锂电池电极过程的原位电化学原子力显微镜研究进展

万静^{1,2}, 沈珍珍^{1,2}, 文锐^{1,2*}, 万立骏^{1,2}

1. 中国科学院化学研究所分子纳米结构与纳米技术重点实验室, 中国科学院分子科学科教融合卓越中心, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: ruiwen@iccas.ac.cn

收稿日期: 2020-09-30; 接受日期: 2020-12-14; 网络版发表日期: 2020-12-30

科技部国家重点研发计划(编号: 2016YFA0202500、2016YFB0100100)和国家自然科学基金委优秀青年科学基金(编号: 21722508)资助项目

摘要 随着人类对能源的使用与存储需求不断增加, 高能量密度和高安全性能的二次锂电池体系正在被不断地开发与完善. 深入理解充放电过程中锂电池内部电极/电解质界面的电化学过程以及微观反应机理, 有利于指导电池材料的优化设计. 原位电化学原子力显微镜将原子力显微镜的高分辨表界面分析优势与电化学反应装置相结合, 能够在电池运行条件下实现对电极/电解质界面的原位可视化研究, 并进一步从纳米尺度上揭示界面结构的演化规律与动力学过程. 本文总结了原位电化学原子力显微镜在锂电池电极过程中的最新研究进展, 主要包括基于转化型反应的正极过程、固体电解质中间相的动态演化以及固态电池界面演化与失效分析.

关键词 电化学原子力显微镜, 电极/电解质界面, 转化型正极, 固体电解质中间相, 固态锂电池

1 引言

近年来, 电动汽车、智能电网等技术设备的飞速发展使得人们对锂二次电池的能量密度和安全性需求不断增加. 传统的锂离子电池已经难以满足人类社会发展与进步的需求, 亟需优化和完善高比能二次锂电池体系的开发^[1,2]. 由于电池的充放电反应集中在电极/电解质界面, 界面电化学过程在决定电池循环、倍率和安全等性能方面起着重要作用. 实时监测电化学反应界面动态演变, 多尺度和多维度认知其复杂电极过程, 已成为精准调控界面、推动电化学储能技术进

步的关键. 目前的挑战和难点在于, 其一, 电池在实际工况条件下的界面行为非常复杂; 其二, 复杂电极过程的原位表界面分析受到充放电过程中成像的稳定性、空间分辨率和时间分辨率等因素的限制. 因此, 针对界面电化学反应的动态过程的深入研究并不清晰, 从而在很大程度上限制了下一代高比能可充放电电池界面机制的理解与器件实用化的进程. 因此, 大力发展电化学储能体系表界面过程的原位成像分析是能源材料与器件领域的迫切需求.

现阶段, 应用到锂电池材料研究领域中的主要的原位先进成像表征技术包括透射电子显微术(Trans-

引用格式: Wan J, Shen ZZ, Wen R, Wan LJ. Recent progress of the electrode processes in lithium batteries *via in situ* electrochemical atomic force microscopy. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 264–280, doi: 10.1360/SSC-2020-0195

mission electron microscopy, TEM)、扫描电子显微术(Scanning electron microscopy, SEM)、同步辐射X射线显微术(Synchrotron-based X-ray microscopy, XRM)、X射线断层扫描术(X-ray computed tomography, X-ray CT)、光学显微术(Optical microscopy, OM)以及扫描探针显微术(Scanning probe microscopy, SPM)等^[3-6], 结合上述表征方法与技术的优势, 可以多尺度、多维度地针对不同的研究内容, 深入理解锂电池中的基础科学问题, 进一步指导电池材料的优化设计. 其中, 基于扫描隧道显微术(Scanning tunneling microscopy, STM)^[7] 发展而来的另一种SPM技术——原子力显微术(Atomic force microscopy, AFM)^[8], 由于其分辨率高, 功能性多样和适用体系灵活等特点, 在针对表界面分析的研究中具有突出的优势和广阔的应用前景. AFM具体的工作原理是利用探针与样品之间的相互作用力, 通过检测扫描过程中探针微悬臂的弯曲形变, 实现样品表面三维微观形貌成像^[9]. 其主要的成像模式分为轻敲模式、接触模式和非接触模式三种. 在轻敲模式中, 探针针尖与样品表面间歇性接触, 通过记录振幅或者频率的变化获得样品表面的形貌信息. 在接触模式中, 探针针尖与样品表面保持接触, 以恒高或恒力的模式进行扫描. 在非接触模式中, 针尖始终不与样品表面接触, 通过检测针尖与样品之间的范德华力和静电力等长程力来获得样品表面的形貌信息. AFM能够有效地利用探针原子和样品原子之间的相互作用力成像, 进一步获取样品表面的形貌、力学以及电学性质等. 它既可以观察导体、半导体样品, 还可以检测绝缘体材料, 能够在真空、液体等特殊测试环境下实现原位可视化表征. 电化学AFM将原子力显微镜的高分辨表界面分析优势与电化学反应装置相结合, 能够提供充放电过程中电极材料的结构演化、力学特性以及电学性质等信息^[10-12]. 因此, 电化学AFM已成为锂电池电极/电解质电化学界面过程原位成像研究的重要手段之一.^[13-18]

在新型二次锂电池体系中, 基于转化型反应正极的锂-硫(Lithium-sulfur, Li-S)以及锂-氧(Lithium-oxygen, Li-O₂)电池因其具有较高的理论能量密度而被广泛关注^[19-23]. 金属锂负极因其具有高达3860 mAh g⁻¹的理论比容量以及最低的电化学势(-3.04 V相对于标准氢电极), 而被认为是高比能二次金属锂电池中最理想的阳极材料^[1,24-26]. 对于具有高理论比容量的转

化型反应正极而言, 其电极反应过程中的充放电产物的动态结构演变与电池的电化学性能息息相关, 使用原位电化学AFM从纳米尺度上实时探究产物的演化规律具有重要意义. 在电极/电解质界面所形成的固体电解质中间相(Solid electrolyte interphase, SEI)具有离子导通但电子绝缘的特征, 其微观形貌、力学性质以及化学组成的物理化学特性对界面离子传输、界面副反应过程以及电化学性能具有重要影响作用, 原位电化学AFM能够实现SEI膜成核与生长动力学过程的实时监测, 为深入理解SEI膜的界面演化以及相应的调控机制提供了理论与实验依据. 固态电解质(Solid-state electrolyte, SSE)被认为可以用于抑制金属锂枝晶在液态电解质体系中的刺穿, 从而解决其所带来的安全隐患问题. 然而研究表明固态电解质的内部仍旧会发生锂枝晶生长, 另一方面, 电极/电解质固-固界面的不稳定性严重限制了固态锂电池的应用, 进一步利用原位电化学AFM深入探究充放电过程中固态锂电池体系的正、负极结构演化以及固-固界面行为, 有利于理解电池内部的微观失效机制, 从而指导电池材料的优化与设计. 下文中将重点介绍近几年原位电化学AFM用于转化型正极界面反应过程、负极/电解质界面SEI膜以及固态电池界面演化等三个方面的研究进展(图1).

2 基于转化型反应的正极过程

开发具有高比能的正极材料一直是锂离子电池的研究重点, 目前大量应用的商业锂离子电池都是基于嵌入型正极材料. 由于嵌入型正极材料的结构限制, 其在理论上难以实现超过一个电子的转化反应, 因而并不能满足日益增长的高能量密度的需求. 而基于转化型反应的正极材料可以实现多电子的转化, 从而获得更高的理论能量密度^[27,28]. 因此, 对于更高的比能量需求的应用体系, 理论上应该从嵌入型反应向转化型反应转移, 而Li-S和Li-O₂电池就是转化型反应的典型代表, 具有高能量密度的优势^[19,20]. 在正极/电解质界面电化学反应中, 放电产物的成核与生长以及相应的界面动力学过程对电池的库伦效率、倍率性能以及循环性能具有重要的影响作用, 因而, 深入理解基于转化型反应的正极过程有利于提高电池的能量密度与循环寿命等.

