

双束电子显微镜在锂离子电池研究中的应用

何雨桐¹, 谷海辰², 孔令俊¹

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 北京新能源汽车股份有限公司, 北京 100176)

摘要: 锂离子电池技术作为新能源储存领域重要的电池技术, 具有广阔的发展前景. 近年来, 电极材料的开发和制备工艺的优化成为了锂离子电池技术的研究重点. 双束电子显微镜又称聚焦离子束-扫描电子显微镜 (focused ion beam-scanning electron microscope, FIB-SEM), 是一种兼具微纳加工和显微成像功能的显微分析仪器, 具有精确定点加工、高分辨扫描成像、适用多种类样品等优点, 可为锂离子电池材料表征提供重要的技术支撑. 对锂离子电池材料研究中 FIB-SEM 的应用场景进行了总结, 归纳了 FIB-SEM 和其他仪器联用可实现的拓展功能. 最后, 对 FIB-SEM 在锂离子电池材料研究中的潜在应用进行了展望.

关键词: 聚焦离子束; 扫描电子显微镜; 仪器联用; 锂离子电池; 失效分析

中图分类号: O657; TM912

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2024)05-0286-09

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2024.05.002

CSTR: 32263.14.j.1006-3757.2024.05.002

Applications of Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope in Research of Lithium-Ion Battery

HE Yutong¹, GU Haichen², KONG Lingjun¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Beijing New Energy Vehicle Co. Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: As an important battery technology in the field of new energy storage, lithium-ion battery has a broad development prospect. In recent years, the development of battery materials and the optimization of the preparation processes have been the focus of lithium-ion battery technology research. Focused ion beam-scanning electron microscope (FIB-SEM) is a microanalysis instrument with both micromachining and imaging capabilities. It has the advantages of precision machining at micro/nano-meter scale, high-resolution imaging, and applicability to a wide range of samples, which can provide important technical support for material characterization of lithium-ion batteries. The various application statuses of FIB-SEM in the research of lithium-ion battery materials were summarized in detail, and the expanded functions of FIB-SEM combined with other instruments were also introduced. Finally, the development of FIB-SEM in the research of lithium-ion batteries was prospected.

Key words: focused ion beam; scanning electron microscope; instruments combination; lithium-ion battery; failure analysis

在碳中和与碳达峰目标的大背景下, 新型能源产业正处于快速发展的阶段. 电池储能技术具有高效节能、环保可持续等特点, 在新能源产业发展中

有至关重要的作用. 锂离子电池作为最具有发展前景的新型二次电池, 因其突出的能量密度、循环稳定性和环境友好性, 成为新能源存储电池产业中的

收稿日期: 2024-08-19; 修订日期: 2024-09-05.

作者简介: 何雨桐 (1993-), 女, 实验师, 研究方向: 大型仪器管理与测试, E-mail: hey@tju.edu.cn

通信作者: 孔令俊 (1990-), 女, 副研究员, 研究方向: 电化学储能材料, E-mail: ljkong@tju.edu.cn.

主力军. 在锂离子电池研究过程中, 如何对电池材料进行真实的表征来解释材料与性能之间的构效关系, 是探究科学问题的关键. 因此, 发展先进的仪器和表征技术来揭示电池材料结构及其原位变化对锂离子电池的研究具有重要的意义.

锂离子电池通常是由正极、负极、电解质、隔膜和封装材料等部分构成. 电池材料结构和微观形貌的常见表征方法有 X 射线衍射、X 射线电子能谱、拉曼光谱、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)等^[1]. 近年来, 双束电子显微镜在锂离子电池材料表征中的应用越来越广泛. 双束电子显微镜又被称为聚焦离子束-扫描电子显微镜(focused ion beam-scanning electron microscope, FIB-SEM), 聚焦离子束技术(FIB)是利用液态金属离子源产生聚焦离子束与材料表面相互作用, 实现材料的成像、刻蚀和沉积等功能. 该技术已在材料科学、生物、医学、化学等领域中广泛应用^[2]. 将 FIB 的加工能力和场发射扫描电子显微镜的成像分析能力相结合, FIB-SEM 可以针对特定位点同时进行切割和成像, 实现电池材料内部形貌的观察和分析, 为材料的微纳加工和表征分析开辟更加广阔的空间.

