 TEM 表征也得出了同样的结果。

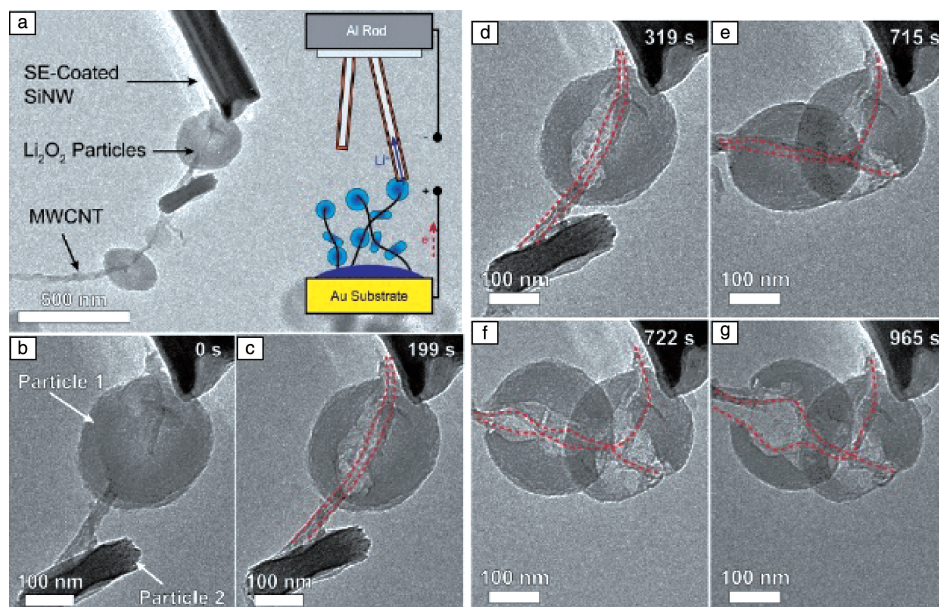


图 15 Li_2O_2 的氧化过程^[99]: (a) Li_2O_2 的原位 TEM 构建示意图, (b~g) Li_2O_2 的氧化过程

Fig. 15 Oxidation of Li_2O_2 particles^[99]: (a) schematic illustration of the *in situ* TEM for Li_2O_2 , (b~g) oxidation of Li_2O_2 particle

Luo 等^[101]利用载有纳米 RuO_2 催化剂的 CNT 作为正极, 金属 Li 作为负极, 金属 Li 表层的 Li_2O 作为固体电解质, 电池结构示意图如图 16a 所示。将金属 Li 与 RuO_2 @CNT 组装成纳米电池, 利用环境 TEM 在氧气环境中

原位研究了全固态 $\text{Li}-\text{O}_2$ 在充放电过程中微观结构的变化, 并对其反应机理进行了研究。研究发现: 在放电过程中, Li^+ 通过电解质扩散到 CNT 表面, 在 CNT 表面发生氧化还原反应并生成最初产物 LiO_2 , LiO_2 很快会发生歧化反应

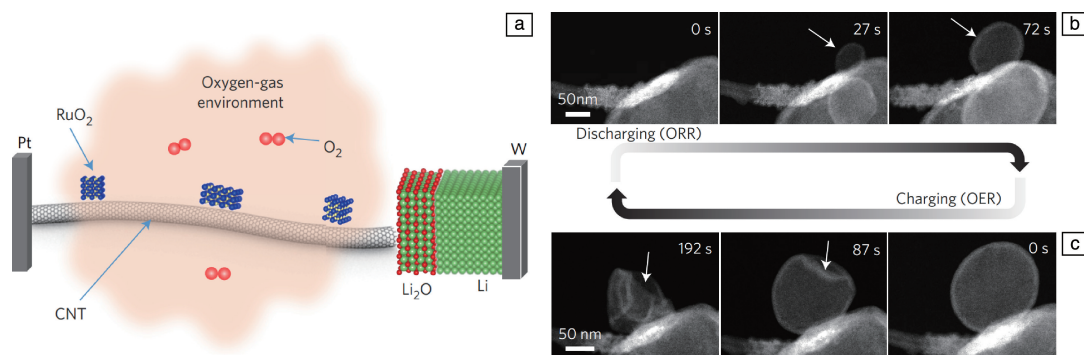


图 16 Li-O_2 结构原位 TEM 研究示意图(a), Li-O_2 放电过程的形貌变化照片(b), Li-O_2 充电过程的形貌变化照片(c)^[101]