图1 原位电化学原子力显微镜用于锂电池电极过程探究的示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of *in situ* EC-AFM investigations into the electrode processes of rechargeable lithium batteries (color online).

在基于转化型反应正极的电池体系中, Li-S电池因其高达 1675 mAh g^{-1} 的理论比容量以及硫的丰富储量, 而被认为是非常具有前景的高比能二次电池体系^[29,30]。然而, 在该体系中, 复杂的硫电极的充放电过程(包括硫的开环与多种多硫化物之间的相互转化以及可溶性多硫化物所引起的“穿梭效应”)和电池内部的容量衰减机制尚不清晰, 这要求我们从纳米尺度上深入理解界面不可溶放电产物 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的动态演化过程以及相应的分解路径与动力学行为。通过使用原位电化学AFM, Lang等^[31]实现了充放电过程中具有不同形貌的不可溶界面反应产物 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 依次在电极/电解质界面处演变的过程。放电时, Li_2S_2 纳米颗粒在 2 V 下沉积, 并随放电聚集增多; 1.83 V 下, Li_2S 片层开始在界面处沉积。充电过程中, 只有片层结构可逆溶解, 而纳米颗粒在界面处残留, 并随着循环过程逐渐累积(图2(A))。可以认为 Li_2S_2 纳米颗粒随循环聚集是导致电池性能衰减的主要原因之一, 揭示了Li-S电池中电化学界面过程的反应机理和电池的失效机制。原位AFM进一步结合扫描电化学显微镜(Scanning electrochemical microscope, SECM), 能够在形貌追踪的基础上实现电极界面电化学活性的同步表征。Mahankali等^[32]利用AFM-SECM区分了 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 在电极表面的电化学活性和失活的区域, 说明了多硫化物在充电过

程中分解产生的绝缘物质会影响 Li_2S 的可逆溶解, 从而造成电池容量的衰减(图2(B))。为了提升Li-S电池的电化学性能, 许多方法被用于调控 Li_2S 产物沉积/溶解的动力学过程。其中, 不同锂盐对硫电极/电解质界面电化学反应的调控机理显示, 在双(氟磺酰)亚胺锂(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI)和双(三氟甲磺酰)亚胺锂(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI)的二元盐电解质中观察到层状和球形 Li_2S 的电化学共沉积行为及其不同的分解模式^[33]。LiTFSI诱导 Li_2S 以片层的形式沉积于电极/电解质界面, 并表现为逐层溶解的反应模式; 而LiFSI倾向于诱导产生球状 Li_2S , 拥有“中心-边缘”的溶解路径(图2(C))。上述原位电化学AFM研究结果有利于指导 Li_2S 产物的生长与调控。

在首次充放电过程中, 电极/电解质界面处通常会形成一层离子导通但电子绝缘的界面膜, 在正极侧形成的正极/电解质中间相(Cathode electrolyte interphase, CEI)对界面反应过程以及电池循环性能具有重要作用。在传统的钴酸锂(Lithium cobalt oxide, LiCO_2)正极表面, CEI膜倾向于在电极的端面处以颗粒状的形貌生长, 而使用原子层沉积(Atomic layer deposition, ALD)的方法在 LiCO_2 表面包覆一层氧化铝(Aluminum oxide, Al_2O_3)即可抑制高压条件下电解液在电极端面处的分解, 有效抑制调控界面CEI膜^[18]。在Li-S电池体系中, 温度对Li-S电池体系中的一些关键过程, 如多硫化物的穿梭、离子的传输以及CEI膜的形成等, 有非常重要的影响^[34]。原位AFM研究结果表明, 高温(60°C)环境下, 正极/电解质界面在放电过程中会原位形成一层由氟化锂(Lithium fluoride, LiF)纳米颗粒构成的功能性界面膜(图3(a-f))。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)表征该层CEI膜中的主要无机产物为LiF(图3(g)), 结合理论计算结果, 认为该层CEI膜能够通过物理尺寸效应及化学吸附作用捕获电解液中的长链多硫化物(图3(h)), 从而抑制多硫化物的穿梭与界面副反应的发生^[35]。理解了硫电极表面 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 沉积产物以及界面CEI膜的结构演化规律, 有利于实现界面反应动力学的调控与优化, 为高容量Li-S电池体系中电解液的设计以及性能的提升提供新的思路与指导。

在高比能二次锂电池体系中, 同样基于转化型反应正极来提供电池容量的Li-O₂电池, 因具有较高的

图 2 (A) (a) Li-S 电池中首圈循环伏安曲线图(Cyclic voltammetry, CV), 扫速为 1 mV s^{-1} . HOPG 电极/电解液界面在(b)开路电压(Open circuit potential, OCP), (c~f)放电过程以及(g~l)充电过程中的原位 AFM 图像, 比例尺为 100 nm (b~f) 和 1 μm (g~l) [31]. (B) 多硫化物在充电过程中原位分解的 AFM-SECM 图像 [32]. (C) (a~f) 层状和 (g~l) 球形 Li_2S 产物在充电过程中以不同模式分解的原位 AFM 图像, 比例尺为 1.5 μm (a~f) 和 500 nm (g~l) [33] (网络版彩图)

Figure 2 (A) (a) A CV curve of the first cycle in a Li-S cell at a sweep rate of 1 mV s^{-1} . *In situ* AFM images of the HOPG electrode/electrolyte interfaces (b) at OCP, upon (c~f) discharging and (g~l) charging processes. The scale bars are 100 nm in (b~f) and 1 μm in (g~l) [31]. (B) AFM-SECM imaging of Li_2S/Li_2S_2 on carbon surfaces [32]. (C) *In situ* AFM insights into the (a~f) lamellar and (g~l) spherical Li_2S decomposition during the charging process. The scale bars are 1.5 μm in (a~f) and 500 nm in (g~l) [33] (color online).

理论能量密度(3458 Wh kg^{-1})而被视为极具发展潜力的储能体系之一[19,36,37]。然而, 由于其电极反应动力学过程缓慢以及放电产物过氧化锂(Lithium peroxide, Li_2O_2)电子导电性差等特点导致电池能量效率低下和循环稳定性差, 严重阻碍了 Li-O₂ 电池的实际应用。深入理解氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)以及氧析出反应(Oxygen evolution reaction, OER)过程中电极结构演化规律与界面反应机制, 有望进一步实现并优化 Li-O₂ 电池体系在实际生产中的应用。

利用原位电化学 AFM, 能够实现 Li-O₂ 电池体系中电极结构的动态演化过程的在线可视化研究[38,39]。在 ORR 过程中, 观察到高定向裂解石墨(Highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)电极的台阶边缘处有百纳米直径、微米级长度以及约 5 纳米厚度的纳米片

结构的快速生长, 随后演化成 Li_2O_2 膜。其在 OER 过程中的溶解电位依赖于膜的厚度, 更厚的 Li_2O_2 膜需要更高的电位诱导其持续的溶解[40]。上述结果实现了 Li-O₂ 反应过程的可视化探究, 为调控和优化 Li-O₂ 电池的运行条件提供了重要理论依据。

使用正极反应催化剂以促进 ORR 和 OER 过程, 是提升 Li-O₂ 电池性能的关键方法。利用原位电化学 AFM, 实时监测了有/无可溶性催化剂 DBBQ(2,5-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone)条件下 Li-O₂ 电化学反应界面动态过程[41]。研究显示, 在二甲基亚砜(Dimethylsulfoxide, DMSO)基电解液体系的 ORR 过程里, HOPG 电极表面会有环状 Li_2O_2 沉积(图 4(A))。当在电解液中溶入适量 DBBQ 以后, 可以提高 Li_2O_2 在 ORR 中的成核电位, 使 Li_2O_2 由环状结构转变为尺寸较大的花状结

图3 60 °C高温条件下, Li-S电池体系中没有形CEI膜的(a~f)原位AFM图像、(g) XPS表征以及(h)相应示意图, 比例尺为250 nm (a~e)和1 μm (f) [35] (网络版彩图)

Figure 3 (a~f) AFM topography images of HOPG in an *in situ* Li-S cell upon discharge at 60 °C. (g) F 1s XPS and (h) corresponding schematic illustration of the CEI film. The scale bars are 250 nm in (a~e) and 1 μm in (f) [35] (color online).