设计制备具有高容量、高安全性和长循环寿命的锂离子电池是众多科研工作者追求的共同目标. 在锂离子电池的充放电过程中, 锂离子在正极材料和负极材料嵌入和脱出. 大倍率充放电时, 锂离子的嵌入和脱出可能会引起正极材料和负极材料的结构失稳. 此外, 在负极材料的表面通常会生成不稳定的固体电解质界面(solid-electrolyte interface, SEI)层. 电极材料微观结构的变化直接影响锂离子电池的性能. 因此, 精准表征电极材料结构变化可以为制备高性能锂离子电池提供较为直接的技术支撑.

FIB-SEM 不仅可以利用 SEM 功能表征电池正极材料和负极材料的表面微观形貌, 还能够利用 FIB 对电极材料进行切割, 分析其内部的微观结构. 因此, FIB-SEM 也是电池失效分析的有效手段^[3]. 本文将从材料截面形貌表征、原位观测、三维重构技术、FIB-SEM 与其他仪器联用 4 个方面详细介绍 FIB-SEM 在锂离子电池研究中的应用实例.

1 材料截面形貌表征

1.1 正极材料

商业化的锂离子电池正极材料主要包括钴酸锂、锰酸锂、磷酸锂和三元材料. 镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCM)型和镍钴铝酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCA)型三元正极材料因具有高比容量、高电压、低成本等优点, 是目前锂离子电池中应用最广泛的材料之一. 此类三元正极材料通常展现出由纳米颗粒团聚而成的微米级类球状的微观形貌. 在充放电过程中, 这种分级结构可能会由于锂离子嵌入脱出导致内部应变, 进而引起分级结构坍塌, 产生颗粒裂纹. 这种裂纹不仅会导致正极材料阻抗增加, 还会加速正极材料的粉化, 是影响三元正极材料循环性能的主要因素^[4]. 仅从微球表面难以判断是否有内部裂纹生成, 因此可以用 FIB-SEM 分析表征三元正极材料的微裂纹^[5-7]. 相比于液氮脆断和抛光等常用的断面制备方法, FIB-SEM 能够在特定区域进行切割, 获得特定深度的剖面后直接进行形貌观察. Kim 等^[8]将 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 使用锂和钴前驱体的乙醇溶液进行表面处理和煅烧后得到 ST- $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, 采用 FIB 切割后用 SEM 观察对比两种材料在 150 个充放电循环后正极材料的形貌变化. 由图 1 可知, 材料 ST- $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 相较未处理的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, 由内向外延伸的裂纹明显减少, 展现出了更优异的循环稳定性. 目前, 改善颗粒裂纹的方法主要有掺杂、表面修饰和单晶结构设计等. 在观察二次颗粒正极材料或含有粘结剂的电极极片的截面时, 经常观察到截面有许多竖直线纹[如图 1(b)], 这种条纹形貌是在离子束加工过程中产生的, 被称为“窗帘效应”(curtain effect). 减小加工束流、增加离子束驻留时间、在样品表面沉积保护层或者改变离子束的入射方向, 均可以在一定程度上缓解“窗帘效应”.