Fig. 16 Schematic that illustrates the configuration of the Li-O_2 in an environmental TEM chamber (a), the time resolved HAADF TEM images depict the morphological evolution of the discharging product (b), the images illustrate the morphological evolution on charging (c)^[101]

生成 Li_2O_2 和 O_2 , 释放的 O_2 被封锁在了颗粒的内部, 从而导致 Li_2O_2 颗粒成为中空结构(图 16b); 在充电的过程中, Li_2O_2 首先会失去一个 Li^+ 和一个电子, 形成 LiO_2 , 随后 LiO_2 发生分解, 生成 Li_2O_2 和 O_2 , 之后 Li_2O_2 再次失去 Li^+ 和电子, 如此循环直到所有的 Li_2O_2 消耗完毕(图 16c)。此工作揭示了 Li-O_2 的充放电反应途径, 为我们理解 Li-O_2 的反应过程和机理作出了重要的贡献, 对 Li-O_2 的电极设计具有重要的参考意义。

Li-O_2 虽具有高的理论能量密度 ($3450 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), 但也存在许多问题, 如放电产物对空气电极的过早钝化等。对此, 研究者利用氧化还原介质可在液相中产生稳定且可溶的中间体络合物这一原理, 抑制放电产物 Li_2O_2 在电极表面形成绝缘 Li_2O_2 膜。Kang 等^[102] 利用液体样品

杆, 以三乙二醇二甲醚(TEGDME)为电解液, 利用原位液态 TEM 实时监测 Li-O_2 的放电过程(图 17a)。研究发现, 在氧化还原介质(2,5-二叔丁基-1,4-苯醌)的辅助下, 该电池反应副产物 Li_2O_2 在电解液中逐渐生长。此外, 通过对该副产物剖面的定量分析, 发现 Li_2O_2 的生长可分为两个步骤: 前期以横向为主、垂直于 $\langle 001 \rangle$ 方向生长为盘状结构; 随后沿着纵向 $\langle 001 \rangle$ 方向生长, 由盘状转变为环状结构(图 17b)。

对 Li-O_2 反应过程的原位 TEM 表征、反应机理的理解可进一步优化电池设计、电解质选择和电极材料设计, 以确保提高电池能量密度和可逆循环性。因此, 液态电池的原位 TEM 观察可作为一个合适的契机, 为解决这些问题提供条件。

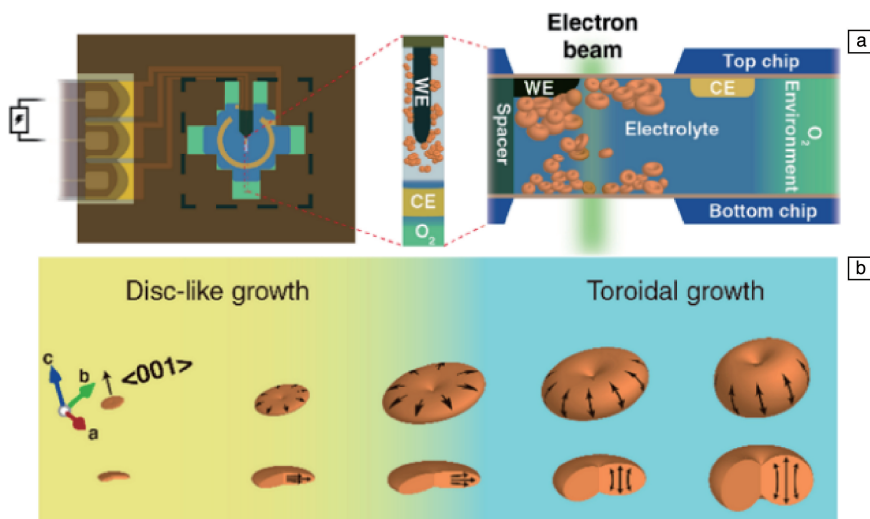


图 17 液体样品杆 Li-O_2 构建示意图(a), Li_2O_2 的两步生成过程示意图(b)^[102]

Fig. 17 Graphical illustration of Li-O_2 in the liquid TEM holder (a), proposed two-step mechanism of solution-mediated Li_2O_2 growth processes from the discharge of Li-O_2 (b)^[102]