构。同时在OER过程中, 花状 Li_2O_2 的初始分解电位明显正移, 分解速率增加且分解方式转变为由外至内的路径(图4(B))。上述可视化数据以及理论计算分析, 为可溶性催化剂DBBQ对 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池过电位的降低、比容量的提高以及循环可逆性的改善提供了纳米尺度上的表面作用机制。有利于深入理解催化剂在纳米尺度

上的界面催化原理, 对设计高效的催化剂有重要的指导意义。

金(Au)基电极被认为是 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池中一种有效的催化电极。Wen等[42]利用电化学AFM, 直接观察到了在放电过程中纳米多孔Au催化 Li_2O_2 沿孔隙边缘成核及生长的原位过程。Shen等[43]进一步实时追踪并深入探究了Au基催化电极的纳米结构对 $\text{Li}-\text{O}_2$ 界面反应的调控机制, 揭示了Au基电极的纳米结构与其ORR/OER催化活性的直接关系。原位研究结果表明, 韧带宽度为~14 nm、孔径为~5 nm的多孔Au能够有效促进大尺寸 Li_2O_2 在较高放电电位下的成核和生长, 表现出良好的ORR催化活性(图5(A)); 而紧密堆砌的Au纳米颗粒(直径为~15 nm)可以催化放电产物 Li_2O_2 通过自上而下的方式在较低充电电位下充分氧化分解, 表现出更为优良的OER活性(图5(B))。此外, 由于 Li_2O_2 在不同Au纳米结构上的成核电位不同, 在不同纳米结构的交界处, 可能存在竞争反应。适当增大放电速率, 可以减弱竞争反应, 诱导放电产物在电极表面均匀沉积, 进而增大放电容量, 减小电池过电位。上述原位电化学AFM研究结果从纳米尺度上对催化剂纳米结构调控 $\text{Li}-\text{O}_2$ 界面反应的机理和改进 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的策略提供了深刻的见解。

3 负极/电解质界面SEI膜的动态演化过程

存在于电极/电解质界面处的SEI膜, 被认为是在充放电过程中电解质组分氧化还原分解所产生的钝化层[44~46]。理想情况下, 电极/电解质界面SEI膜拥有离子导通但电子绝缘的特性, 致密均匀且具有一定的机械强度, 能够实现界面处有效的锂离子传输以及适应充放电过程中电极的体积膨胀[47~51]。其形成机理以及物理化学性质对于电极材料的界面离子输运以及电池性能具有至关重要的影响, 因此深入理解SEI膜的结构与演化过程对于电池体系的优化设计具有深远意义。由于SEI膜空气、水分敏感且结构、组成较为复杂, 而AFM可以在无水无氧的环境下对其进行无损的原位高分辨成像, 因此, 原位电化学AFM在SEI膜的研究中具有广泛的应用[52~56]。

在经典碳酸酯类电解液体系(1 M六氟磷酸锂(Lithium hexafluorophosphate, LiPF_6))溶于等摩尔的碳酸乙烯酯(Ethylene carbonate, EC)/碳酸二甲酯(Di-

图 4 (A) DMSO基电解液体系中, HOPG电极在(a) OCP, (b~d)放电过程以及(e~h)充电过程中的原位AFM图像^[41]. (B) 在含有DBBQ催化剂的DMSO基电解液体系中, HOPG电极在(a~d)放电和(e~h)充电过程中的原位AFM图像^[41] (网络版彩图)

Figure 4 (A) *In situ* AFM images of the HOPG electrode (a) at OCP, upon (b~d) discharging and (e~h) charging processes in DMSO-based electrolyte [41]. (B) *In situ* AFM monitoring of the HOPG electrode upon (a~d) discharging and (e~h) charging processes in DBBQ-containing DMSO-based electrolyte [41] (color online).

methanol carbonate, DMC))中, 原位AFM实时监测了在HOPG上溶剂化锂离子在锂化/去锂化过程中的SEI膜动态生长(图6). 当充电至2.0 V并继续下降至0.91 V时, HOPG电极表面出现不规则分布的微小岛状结构, 电化学石英晶体微天平(Electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM)和XPS表征结果证明上述岛状结构可以归属于LiF. 随后, 当电位从0.91 V负移至0.36 V时, 主要的SEI膜中间相沿着HOPG的边缘部位生长,

而不是在它的台阶上生长(图6(a)). 可以认为, SEI的形成是先于或者通过溶剂化Li⁺的共嵌入而开始的, 这些只能在电极的边缘部位发生. 随着电位的负移, 这些边缘位点沉积物的厚度持续增长, 并且高度也不断增加. 从0.74 V充电至0.62 V的过程中, 电极表面的大量纳米颗粒逐渐演变为更宽更高的凸起结构, 伴随高度增加了8.8 nm (d_1). 随着电压下降至0.62 V以下, 台阶高度又额外增加了约20 nm (d_2) (图6(b, c)). 可以认为, 初始

图 5 (A) (a) 纳米Au催化电极示意图. (b) Au纳米颗粒, (c)纳米多孔Au以及(d)两者边界的AFM图像. (e) Li-O₂电池体系中的CV曲线图, 扫速为1 mV s⁻¹. 纳米结构电极在(f-j)放电和(k-m)充电过程中的原位AFM图像^[43]. (B) 充电过程中, (a-e)Au纳米颗粒和(f-i)纳米多孔Au电极表面环状Li₂O₂产物分解行为的原位AFM图像. (j)两种纳米电极上环状产物在氧化过程中的充电曲线. 比例尺为200 nm (a-i) ^[43] (网络版彩图)

Figure 5 (A) (a) Schematic illustration of the HOPG after sputtering Au with the copper mesh. AFM images of (b) Au nanoparticles, (c) nanoporous Au and (d) their border. (e) CV curve obtained in the Li-O₂ cell at a sweep rate of 1 mV s⁻¹. In situ AFM images of the nanostructured electrode upon (f-j) discharging and (k-m) charging processes ^[43]. (B) In situ AFM images of the dissolution of the toroidal Li₂O₂ products on the (a-e) Au nanoparticles and (f-i) nanoporous Au electrodes upon charging. (j) The charge curves corresponding to the oxidation process of the toroid products on both the Au nanoparticles and nanoporous Au electrodes. The scale bars in (a-i) are 200 nm ^[43] (color online).

SEI膜的产生会发生于0.74至0.62 V之间, 低于0.62 V的高度增加是由于更多的溶剂化Li⁺还原以及共嵌入

到HOPG层中, 在此过程中仍有新的SEI膜持续生长^[57]. 使用不同组分的电解液(具体的液态电解质体系

图 6 (a)首圈锂化过程中HOPG电极表面SEI膜原位演化的AFM形貌图像. (b)SEI膜初期形成过程的形貌与电压对应图. (c) SEI膜在HOPG台阶边缘的高度分布. 比例尺为1 μm (a, b) [57] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Morphological evolution of the SEI film *via in situ* and *operando* AFM measurements of the HOPG electrode during the first lithiation process. (b) Correlation of morphology and potential during the initial cathodic scan from 0.90 V to 0.36 V. (c) Height distribution (black curve) of the SEI on the stage labelled by the blue line in (b). The scale bars are 1 μm in (a, b) [57] (color online).