1.2 负极材料

目前, 商用的锂离子电池负极材料主要以石墨类材料为主, 但是由于石墨层间 LiC_6 的储锂机制, 用作负极的理论容量仅为 372 mAh/g, 提升空间十分有限. 纯硅负极材料具有较高的理论容量, 高达 4 200 mAh/g, 远高于石墨类负极材料. 但是纯硅材料在充放电过程中发生剧烈的体积变化通常会导

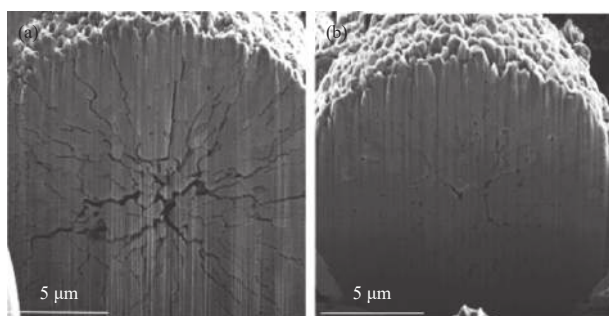


图 1 循环 150 圈后的 (a) $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 颗粒和 (b) $\text{ST-LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 颗粒的 FIB-SEM 截面图^[8]

Fig. 1 FIB-SEM cross-section images of (a) $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ and (b) $\text{ST-LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ particles after 150 cycles^[8]

致材料脆裂和粉化,造成循环性能的急剧衰减.因此,改善硅基材料结构稳定性是锂离子电池硅负极的主要研究方向.近年来,研究人员通常采用设计硅基复合材料或多孔纳米结构的方式来缓解体积膨胀.利用 FIB-SEM 可以表征硅基负极材料的内部微孔结构,并分析循环前后的截面形貌变化^[9-10]. Ma 等^[10]制备了具有中空结构的碳纳米管@硅复合材料,利用 FIB-SEM 对比了锂化/去锂化的截面形貌,观察到锂化后因体积膨胀导致中空孔道被填满.经过多次循环后,复合材料仍能保持原始结构,证明了该复合材料能够有效限制 SEI 层的过度增长,延长循环寿命.

锂金属用作负极材料时,容易在充放电过程中产生锂枝晶和“死锂”,导致库伦效率降低,安全性下降.如何实现均匀的锂沉积是亟待解决的难题.

FIB-SEM 是研究锂沉积致密性和成核生长机理的有效工具^[11-12].已报道的改善锂沉积情况的策略有界面控制、采用保护层、电极的结构设计和电解质调控等^[13-14].由于金属锂和 SEI 层具有较低熔点和较低密度,常温下高能的镓离子会对样品造成局部加热、表面损伤和镓离子注入,甚至形成锂-镓合金^[15].采用冷冻聚焦离子束-扫描电子显微镜(cryogenic focused ion beam-scanning electron microscope, cryo-FIB-SEM)可以在全程冷冻条件下获得金属锂和 SEI 层的三维沉积形貌^[16-18],该条件下制备的截面十分致密,更接近原始形貌,能够有效获取金属锂以及原始界面的结构信息.

2 原位观测

锂离子电池在工况条件下的原位显微学研究能够为电池材料的研究提供直接的实验依据,对高性能电极材料的开发至关重要.通过在仪器样品仓内构建接近锂离子电池真实工作的条件,利用 FIB-SEM 进行原位观测,可以方便有效地实时追踪电池材料在循环过程中微纳米尺度的形貌演变并进行机理研究. Cheng 等^[19]使用 FIB-SEM 制备了铝集流体上 NMC-811($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$)二次颗粒的截面,将其组装成电池后,进一步结合 SEM 与电化学工作站,利用图 2(a)中的装置实现了正极二次颗粒在充放电过程中的原位观测,并揭示了其内裂纹的生成和扩散机制.裂纹从二次颗粒的中心开始形成,逐渐延伸生长到表面,呈现“生长-停滞-生长”的机制.