5 结 语

综上,我们总结了原位 TEM 技术在可充电电池(LIBs、Li-S 和 Li-O₂)中的科学发现。原位 TEM 在表征电池电化学反应方面具有显著的优势,如:具有原子尺度的高空间分辨率;可实时动态观察整个反应过程,并获得该过程中反应物及产物完整的形貌、结构信息;与其他原位技术相比,能够在亚纳米尺度上对电化学过程进行直接的可视化和光谱分析。此外,原位 TEM 还可以与高角环形暗场像(HAADF)、LADDF、X 射线能谱(EDS)和 EELS 等技术联用,为研究人员提供材料纳米尺度甚至原子尺度的结构和化学信息,有望进一步提供电化学储能器件在工作过程中更详实的动态演化信息。原位 TEM 在电化学储能领域未来的一些研究方向包括:①在纳米尺度上进行电化学过程的定量研究;②配合更多的表征技术和操作工具以给出更全面的样品和器件信息;③开发非平衡环境下电池研究的新方法;④进一步提高原位 TEM 图像分辨率;⑤使用特定能量范围的能量过滤透射电子显微镜(EFTEM)提供大样本区域的相和元素(Li)分布图;⑥结合冷冻电镜研究 Li 枝晶及 SEI 膜的形成过程与机理;⑦对 LIBs 之外的新电池开展原位研究。

将纳米微电池搭建在 TEM 中,获取电池工作过程中材料的微观形貌和结构信息,对于理解电池工作过程中各种动态反应的本质以及设计并制备性能优异的电极材料具有重要的意义。未来需要来自电化学家、显微镜学家和纳米制造科学家多维度和跨学科的努力来解决当前电池领域的挑战,并为该领域的新发现铺平道路。

参考文献 References

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] CHEN J. *Materials*[J], 2013, 6(1): 156-183.
- [3] JIN T, HAN Q, JIAO L. *Advanced Materials*[J], 2020, 32(3): 1806304.
- [4] TAN G, XU R, XING Z, *et al.* *Nature Energy*[J], 2017, 2(7): 17090.
- [5] ZHAO C, LIANG J, SUN Q, *et al.* *Small Methods*[J], 2019, 3(2): 1800437.
- [6] ZHONG Y, YANG M, ZHOU X, *et al.* *Materials Horizons*[J], 2015, 2(6): 553-566.
- [7] YUAN Y, AMINE K, LU J, *et al.* *Nature Communications*[J], 2017, 8(1): 1-14.
- [8] STRELCOV E, COTHREN J, LEONARD D N, *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7(7): 3022-3027.
- [9] CHEN J, THAPA A K, BERFIELD T A. *Journal of Power Sources* [J], 2014, 271: 406-413.
- [10] LANZ P, VILLEVIEILLE C, NOV K P. *Electrochimica Acta* [J], 2014, 130: 206-212.
- [11] ZINTH V, VON L C, HOFMANN M, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2014, 271: 152-159.
- [12] BAYLEY P M, TREASE N M, GREY C P. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(6): 1955-1961.
- [13] HARKS P P, MULDER F M, NOTTEN P P. *Journal of Power Sources* [J], 2015, 288: 92-105.
- [14] GU L, XIAO D, HU Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(13): 2134-2149.
- [15] DELMAS C, MACCARIO M, CROGUENNEC L, *et al.* *Nature Materials*[J], 2008, 7(8): 665-671.
- [16] LU X, GU L, HU Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2015, 137(4): 1581-1586.
- [17] LU X, ZHAO L, HE X, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24(24): 3233-3238.
- [18] LIU X, GU L. *Small Methods*[J], 2018, 2(8): 1800006.
- [19] XU T, SUN L. *Small*[J], 2015, 11(27): 3247-3262.
- [20] LI X, XIAO D, ZHENG H, *et al.* *Nano Energy*[J], 2016, 20: 194-201.
- [21] HUANG J Y, ZHONG L, WANG C, *et al.* *Science*[J], 2010, 330(6010): 1515-1520.
- [22] GU M, PARENT L R, MEHDI B L, *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(12): 6106-6112.
- [23] LIU XH, LIU Y, KUSHIMA A, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2012, 2(7): 722-741.
- [24] ZENG Z, LIANG W, LIAO H, *et al.* *Nano Letters*[J], 2014, 14(4): 1745-1750.
- [25] MEHDI B L, QIAN J, NASYBULIN E, *et al.* *Nano Letters*[J], 2015, 15(3): 2168-2173.
- [26] LEENHEER A J, JUNGJOHANN K L, ZAVADIL K R, *et al.* *ACS Nano*[J], 2016, 10(6): 5670-5678.
- [27] HOLTZ M E, YU Y, GUNCELER D, *et al.* *Nano Letters*[J], 2014, 14(3): 1453-1459.
- [28] ISLAM M M, BREDOW T, MINOT C. *Journal of Physical Chemistry B* [J], 2006, 110(19): 9413-9420.
- [29] GONG Y, ZHANG J, JIANG L, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139(12): 4274-4277.
- [30] WANG Z, SANTHANAGOPALAN D, ZHANG W, *et al.* *Nano Letters* [J], 2016, 16(6): 3760-3767.
- [31] DENG Y, WAN L, XIE Y, *et al.* *RSC Advance*[J], 2014, 4(45): 23914-23915.
- [32] ZHAO Y, LI X, YAN B, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 274: 869-884.
- [33] LUO B, ZHI L. *Energy and Environmental Science*[J], 2015, 8(2): 456-477.
- [34] GAO Q, GU M, NIE A, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2014, 26(4): 1660-1669.
- [35] KIM S J, NOH S Y, KARGAR A, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2014, 50(69): 9932-9935.
- [36] XU G, YANG L, WEI X, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015,