表 1 不同液态电解质体系及其组分对比

Table 1 The comparison of the component of liquid electrolytes

溶剂	锂盐	添加剂
1,3-dioxolane/1,2-dimethoxyethane (DOL/DME $m/m=1:1$) [31]	Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI)	
Tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME) [32]	LiTFSI	Lithium nitrate (LiNO_3)
DOL/DME ($v/v=1:1$) [33]	LiTFSI–lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (LiFSI) (1:2)	LiNO_3
DOL/DME ($v/v=1:1$) [35]	LiFSI	
TEGDME [40]	LiTFSI	
Dimethylsulfoxide (DMSO) [41]	LiTFSI	
Ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC) ($m/m=1:1$) [58]	Lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)	
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ($[\text{BMP}]^+[\text{TFSI}]^-$) [61]	LiTFSI	
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide ($[\text{BMP}]^+[\text{FSI}]^-$) [62]	LiFSI	
$[\text{BMP}]^+[\text{FSI}]^-$ [63]	LiFSI	Fluoroethylene carbonate (FEC)
EC/DMC/diethyl carbonate (DEC) ($v/v/v=1:1:1$) [69]	LiPF_6	

与成分详见表1), 如调节锂盐浓度^[58,59]、改变锂盐种类^[60]、加入添加剂^[61,62]等, 能有效调控界面SEI膜的结构形貌与电化学行为. 在常规锂盐浓度(1 mol L^{-1})电解液体系中, 溶剂化锂离子不断地嵌入HOPG电极的层间, 从而导致电解液的持续分解以及电极结构的明显破坏. 当提高电解液中的锂盐浓度至 3.37 mol L^{-1} 时, 稳定的SEI膜倾向于在HOPG电极的台阶边缘等缺

陷位置生长, 有利于阻止溶剂化离子在电极层间的持续嵌入^[58](图7(A)). Zhang等^[59]在高盐浓度水系电解液(含有 21 mol L^{-1} LiTFSI盐)中, 用原位电化学AFM揭示了SEI膜的形貌演化与力学性质, 并结合非原位XPS表征指认了SEI膜的化学组成. 研究结果显示, 在该高盐水系电解液体系中, 具有约4~6 nm厚度的SEI膜不均匀地分布于HOPG电极表面. SEI膜可以依据模量大小

图 7 (A) 在 3.37 mol L^{-1} 的高浓度电解液体系中, HOPG 电极在 (a) OCP, (b-e) 充电过程和 (f-h) 放电过程中的原位 AFM 图像^[58], 扫描范围为 $4 \mu\text{m}$ (c-i)。 (B) LiFSI 基电解液体系中, HOPG 电极在 (a) OCP 和 (b-h) 充电过程中的原位 AFM 图像^[60]。 (C) LiTFSI 基电解液体系中, HOPG 电极在 (a) OCP 和 (b-f) 充电过程中的原位 AFM 图像^[60] (网络版彩图)

Figure 7 (A) *In situ* AFM images of the HOPG electrode in 3.37 mol L^{-1} concentrated LiTFSI-based electrolytes (a) at OCP, upon (b-e) charging and (f-h) discharging processes. The scanning range is $4 \mu\text{m}$ (c-i)^[58]. (B) *In situ* AFM monitoring of the SEI evolution at the HOPG/electrolyte interfaces at (a) OCP and (b-h) charging process in LiFSI-based electrolytes^[60]. (C) *In situ* AFM monitoring of the SEI evolution at the HOPG/electrolyte interfaces at (a) OCP and (b-f) charging processes in LiTFSI-based electrolytes^[60] (color online).

分为高达 $30 \pm 10 \text{ GPa}$ 的区域以及低约 $1 \sim 2 \text{ GPa}$ 的部分, 且其主要的无机组分为 Li_2CO_3 和 LiF 。

锂盐作为电解液中的重要组成部分, 改变锂盐的种类会对界面 SEI 膜产生明显的作用^[60]。使用 LiFSI 盐, SEI 膜倾向于在 HOPG 的边缘以纳米颗粒状成核, 而后在 HOPG 的平台上形核, 并以此为中心在二维平面内扩散形成薄膜状 SEI 膜(图 7(B))。而在 LiTFSI 基电解液中, 电极表面易形成堆垛生长的疏松的 SEI 膜, 致使溶剂化离子和其他阳离子的共嵌入, 从而导致电极结构在循环过程中的失稳与破坏(图 7(C))。LiFSI 盐也可以

在高比能硅负极表面诱导一层致密均匀的颗粒状 SEI 膜, 有利于保护电极稳定^[63]。

相关研究结果表明, 在电解液中加入添加剂的这一电解液改性方案, 能够有效地在电极/电解液界面处形成稳定的 SEI 膜。原位电化学 AFM 在超平单层二硫化钼(Molybdenum disulfide, MoS_2) 电极表面捕捉到了一层超薄的氟代碳酸乙烯酯(Fluoroethylene carbonate, FEC) 诱导生成的 SEI 膜^[61], 实时监测其初始成核、生长和形成的过程(图 8(A))。与锂盐分解产生的纳米颗粒状 SEI 膜相比(图 8(B)), 该层 FEC 添加剂诱导的 SEI 膜致密均匀地覆盖于整个电极表面, 有利于实现循环过程中电极/电解液界面的良好稳定性。通过精确控制硝酸锂(Lithium nitrate, LiNO_3) 添加剂的含量, 能够有效地调控金属锂负极/电解液界面 SEI 膜的结构形貌与生长模式^[64]。在含有 $1 \text{ wt}\%$ LiNO_3 的电解液体系中, 不均匀且无定形的 SEI 膜伴随疏松的纳米颗粒在电极/电解液界面处形成, 进一步导致覆盖有褶皱状 SEI 膜的锂枝晶的成核。调控 LiNO_3 的含量至 $5 \text{ wt}\%$, 能够在界面处原位追踪到一层致密均匀的有机-无机复合 SEI 膜, 它具有无定形-纳米颗粒的复合双层结构以及刚柔并济的力学性质, 为在循环过程中稳定界面以及提升电池性能提供保障(图 8(C))^[62]。

基于上述对于理想模型体系中的 SEI 膜性质的理解, 利用 AFM 表征技术, 能够进一步对金属锂负极表面的 SEI 膜进行更加深入的探究理解与调控指导。理想的金属锂负极表面的 SEI 膜具有致密均匀、光滑平整和刚柔并济的特性, 它能够有利于诱导均匀的金属锂沉积/溶解行为, 并且在柔性地保护金属锂负极的同时, 利用其刚性有效地抑制金属锂枝晶的刺穿。使用基于恒电势-恒电流联合控制策略的电化学抛光方法, 能够在碱金属负极表面实现超光滑超薄的界面 SEI 膜的原位生长以及相应动力学行为的有效调控^[65]。研究结果表明, 抛光后的金属锂电极具有大范围平整的表面以及均匀光滑的 SEI 膜(图 9(A))。AFM 力曲线以及深度剖析的 XPS 表征揭示了该层 SEI 膜具有有机物交联、无机物嵌入的软硬相间的可调节的多层膜结构特征以及明显提升的离子电导率(图 9(B))。这种微观平整的有机-无机复合的多层 SEI 膜结构同时还拥有刚性和柔性, 对抑制锂枝晶的生长与刺穿具有良好效果, 有利于提高金属锂沉积/溶解过程中的能量密度和循环稳定性。将此种电化学调控方法进一步拓展到钠和钾等碱