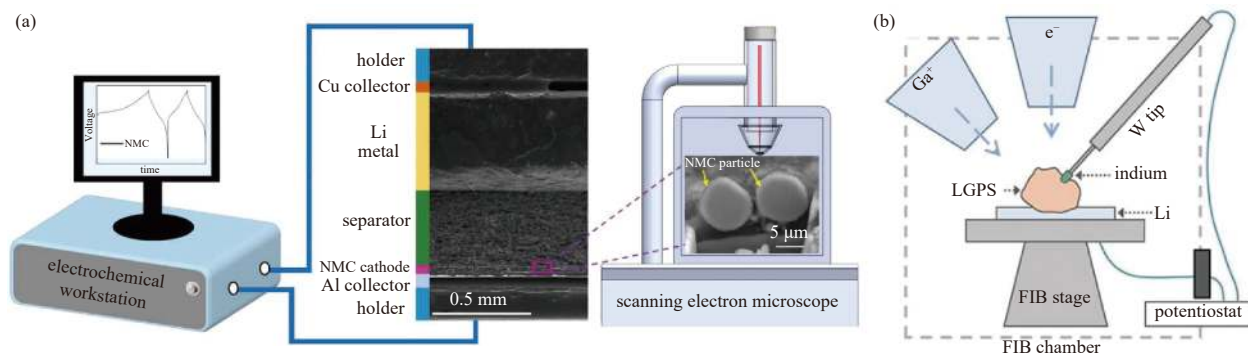


图 2 (a) 原位观察真实电池循环中富镍 NMC-811 正极颗粒的装置示意图^[19], (b) 在 FIB-SEM 内的电化学装置示意图, 包含 Li 电极、LGPS 固态电解质和 In 包覆的 W 针尖作为对电极^[21]

Fig. 2 (a) Schematic illustration of *in situ* battery setup for observation of individual NMC-811 particle under realistic conditions^[19], (b) schematic of electrochemical device comprising Li anode, LGPS SE, and W tip coated with In as the counter electrode inside FIB-SEM^[21]

在固态电池中,一般采用复合正极材料,包含电极活性材料、固态电解质和导电剂。正极材料和固态电解质的界面问题是固态锂离子电池研究中的关键科学问题^[20]。正极材料在充放电过程中的体积变化会导致固-固界面产生应力,从而形成裂纹。利用 FIB-SEM 进行截面观察在固态电池的失效分析中起到不可或缺的作用。Zhao 等^[21]构建了原位电化学装置,如图 2(b)所示,分析了固态电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 的化学-机械失效机制,原位观察了 LGPS 裂纹的产生和颗粒粉化的过程。FIB-SEM 机械手的钨针尖作为工作电极,金属锂为对电极,采用金属钢连接钨针尖和固态电解质,并确保各部分之间接触良好。在锂化过程中发现 LGPS 的碎裂具有尺寸效应。

除上述实例外,目前 FIB-SEM 还被报道可实现负极材料的体积膨胀^[22]和全固态电池中锂枝晶生长过程的原位观测^[23-24]。Zhao 等^[23]为锂枝晶在固态电解质中的生长提供了新的视角,利用 FIB-SEM 实时观察到了固态电解质的裂纹产生,并逐渐在裂纹处出现大量锂枝晶。他们又进一步原位观察了微米级单颗粒固态电池中锂枝晶产生的过程,证实了是由于锂金属沉积导致固态电解质颗粒裂开并逐渐扩展。

3 三维重构

电极材料的截面观察和原位观测主要是提供样品的二维形貌信息,在电池微观结构的研究中还需要获取更详细的信息。三维重构是 FIB-SEM 的重要功能之一。通过离子束对样品进行逐层切割(切片厚度可调节),并利用 SEM 收集样品的形貌信息,

经过反复的切割和成像过程,将收集到的二维图像由软件处理后得到样品的三维结构信息。三维成像的分辨率与切片厚度和 SEM 成像水平息息相关。三维重构不仅能对样品三维空间结构进行可视化分析,还可以获取活性材料颗粒度统计、导电剂、粘结剂、孔隙百分比计算等深层信息。