- 295: 305–313.
- [37] WU Y, RAHM E, HOLZE R. *Journal of Power Sources* [J], 2003, 114: 228–236.
- [38] YOSHINO A. *Angewandte Chemie* [J], 2012, 51(24): 5798–5800.
- [39] LIU Y, ZHENG H, LIU X H, *et al.* *ACS Nano* [J], 2011, 5(9): 7245–7253.
- [40] MASARAPU C, SUBRAMANIAN V, ZHU H, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2009, 19(7): 1008–1014.
- [41] LIU X H, WANG J, LIU Y, *et al.* *Carbon* [J], 2012, 50(10): 3836–3844.
- [42] KÜHNE M, BÖRRNERT F, FECHER S, *et al.* *Nature* [J], 2018, 564(7735): 234–239.
- [43] ZAMFIR M R, NGUYEN H T, MOYEN E, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2013, 1(34): 9566–9586.
- [44] GU M, HE Y, ZHENG J, *et al.* *Nano Energy* [J], 2015, 17: 366–383.
- [45] ZHANG L, LIU X H, LIU Y, *et al.* *ACS Nano* [J], 2011, 5(6): 4800–4809.
- [46] SZCZECZ J R, JIN S. *Energy and Environmental Science* [J], 2011, 4(1): 56–72.
- [47] CUI L, HU L, CHOI J W, *et al.* *ACS Nano* [J], 2010, 4(7): 3671–3678.
- [48] LIU X H, WANG J, HUANG S, *et al.* *Nature Nanotechnology* [J], 2012, 7(11): 749–756.
- [49] LIU X H, ZHENG H, ZHONG L, *et al.* *Nano Letters* [J], 2011, 11(8): 3312–3318.
- [50] YUK J M, SEO H K, CHOI J W, *et al.* *ACS Nano* [J], 2014, 8(7): 7478–7485.
- [51] LIU X H, ZHONG L, HUANG S, *et al.* *ACS Nano* [J], 2012, 6(2): 1522–1531.
- [52] TANG W, LIU Y, PENG C, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2015, 137(7): 2600–2607.
- [53] LIANG W, YANG H, FAN F, *et al.* *ACS Nano* [J], 2013, 7(4): 3427–3433.
- [54] LIU S, FENG J, BIAN X, *et al.* *Nano Energy* [J], 2015, 13: 651–657.
- [55] LEE Y, KIM D, KIM S, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2016, 8(11): 7022–7029.
- [56] POIZOT P, LARUELLE S, GRUGEON S, *et al.* *Nature* [J], 2000, 407(6803): 496–499.
- [57] REDDY M V, RAO G V S, CHOWDARI B V R. *Chemical Reviews* [J], 2013, 113(7): 5364–5457.
- [58] CHEN Y, YU L, LOU X W D. *Angewandte Chemie* [J], 2016, 55(20): 5990–5993.
- [59] YU L, YANG J F, LOU X W D. *Angewandte Chemie* [J], 2016, 55(43): 13422–13426.
- [60] ZHANG G, WU H B, HOSTER H E, *et al.* *Energy and Environmental Science* [J], 2014, 7(1): 302–305.
- [61] MA F, HU H, WU H B, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2015, 27(27): 4097–4101.
- [62] CABANA J, MONCONDUIT L, LARCHER D, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2010, 22(35): E170–E192.
- [63] XU S, HESSEL C M, REN H, *et al.* *Energy and Environmental Science* [J], 2014, 7(2): 632–637.
- [64] SU Q, XIE D, ZHANG J, *et al.* *ACS Nano* [J], 2013, 7(10): 9115–9121.
- [65] HWANG S, MENG Q, CHEN P, *et al.* *Angewandte Chemie* [J], 2017, 56(27): 7813–7816.
- [66] HE K, ZHANG S, LI J, *et al.* *Nature Communications* [J], 2016, 7(9): 11441.
- [67] SU Q, WANG S, XIAO Y, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2017, 121(6): 3303.
- [68] CHEN D, PENG L, YUAN Y, *et al.* *Nano Letters* [J], 2017, 17(6): 3296–3303.
- [69] THACKERAY M M, BAKER S D, ADENDORFF K T, *et al.* *Solid State Ionics* [J], 1985, 17(2): 175–181.
- [70] LI J, HE K, MENG Q, *et al.* *ACS Nano* [J], 2016, 10(10): 9577–9585.
- [71] SAHAY R, KUMAR P S, ARAVINDAN V, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2012, 116(34): 18087–18092.
- [72] WANG X, TANG D, LI H, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2012, 48(40): 4812–4814.
- [73] SU Q, YAO L, ZHANG J, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(41): 23062–23068.
- [74] SUN M, WEI J, XU Z, *et al.* *Science Bulletin* [J], 2018, 63(18): 1208–1214.
- [75] HU Y, LIU Z, NAM K, *et al.* *Nature Materials* [J], 2013, 12(12): 1130–1136.
- [76] HE K, XIN H L, ZHAO K, *et al.* *Nano Letters* [J], 2015, 15(2): 1437–1444.
- [77] MA Y, MA Y, BRESSER D, *et al.* *ACS Nano* [J], 2018, 12(7): 7220–7231.
- [78] WANG F, YU H, CHEN M, *et al.* *Nature Communications* [J], 2012, 3(1): 1201.
- [79] SU Q, XIE J, ZHANG J, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6(4): 3016–3022.
- [80] SU Q, DU G, ZHANG J, *et al.* *ACS Nano* [J], 2013, 7(12): 11379–11387.
- [81] CHEN X, CHEN X, HOU T, *et al.* *Science Advances* [J], 2019, 5(2): eaau7728.
- [82] ZHANG H, LIAO X, GUAN Y, *et al.* *Nature Communications* [J], 2018, 9(1): 3729.
- [83] CHEN Y, WANG Z, LI X, *et al.* *Nature* [J], 2020, 578(7794): 251–255.
- [84] CHEN W, LI B, ZHAO C, *et al.* *Angewandte Chemie* [J], 2019, 59(27): 10732–10745.
- [85] YANG T, JIA P, LIU Q, *et al.* *Angewandte Chemie* [J], 2018, 57(39): 12750–12753.
- [86] YANG X, GAO X, SUN Q, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2019, 31(25): 1901220.
- [87] DU Z, CHEN X, HU W, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2019, 141(9): 3977–3985.
- [88] CHA E, PATEL M D, PARK J, *et al.* *Nature Nanotechnology* [J], 2018, 13(4): 337–344.