图 8 (A) 在含有FEC添加剂的电解液体系中, 单层 MoS_2 电极表面在(a) OCP和(b~d)充电过程中的原位AFM图像, 比例尺为 600 nm ^[61]. (B) 无FEC添加剂存在的LiFSI基电解液中, 单层 MoS_2 电极表面在(a) OCP和(b~d)充电过程中的AFM图像, 比例尺为 500 nm (b, c)和 $1\text{ }\mu\text{m}$ (a, d)^[61]. (C) 含有 $5\text{ wt}\%$ LiNO_3 的电解液体系中, (a~e) OCP下SEI层生成的原位AFM图像, (f)为(e)图对应的模量图. (g~i) 锂沉积/溶解过程中的三维的界面AFM形貌图. 比例尺为 $1\text{ }\mu\text{m}$ (a~d), 300 nm (d, e中插图)和 $2\text{ }\mu\text{m}$ (e~i)^[62] (网络版彩图)

Figure 8 (A) *In situ* AFM images of the monolayer MoS_2 electrode (a) at OCP and (b~d) upon charging process in FEC-containing electrolytes. The scale bars are 600 nm [61]. (B) *In situ* AFM images of the interfacial evolution (a) at OCP and (b~d) upon charging process in LiFSI-based electrolytes without FEC. The scale bars are 500 nm in (b, c) and $1\text{ }\mu\text{m}$ in (a, d) [61]. (C) *In situ* AFM images of the bilayer SEI film in $5\text{ wt}\%$ LiNO_3 electrolytes (a~e) at OCP. (f) The modulus mapping of (e). (g~i) 3D AFM images of the Li interfacial evolution upon Li plating/stripping in $5.0\text{ wt}\%$ LiNO_3 electrolytes. The scale bars are $1\text{ }\mu\text{m}$ in (a~d), 300 nm in the insets of (d, e) and $2\text{ }\mu\text{m}$ in (e~i) [62] (color online).

金属负极上, 可以发现, 在金属钠和钾负极上仍旧可以形成大范围平整的表面以及超薄超光滑的SEI膜. 这一基于电化学调控的碱金属表面抛光、SEI膜的原位构筑以及多尺度多维度的联合表征, 为解决碱金属负极存在的较大体积膨胀和不可控锂枝晶生长等问题提供了新的思路与指导, 也为开展表面科学的基础研究提供了高质量的碱金属表面.

利用AFM纳米压痕的特征, 可以对含锂和无锂型负极的界面SEI膜进行评估, 用以相应的电化学性能的预测(图10(A)). Wang等^[66]有针对性地构建了一系列具有已知组成和结构的单层和多层SEI膜. 三种基本的单层SEI, 分别具有机械刚度、中等刚度和柔软度, 且其具有确定的化学成分和空间排列; 然后扩展到由沿着表面法线的层组成的更复杂的多层SEI结构. 对上述SEI膜进行AFM纳米压痕测试, 并将其作为标准结果来衡量未知SEI膜的厚度、光滑度以及杨氏模量等性质. 这些特征与相应的金属锂负极的电化学循环性能进一步相关联, 可以作为快速评估未知SEI膜的机械性能和电化学性能及其杨氏模量、平滑度和厚度的标准. AFM与化学组成表征的结合进一步揭示了金属锂负极表面SEI成分与锂枝晶成核的相关性^[67]. 在深入理解界面SEI膜特性及其与金属锂沉积/溶解行为和锂

枝晶成核的关系后, 有利于指导构筑有效的人工SEI膜, 从而实现金属锂负极的优化与保护. Li等^[68]在金属锂表面制备了一层人工聚丙烯酸锂(Li polyacrylic acid, LiPAA)SEI膜, 其通过自适应的界面调控, 有效地实现了金属锂沉积/溶解的动态调控. 有/无该层“智能”SEI膜修饰的金属锂负极在锂沉积/溶解过程中的原位AFM结果表明, 修饰后的金属锂负极在充放电循环过程中具有均匀且平滑的锂沉积/溶解动力学行为(图10(B)). 由于LiPAA聚合物膜具有良好的粘结性与稳定性, 能够有效地减少界面副反应并抑制金属锂的体积膨胀, 从而显著提高金属锂负极的电化学性能与循环稳定性. 理解并调控金属锂负极表面的SEI膜, 有望实现金属锂在高比能二次电池体系中的实际应用与发展.

4 固态电池界面演化与失效机制

具有良好机械强度以及较宽工作温度范围的固态电解质, 被认为能够有效抑制金属锂本征的不可控的锂枝晶生长与刺穿以及防止液态电解液的泄露所进一步导致的起火爆炸等安全隐患问题^[2,69~71], 有望改善金属锂负极在液态电解液体系中存在的诸多问题, 使

图9 (A) 金属锂表面在(a)溶解之前, (b)溶解之后以及(c, d)沉积之后的AFM形貌图. 电化学抛光后碱金属(e, f)钠和(g, h)钾表面的AFM形貌图^[65]. (B) (a)浸泡电解液后, (b)电化学溶解-沉积过程单电势步骤抛光后(O-I结构SEI)以及(c)电化学溶解-沉积过程多电势步骤抛光后(I-O-I结构SEI)的金属锂表面的AFM力曲线图^[65] (网络版彩图)

Figure 9 (A) AFM images of Li surface (a) before, (b) after stripping and (c, d) plating processes. AFM images of (e, f) Na and (g, h) K surfaces after polishing ^[65]. (B) Typical force-displacement curves of (a) soaked Li surfaces, polished Li surfaces with (b) single potential step in the ESP process (O-I structured SEI) and (c) multiple potential steps in the ESP process (I-O-I structured SEI) ^[65] (color online).

得具有更高能量密度、更高安全性能的固态金属锂电池体系成为可能. 但是相关研究结果表明, 在固态电解质的内部仍旧会存在金属锂枝晶的生长^[72-74], 不稳定的电极/电解质固-固界面可能会加剧界面副反应的发生以及不均匀金属锂的沉积/溶解. 因此, 深入理解固态电解质体系中的电极、电解质结构演化以及界面反应机制, 有利于进一步指导电池材料以及界面稳定性的优化设计, 提升固态金属锂电池的电化学性能与长循环稳定性. 现阶段对于固态电池体系的原位表征主要依赖于高能粒子束探测源, 并且主要获取的信息为样品的化学组分等^[75,76], 缺乏对微纳尺度上的电池材料结构在充放电过程中的实时监测. 原位AFM成像表征技术, 能够从纳米尺度上揭示电极/电解质结构形貌的变化规律, 结合其力电性质的检测进一步理解内部

反应机理, 有利于实现固态电池体系中界面演化机制以及相关反应机理的动态可视化研究.

利用原位电化学AFM, Guo等^[77]揭示了在准固态锂电池(Quasi-solid-state lithium batteries, QSSLBs)的充放电过程中NCM523正极颗粒表面CEI层形貌与力学性质的动态演化规律(图11). 首圈充电过程中, 分散的“纳米纤维状产物”首先出现在正极颗粒表面, 而后随着充电过程的进行, 逐渐演化为“絮状物结构”, 并最终形成一层厚度约为11 nm的CEI膜. 定量纳米力学测量结果显示其平均模量从初始OCP的0.5 GPa增加到3 GPa而后减小为0.5 GPa的起伏过程, 并在第一圈充电过程中显示最大幅度变化, 在后续循环中趋于平稳. 结合非原位XPS和ToF-SIMS表征, 认为其表面CEI膜为“有机-无机混合结构”, 且底层以无机物为主, 上

图 10 (A) AFM纳米压痕法用于SEI膜评估与电化学性能的预测^[66]. (B) (a) 原位AFM电化学池的示意图. (b, c)无LiPAA和(e, f)有LiPAA人工SEI层修饰的金属锂在(b, c)沉积和(c, f)溶解过程中的原位AFM图像. (d)为无LiPAA修饰的金属锂在溶解过程中的高度变化. (g)为有LiPAA修饰的金属锂在沉积过程中的高度变化^[68] (网络版彩图)

Figure 10 (A) Mechanical properties of the representative SEIs on Li-metal and Li-free anodes are obtained by AFM nanoindentation features for rapidly assessing the qualities of unknown SEIs and the electrochemical performances^[66]. (B) (a) Schematic representation of the *in situ* AFM cell. The AFM images of pristine Li anode during (b) stripping and (c) plating processes. (d) The corresponding average height curves. (e) AFM images of the LiPAA-Li anode during the stripping process. The (f) AFM images and (g) corresponding heights of LiPAA-Li anode during plating process^[68] (color online).