Song 等^[25]对不同循环次数下的电极片进行了三维重构,切割区域如图 3(a)所示,利用 FIB-SEM 分析了 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ 正极颗粒、炭黑及粘结剂等非活性物质的形貌变化。随着循环次数的增加,活性材料的碎裂会导致电池容量衰减。在电极片内正极材料的性状并不是均匀变化的,而是与二次颗粒在电极片中的深度相关。Yang 等^[26]利用 cryo-FIB-SEM 观察循环后锂金属负极的形貌并进行了三维重构,研究表明不同电解液会对循环后的负极材料中锂枝晶和孔隙的产生有显著影响。

由于 FIB-SEM 的加工范围有限,层层切割采集 SEM 图像耗时较长,在几微米到十几微米尺寸的样品中应用较为广泛。微纳米尺度的三维重构可由 TEM 和 X 射线纳米断层扫描(nano-CT)实现,TEM 的分辨率高于 nano-CT。而毫米级以上的三维重构通常采用 X 射线微断层扫描(micro-CT)^[27]。将 FIB-SEM 与 micro-CT 相结合,能够实现具有纳米孔隙特征的大尺度三维结构重构^[28]。图 3(b)是 FIB-SEM 和 micro-CT 进行电极三维重构的基本步骤^[29]。首先利用 micro-CT 获得活性颗粒的三维框架结构信息(I),再利用 FIB-SEM 分别获取微米尺度下碳粘结剂的分布情况(II)以及纳米尺度下碳粘结剂内部孔隙结构(III),综合得到了不同层次下的电极结构信息(IV)。电极片的三维重构有助于开展对电极

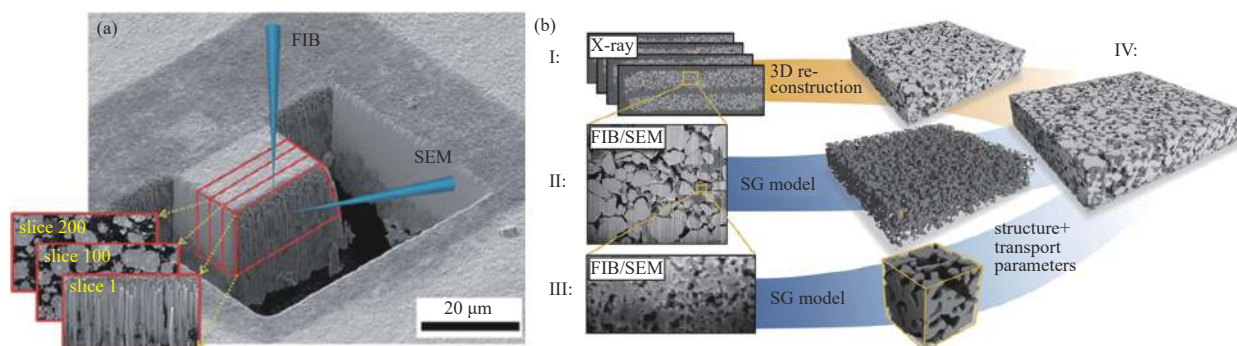


图3 (a)电极片用于 FIB-SEM 三维重构的切割区域^[25], (b)通过 FIB-SEM 和 micro-CT 进行电极三维重构^[29]

Fig. 3 (a) FIB-SEM configuration and trench formed within electrode sample^[25], (b) 3D reconstruction of electrode sample using FIB-SEM and micro-CT^[29]

传输过程的研究.

4 FIB-SEM 与其他技术联用

对于锂离子电池材料的表征,可使用 TEM 观察样品的高分辨图像,分析晶体结构.但受限于电子的穿透能力,测试对样品的厚度要求较高.对于边缘较薄的电池材料,可以直接进行 TEM 观测,大多数情况下则需要对样品进行减薄.常规的减薄方法有机械减薄、离子减薄、超薄切片和聚焦离子束切割等.对于活性物质分布不均的电极片或小尺寸的正极颗粒,采用传统的机械研磨和离子减薄方法难以获得理想的 TEM 样品.而 FIB-SEM 可以通过成像观察,从电极或二次颗粒的特定位置提取所需要分析的样品,进一步减薄获得厚度在 100 nm 以下的样品. FIB-SEM 制备样品的厚度可以通过两种方法预测,一个是直接观测,另一个是根据 SEM 衬度判断厚度.当加速电子遇到轻而薄的样品时容易穿过,则衬度亮,反之衬度暗.使用镱离子减薄样品容易发生离子注入导致样品损伤,产生的非晶层将影响微观结构的观察,选择合适的减薄条件可以减少这种损伤.