- [89] LI M, AMIRZADEH Z, DE M R, *et al.* *Small Methods*[J], 2018, 2(11): 1800133.
- [90] XU R, BELHAROUAK I, ZHANG X, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(24): 21938–21945.
- [91] WANG Z, TANG Y, ZHANG L, *et al.* *Small* [J], 2020, 16(28): 2001899.
- [92] KIM H, LEE J T, MAGASINSKI A, *et al.* *Advanced Energy Materials* [J], 2015, 5(24): 1501306.
- [93] XU Z, KIM S J, CHANG D, *et al.* *Energy and Environmental Science* [J], 2019, 12(10): 3144–3155.
- [94] SEO H K, HWA Y, CHANG J H, *et al.* *Nano Letters*[J], 2020, 20(3): 2080–2086.
- [95] HWA Y, SEO H K, YUK J M, *et al.* *Nano Letters*[J], 2017, 17(11): 7086–7094.
- [96] PENG Z, FREUNBERGER S A, CHEN Y, *et al.* *Science*[J], 2012, 337(6094): 563–566.
- [97] CHEN Y, FREUNBERGER S A, PENG Z, *et al.* *Nature Chemistry* [J], 2013, 5(6): 489–494.
- [98] THOTIYL M M O, FREUNBERGER S A, PENG Z, *et al.* *Nature Materials*[J], 2013, 12(11): 1050–1056.
- [99] ZHONG L, MITCHELL R R, LIU Y, *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(5): 2209–2214.
- [100] KUSHIMA A, KOIDO T, FUJIWARA Y, *et al.* *Nano Letters* [J], 2015, 15(12): 8260–8265.
- [101] LUO L, LIU B, SONG S, *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2017, 12(6): 535–539.
- [102] LEE D, PARK H, KO Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2019, 141(20): 8047–8052.

(编辑 费蒙飞)