层以有机物为主, 与原位AFM监测到的模量变化趋势一致. 原位AFM形貌图像有利于实时追踪充放电过程中CEI膜的结构与形貌演化, 相应的模量图像进一步地定量表征其力学性质, 有助于深入理解CEI膜的性质. 这些研究结果揭示了QSSLB中正极表面的结构、化学性质及机械特性的动态演化过程, 并通过电化学分析将界面层的性质与电池性能相结合, 对固态电池正极界面电化学过程以及性能失效的微观机制具有指导意义.

Song等^[78]使用原位电化学AFM, 从纳米尺度上实时监测了固态锂-硫电池(Solid-state lithium-sulfur batteries, SSLSBs)体系中有有机-无机复合固态电解质(由有机聚合物poly(ethylene oxide)(PEO)和无机陶瓷物 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZTO)组成)的结构演化和动力学行为, 并进一步揭示了多硫化物的穿梭将对电解质的力学稳定性具有决定性作用. AFM结果表明, 在多硫化物溶解的过程中, 链状PEO逐渐转化为无定形结构; 不稳定的颗粒状LLZTO在PEO阵列中发生无定向移动, 并且颗粒之间的距离不断增加. 进一步导致LLZTO颗粒从PEO网络中的分离, 造成了电解质的明显的体积膨胀(图12). 上述聚合物网络和功能填充物的结构形变过程, 严重地破坏了复合电解质的结构稳定性, 从纳米尺度上揭示了固态锂-硫电池中多

硫化物的穿梭对电解质结构和性能的影响.

为了能够理解锂枝晶的生长过程以及相关的电化学-化学-力学性质, Zhang等^[79]将AFM和环境透射电子显微镜(Environmental transmission electron microscope, ETEM)相结合, 用于原位表征单根晶须状的金属锂枝晶的结构与应力的演化过程. 研究表明, 晶须的生长过程可以分为三个阶段: 首先, 球形的金属锂在AFM探针和 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}$ 物质之间产生, 且其尺寸伴随施加电压的增加而不断增大; 随后, 锂晶须开始在轴向上有明显的长度增加, 并且伴随不断被顶起的AFM探针, 晶须内部的轴向应力不断累积; 最后, 当锂晶须在纵向上不再随外界施加的电压的增加而继续生长时, 其通常会因为轴向应力的释放而突然地瓦解崩塌(图13(A)). 通过使用AFM的力学表征, 定量研究了锂晶须的弹塑性响应, 有利于深入理解锂枝晶生长过程中所产生的内部应力, 从而进一步调控电池体系中轴向应力的负载, 为设计抑制金属锂枝晶的策略提供新思路.

Shi等^[80]使用原位OM实时监测了QSSLB体系中锂枝晶的动态演化过程, 实现了其表面SEI层的可视化观测. 为了深入探究原位OM表征中所观察到的锂枝晶表面SEI层的性质, 进一步使用AFM与电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)结合的方法, 对单独剥离出来的SEI层进行形貌、力学模量

图 11 NCM523正极颗粒表面(a~g)形貌和(a'~g')模量的原位AFM图像, 比例尺为500 nm (a, a', c~g, c'~g')和400 nm (b, b'). (h) 基于(g)图CEI膜厚的高斯分布图. (i) 电极表面在充放电过程中的平均模量值^[77] (网络版彩图)

Figure 11 *In situ* AFM images showing the topography (a~g) and mapping of the DMT modulus (a'~g'). The scale bars are 500 nm in (a, a', c~g, c'~g') and 400 nm in (b, b'). (h) The Gauss statistic distribution histograms of the film thickness from bearing analysis of Figure 2(g). (i) Quantitatively measured average DMT modulus of the electrode surface at a certain position (red frame in Figure 2(a')) during charge/discharge ^[77] (color online).

图 12 复合电解质在首圈(a~e)放电和(f~h)充电过程中结构演化的原位AFM图像, 比例尺为700 nm (a~h)^[78] (网络版彩图)

Figure 12 *In situ* AFM topography images of CE upon (a~e) discharging and (f~h) charging during the first cycles. The scale bars are 700 nm in (a~h) ^[78] (color online).

以及局部离子电导率等物化性质的定性/定量研究(图13(B)). 研究表明, 本体凝胶电解质具有网络状结构, 而锂枝晶表面的SEI层具有直径约 $4.0 \pm 0.72 \mu\text{m}$ 、厚度约为 $0.53 \pm 0.11 \mu\text{m}$ 的球壳结构. AFM力学模量表征结果发现, 锂枝晶表面的SEI层比凝胶电解质本征的模量高出20倍左右. 参考文献[81]中, 使用AFM探针与PEO电解质接触, 利用电化学阻抗谱仪测量其界面EIS, 可以计算PEO电解质的离子电导率. 利用AFM和EIS构筑类似的纳米测试装置, 测量锂枝晶表面的SEI层具有高达 $6.02 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的局部离子电导率. 上述研究结果有利于深入理解金属锂枝晶表面的SEI层对锂枝晶演化过程的影响规律, 并通过化学调控界面SEI层特性的方法实现锂枝晶的有效抑制.

图 13 (A) (a)用于原位AFM-ETEM表征的装置示意图. (b) AFM探针接近金属锂和(c)附有碳纳米管的AFM探针的TEM图像. (d) 原位TEM图像观察锂枝晶晶须的生长过程^[79]. (B) (a, c)凝胶电解质以及(b, d)锂枝晶表面SEI壳层的(a, b)AFM形貌与(c, d)模量图. (e, f)纳米测试装置测量电化学阻抗谱. 比例尺为2 μm (a~d)^[80] (网络版彩图)

Figure 13 (A) (a) Schematic of the AFM-ETEM set-up. TEM images showing (b) an AFM cantilever approaching the counter electrode of Li metal and (c) a CNT attached to a flattened AFM tip. (d) Time-lapse TEM images of Li whisker growth^[79]. (B) (a, b) AFM morphology and (c, d) modulus mappings of the (a, c) pristine GPE and (b, d) SEI shells. (e, f) Ion-conductive property of the SEI shell characterized by AFM combined with EIS. The scale bars are 2 μm in (a~d)^[80] (color online).

5 总结和展望

原位电化学AFM在锂电池体系的电极/电解质界面动力学过程的研究中具有重要意义. 原位探究锂-硫和锂-氧等高比能二次锂电池体系中的转化型正极的界面过程, 揭示了不可溶放电产物的动态演化规律. 从纳米尺度上实现负极/电解质界面SEI膜的成核与生长过程的原位可视化研究, 直观地显示了不同状态下SEI膜的形貌、厚度、纳米结构、微观覆盖度以及力学性质等特性, 为指导人工SEI膜的构筑与优化提供实验思路. 在具有广泛应用前景的固态锂电池体系中, 原位电化学AFM也能够实现电极和电解质结构演变过程的实时监测. 有利于深入理解电极/电解质固-固界面的电化学行为以及相应的电池失效机制, 为材料的优化与设计以及界面修饰工程的构筑与完善提供实验依据与理论支撑. 而AFM本身存在的局限性和不足, 如要求基底样品粗糙度较小、只能获取样品表面信息以及受限于探针分子的设计与技术等, 需要我们进一步深入理解其原理与应用, 并据此开展系列改进工作, 发挥AFM自身的优势, 并与其他技术手段相联用, 利用组合式的表征方法, 实现电池体系中多尺度、多维度、更全面的理解.