正极材料在反复脱嵌锂的过程中会发生阳离子混排、晶体由层状结构通过尖晶石转变为岩盐相等问题,阻碍锂离子的迁移,降低倍率性能,通过高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(high-angle

annular dark-field scanning transmission electron microscope, HAADF-STEM)可以观察到这种相变^[4, 30-31]. Zhang 等^[32]对比了一种准单晶 NMC-811 (QSC-811)和单晶 NMC-811(SC-811),它们的外部形貌基本一致,通过 FIB 切开能够观察到 QSC-811 中存在更多的晶界,使用 FIB 进一步制备 TEM 样品,并通过 HAADF-STEM 观察循环后的正极颗粒表面.如图 4 所示,相比于 SC-811, QSC-811 有厚度达 20 nm 以上的表面重建层,包含随机分布的 O1 层错和晶格畸变等结构.晶界的存在导致颗粒更容易被电解液渗透发生反应,因此单晶优化策略是正极材料的改性手段之一.

对于全固态电池,利用 FIB-SEM 的切割和沉积功能,可以构建薄膜纳米电池装置用于 TEM 原位观测^[33],获得其形貌及结构变化、界面演化和晶体学缺陷等信息. Gong 等^[34]利用 FIB 将正负极(LiCoO₂和 Au)和固态电解质 Li_{6.75}La_{2.84}Y_{0.16}Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂镀在原位加电芯片上,再对部分正极区域减薄,通过 TEM 观测到了 LiCoO₂的结构演变和多晶化现象.将冷冻 FIB-SEM 和冷冻 TEM 联用还可以研究电极和电解质的界面,例如正极电解质界面(cathode-electrolyte interface, CEI)与 SEI 层等^[15].

FIB-SEM 与电子背散射衍射技术(electron backscattering diffraction, EBSD)探测器联用,可以进一步分析截面晶粒的尺寸和取向分布^[35]. Quinn

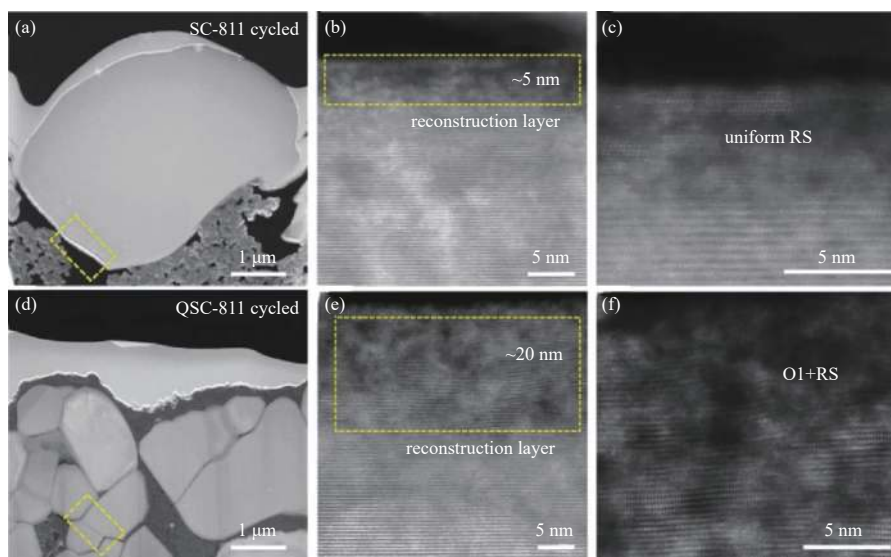


图 4 循环后的(a) ~ (c) SC-811 和(d) ~ (f) QSC-811 的截面形貌以及颗粒表面的 HAADF-STEM 图^[32]

Fig. 4 Cross-section images and HAADF-STEM images of (a) ~ (c) cycled SC-811 surface, (d) ~ (f) cycled QSC-811 surface^[32]

等^[36]通过EBSD研究了NMC材料的晶粒取向分布和晶界信息,探究了可能的锂离子传输机理。如图5(a)所示,结合FIB的连续切割和EBSD成像,可以实现3D EBSD重构,获得更全面的晶体取向信息。

三元正极材料中经常掺杂Al、Mg、Ti等金属离子以增强晶格稳定性^[37],提高锂离子传输速率。能量色散X射线谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)可用于补充截面成分信息。Zhang等^[38]通过FIB获得了 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 二次颗粒的截面,并用EDS点扫对二次颗粒内部的组分进行分析,结果表明了Mg元素的浓度呈梯度变化。颗粒中心处Ni元素的含量最高,由中心到表面逐渐降低,表面Mg元素含量最高,由中心到表面逐渐升高,而Co元素的含量几乎不随位置发生变化。Tu等^[39]设计了一种离子交换的方法,在锂金属表面沉积Sn层,从而抑制锂枝晶产生,同时提供了离子快速传输的界面。采用cryo-FIB-SEM获得样品截面,并结合EDS元素分析和面扫[图5(b)],表征得到材料的

三层结构,上层是冷冻的电解质,中间是富Sn层,下层是金属锂,证明了Sn保护层的存在。

利用FIB切割样品后,可进一步采用飞行时间二次离子质谱(time of flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS)分析电极表面或固态电池界面处的轻元素,尤其是锂元素分布^[40-42]。离子束作用于样品表面,产生的二次离子信号进入离子通道,并通过高压脉冲获得相同的能量,不同质量的离子飞行速度不同,根据飞行时间可以对元素进行定性分析。Wu等^[40]采用全氟化电解质改善电池的热稳定性,利用FIB-TOF-SIMS表征在不同电解质中循环后的NMC811正极表面的元素深度分布。相比于原始正极和常规碳酸盐电解质中循环后的脱锂NMC811(C-NMC811),全氟化电解质中的脱锂NMC811(F-NMC811)表面检测到F信号的显著提高[图5(c)],另外弱O和高Li信号共同表明了富含LiF的CEI保护层的形成。韩瑶等^[43]基于装备EDS和EBSD附件的SEM,利用FIB与TOF-SIMS联用技术,设计实现在真空环境下一次性装样完成