未来用于探究锂电池体系中的电极/电解质界面过程的原位电化学AFM表征技术可以进一步聚焦于以下四个方面: (1) 在微观形貌与结构的原位可视化研究的基础之上, 拓展更多的AFM测试模式以及开发与具有化学成分同步监测功能的测试方法相联用的技术等, 并进一步发展AFM-拉曼光谱联用技术^[82]以及AFM-红外光谱联用技术^[83]在电化学能源体系界面分析中的应用. 例如, 在原位探究SEI膜的微观结构与力学性质的动态演化过程中, 同时监测其相应的化学组分的变化, 获得其结构与组分的对应相关性, 有利于深入理解SEI膜的特性. (2) 冷冻透射电子显微镜(Cryo-TEM)作为锂电池体系中的先进表征技术, 能够检测金属锂枝晶以及界面SEI膜等电子束敏感物质的微观结构^[84,85]. 将其与原子力显微镜相结合, 可以在使用Cryo-TEM获取样品微观信息的同时, 利用AFM探针对其相应的力电性质进行监测, 从原子及纳米尺度上共同揭示电池材料体系的微观机制, 实现对电极表面在更接近实际电池运行的条件下更无损的表征. (3) 进一步发展具有高时间分辨率的高速扫描AFM在电池能源领域的应用. 现阶段, 高速扫描AFM能够实现锰酸锂(LiMn_2O_4)电极界面过程的动态表征(扫速1

frame s^{-1})^[86,87]. 未来希望能在保证空间分辨率的前提下, 进一步提高AFM的时间分辨率, 有利于深入理解界面电化学反应的中间过程和路径. (4) 在金属锂负极和固态锂电池体系中的原位电化学AFM的长足发展与重点应用具有更为广泛的意义, 它能够有利于深入理解金属锂负极表面SEI膜的成核与生长演化以及锂沉积/

溶解的动力学过程; 有利于监测正极/电解质界面CEI膜的动态演变过程; 有利于实现电解质结构在充放电过程中的原位可视化研究. 由此进一步揭示固-固界面的动态演化规律与内部失效机制, 为实现高能量密度、高安全性能和长循环寿命的固态金属锂电池的广泛应用提供微观尺度的理解以及相应的理论指导.

参考文献

- 1 Tarascon JM, Armand M. *Nature*, 2001, 414: 359–367
- 2 Janek J, Zeier WG. *Nat Energy*, 2016, 1: 16141
- 3 Liu D, Shadiké Z, Lin R, Qian K, Li H, Li K, Wang S, Yu Q, Liu M, Ganapathy S, Qin X, Yang QH, Wagemaker M, Kang F, Yang XQ, Li B. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806620
- 4 Lu J, Wu T, Amine K. *Nat Energy*, 2017, 2: 17011
- 5 Li WJ, Zheng JY, Gu L, Li H. *J Electrochem*, 2015, 21: 99–114. (in Chinese) [李文俊, 郑杰允, 谷林, 李泓. 电化学, 2015, 21: 99–114.]
- 6 Li WJ, Chu G, Peng JY, Zheng H, Li XY, Li H. *Energy Storage Sci & Technol*, 2014, 3: 642–667. (in Chinese) [李文俊, 褚赓, 彭佳悦, 郑浩, 李西阳, 郑杰允, 李泓. 储能科学与技术, 2014, 3: 642–667.]
- 7 Binning G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 57–61
- 8 Binnig G, Quate CF, Gerber C. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 930–933
- 9 Giessibl FJ. *Rev Mod Phys*, 2003, 75: 949–983
- 10 Danis L, Gateman SM, Kuss C, Schougaard SB, Mauzeroll J. *ChemElectroChem*, 2017, 4: 6–19
- 11 Zhao W, Song W, Cheong LZ, Wang D, Li H, Besenbacher F, Huang F, Shen C. *Ultramicroscopy*, 2019, 204: 34–48
- 12 Lang SY, Shi Y, Hu XC, Yan HJ, Wen R, Wan LJ. *Curr Opin Electrochem*, 2019, 17: 134–142
- 13 Cohen YS, Cohen Y, Aurbach D. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 12282–12291
- 14 Beaulieu LY, Hatchard TD, Bonakdarpour A, Fleischauer MD, Dahn JR. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1457
- 15 v Cresce A, Russell SM, Baker DR, Gaskell KJ, Xu K. *Nano Lett*, 2014, 14: 1405–1412
- 16 Deng X, Liu XR, Yan HJ, Wang D, Wan LJ. *Sci China Chem*, 2014, 57: 178–183
- 17 Shen C, Wang S, Jin Y, Han WQ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 25441–25447
- 18 Lu W, Zhang J, Xu J, Wu X, Chen L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 19313–19318
- 19 Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon JM. *Nat Mater*, 2012, 11: 172
- 20 Yu SH, Feng X, Zhang N, Seok J, Abruña HD. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 273–281
- 21 Yin YX, Xin S, Guo YG, Wan LJ. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13186–13200
- 22 Lu YC, Gallant BM, Kwabi DG, Harding JR, Mitchell RR, Whittingham MS, Shao-Horn Y. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 750–768
- 23 Girishkumar G, McCloskey B, Luntz AC, Swanson S, Wilcke W. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2193–2203
- 24 Xu W, Wang J, Ding F, Chen X, Nasybulin E, Zhang Y, Zhang JG. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 513–537
- 25 Cheng XB, Zhang R, Zhao CZ, Zhang Q. *Chem Rev*, 2017, 117: 10403–10473
- 26 Lin D, Liu Y, Cui Y. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 194–206
- 27 Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, Dupont L, Tarascon JM. *Nature*, 2000, 407: 496–499
- 28 Cabana J, Monconduit L, Larcher D, Palacin MR. *Adv Mater*, 2010, 22: E170–E192
- 29 Ji X, Lee KT, Nazar LF. *Nat Mater*, 2009, 8: 500–506
- 30 Scrosati B, Garche J. *J Power Sources*, 2010, 195: 2419–2430
- 31 Lang SY, Shi Y, Guo YG, Wang D, Wen R, Wan LJ. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15835–15839
- 32 Mahankali K, Thangavel NK, Reddy Arava LM. *Nano Lett*, 2019, 19: 5229–5236
- 33 Lang SY, Xiao RJ, Gu L, Guo YG, Wen R, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 8147–8155
- 34 Kim H, Lee JT, Yushin G. *J Power Sources*, 2013, 226: 256–265

- 35 Lang SY, Shi Y, Guo YG, Wen R, Wan LJ. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14433–14437
- 36 Lu J, Li L, Park JB, Sun YK, Wu F, Amine K. *Chem Rev*, 2014, 114: 5611–5640
- 37 Zhang P, Zhao Y, Zhang X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2921–3004
- 38 Hong M, Yang C, Wong RA, Nakao A, Choi HC, Byon HR. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6190–6193
- 39 Virwani K, Ansari Y, Nguyen K, Moreno-Ortiz FJA, Kim J, Giammona MJ, Kim HC, La YH. *Beilstein J Nanotechnol*, 2019, 10: 930–940
- 40 Wen R, Hong M, Byon HR. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10870–10876
- 41 Shen ZZ, Lang SY, Shi Y, Ma JM, Wen R, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 6900–6905
- 42 Wen R, Byon HR. *Chem Commun*, 2014, 50: 2628–2631
- 43 Shen ZZ, Zhou C, Wen R, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 16007–16015
- 44 Peled E. *J Electrochem Soc*, 1979, 126: 2047–2051
- 45 Peled E, Golodnitsky D, Ardel G. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: L208–L210
- 46 Aurbach D, Markovsky B, Levi MD, Levi E, Schechter A, Moshkovich M, Cohen Y. *J Power Sources*, 1999, 81–82: 95–111
- 47 Cheng XB, Zhang R, Zhao CZ, Wei F, Zhang JG, Zhang Q. *Adv Sci*, 2016, 3: 1500213
- 48 Choi NS, Yew KH, Lee KY, Sung M, Kim H, Kim SS. *J Power Sources*, 2006, 161: 1254–1259
- 49 He YB, Liu M, Huang ZD, Zhang B, Yu Y, Li B, Kang F, Kim JK. *J Power Sources*, 2013, 239: 269–276
- 50 Li NW, Yin YX, Yang CP, Guo YG. *Adv Mater*, 2016, 28: 1853–1858
- 51 Peled E, Menachem C, Bar-Tow D, Melman A. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: L4–L7
- 52 Zheng J, Zheng H, Wang R, Ben L, Lu W, Chen L, Chen L, Li H. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 13229–13238
- 53 Luchkin SY, Lipovskikh SA, Katorova NS, Savina AA, Abakumov AM, Stevenson KJ. *Sci Rep*, 2020, 10: 8550
- 54 Liu XR, Deng X, Liu RR, Yan HJ, Guo YG, Wang D, Wan LJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 20317–20323
- 55 Huang S, Cheong LZ, Wang S, Wang D, Shen C. *Appl Surf Sci*, 2018, 452: 67–74
- 56 Kitta M, Sano H. *Langmuir*, 2017, 33: 1861–1866
- 57 Liu T, Lin L, Bi X, Tian L, Yang K, Liu J, Li M, Chen Z, Lu J, Amine K, Xu K, Pan F. *Nat Nanotech*, 2019, 14: 50–56
- 58 Liu XR, Wang L, Wan LJ, Wang D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 9573–9580
- 59 Zhang H, Wang D, Shen C. *Appl Surf Sci*, 2020, 507: 145059
- 60 Shi Y, Yan HJ, Wen R, Wan LJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 22063–22067
- 61 Wan J, Hao Y, Shi Y, Song YX, Yan HJ, Zheng J, Wen R, Wan LJ. *Nat Commun*, 2019, 10: 3265
- 62 Lang SY, Shen ZZ, Hu XC, Shi Y, Guo YG, Jia FF, Wang FY, Wen R, Wan LJ. *Nano Energy*, 2020, 75: 104967
- 63 Shi Y, Wan J, Li JY, Hu XC, Lang SY, Shen ZZ, Li G, Yan HJ, Jiang KC, Guo YG, Wen R, Wan LJ. *Nano Energy*, 2019, 61: 304–310
- 64 Zhang SS. *Electrochim Acta*, 2012, 70: 344–348
- 65 Gu Y, Wang WW, Li YJ, Wu QH, Tang S, Yan JW, Zheng MS, Wu DY, Fan CH, Hu WQ, Chen ZB, Fang Y, Zhang QH, Dong QF, Mao BW. *Nat Commun*, 2018, 9: 1339
- 66 Wang WW, Gu Y, Yan H, Li S, He JW, Xu HY, Wu QH, Yan JW, Mao BW. *Chem*, 2020, 6: 2728–2745
- 67 Meyerson ML, Sheavly JK, Dolocan A, Griffin MP, Pandit AH, Rodriguez R, Stephens RM, Vanden Bout DA, Heller A, Mullins CB. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 14882–14894
- 68 Li NW, Shi Y, Yin YX, Zeng XX, Li JY, Li CJ, Wan LJ, Wen R, Guo YG. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1505–1509
- 69 Quartarone E, Mustarelli P. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2525–2530
- 70 Yang C, Fu K, Zhang Y, Hitz E, Hu L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701169
- 71 Manthiram A, Yu X, Wang S. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 16103
- 72 Han F, Westover AS, Yue J, Fan X, Wang F, Chi M, Leonard DN, Dudney NJ, Wang H, Wang C. *Nat Energy*, 2019, 4: 187–196
- 73 Cheng XB, Zhao CZ, Yao YX, Liu H, Zhang Q. *Chem*, 2019, 5: 74–96
- 74 Ren Y, Shen Y, Lin Y, Nan CW. *Electrochem Commun*, 2015, 57: 27–30
- 75 Xiang Y, Li X, Cheng Y, Sun X, Yang Y. *Mater Today*, 2020, 36: 139–157
- 76 Tan DHS, Banerjee A, Chen Z, Meng YS. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 170–180
- 77 Guo HJ, Wang HX, Guo YJ, Liu GX, Wan J, Song YX, Yang XA, Jia FF, Wang FY, Guo YG, Wen R, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 20752–20762

- 78 Song Y, Shi Y, Wan J, Liu B, Wan LJ, Wen R. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2000465
- 79 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. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 94–98
- 80 Shi Y, Wan J, Liu GX, Zuo TT, Song YX, Liu B, Guo YG, Wen R, Wan LJ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 18120–18125
- 81 Bhattacharyya AJ, Fleig J, Guo YG, Maier J. *Adv Mater*, 2005, 17: 2630–2634
- 82 Clare E. Harvey, Evelien M. van Schroyen Lantman, Arjan J. G. Mankab and Bert M. Weckhuysen, *Chem. Commun.*, 2012, 48: 1742–1744
- 83 Dazzi A, Prater CB, Hu Q, Chase DB, Rabolt JF and Marcott C. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66: 1365–1384
- 84 Li Y, Li Y, Pei A, Yan K, Sun Y, Wu CL, Joubert LM, Chin R, Koh AL, Yu Y, Perrino J, Butz B, Chu S, Cui Y. *Science*, 2017, 358: 506–510
- 85 Ju Z, Nai J, Wang Y, Liu T, Zheng J, Yuan H, Sheng O, Jin C, Zhang W, Jin Z, Tian H, Liu Y, Tao X. *Nat Commun*, 2020, 11: 488
- 86 Liu Z, Bi Z, Shang Y, Liang Y, Yang P, Li X, Zhang C, Shang G. *Langmuir*, 2020, 36: 4689–4694
- 87 Liu Z, Bi Z, Shang Y, Liang Y, Yang P, Li X, Zhang C, Shang G. *Rev Sci Instruments*, 2020, 91: 103701

Recent progress of the electrode processes in lithium batteries *via in situ* electrochemical atomic force microscopy

Jing Wan^{1,2}, Zhen-Zhen Shen^{1,2}, Rui Wen^{1,2*}, Li-Jun Wan^{1,2}

¹ Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, and Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: ruiwen@iccas.ac.cn)

Abstract: With the increasing demands for energy utilization and storage, the secondary lithium batteries with high energy-density and high safety performance are being continuously developed and improved. An in-depth understanding of the electrochemical process and corresponding micro-mechanism at the electrode/electrolyte interface of lithium batteries during charging and discharging is beneficial to open new avenues of guiding the optimal design of battery materials. *In situ* electrochemical atomic force microscopy (AFM) combines high-resolution surface-imaging of AFM with electrochemical characterizations, unraveling the direct visualization and dynamic evolution of the electrode/electrolyte interface in a working battery at nanoscale. This article reviews the latest research progress of *in situ* electrochemical AFM investigations into the electrode processes of lithium batteries, including the interfacial reaction process of the conversion-type cathode, the dynamic evolution of the solid electrolyte interphase film at the electrode/electrolyte interface, and the structural evolution in solid-state lithium batteries.

Keywords: electrochemical atomic force microscopy, electrode/electrolyte interface, conversion-type cathode, solid electrolyte interphase film, solid-state lithium battery

doi: [10.1360/SSC-2020-0195](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0195)