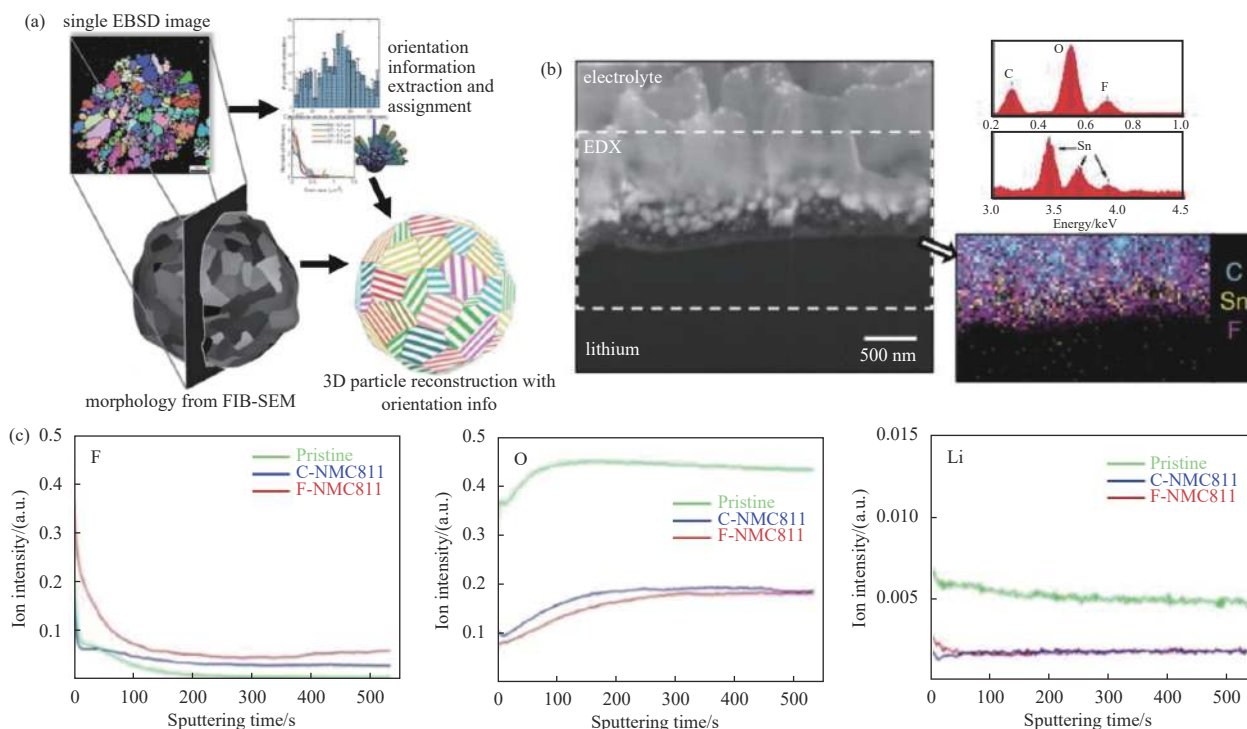


图5 (a)包含形貌和晶粒取向信息的颗粒三维重构图^[36]; (b)冷冻FIB-SEM制备的薄膜截面图,虚线部分为EDS测试区域及对应的EDS结果^[39]; (c)FIB-TOF-SIMS表征得到的正极材料中的F、O、Li元素分布^[40]

Fig. 5 (a) 3D reconstruction of particle with morphological and grain orientation data^[36]; (b) cryo-FIB-SEM image of cross-section, with dashed lines showing EDS location, and corresponding EDS spectra^[39]; (c) F, O, and Li element distributions in sputtered cathodes for FIB-TOF-SIMS^[40]

锂电正极材料内部结构及元素分布的表征. 利用 SEM 观察颗粒内部的形貌, EDS 对镍钴锰三元正极材料进行半定量的元素分析, EBSD 分析晶粒尺寸, TOF-SIMS 进一步分析 Li、Ni、Co、Mn、Al 和 Si 元素的分布及包覆情况, 为锂电材料构效关系的精确表征提供了一种新思路.

5 总结与展望

FIB-SEM 在锂离子电池研究中已得到了广泛的应用. 利用 FIB-SEM 的精确加工和显微成像功能可以表征电池材料的内部及界面的形貌变化. 同时, FIB-SEM 不仅是 TEM 样品制备的重要工具, 还可以进一步结合 EDS、EBSD、TOF-SIMS 等多种表征技术, 实现对锂离子电池充放电机理的深入解析. FIB-SEM 技术仍需要不断发展, 以期实现高效率、高分辨率、低损伤和高加工精度的目标. 近期面世的飞秒激光-聚焦离子束加工平台具备了超出传统 FIB 5 000 倍以上的加工效率, 提供了大尺寸高通量加工的新途径. 针对不同的电极材料, 筛选合适的 FIB-SEM 制样条件, 有望显著减少离子束对活性材料的损伤, 获取更加准确真实的样品信息. 对于对电子束和离子束敏感的电极材料和界面, cryo-FIB 更有利于保留样品的原始结构, 避免对样品形貌和结构的正确分析产生影响. 利用 FIB-SEM 制备样品截面或薄片, 合理设计原位电池模型, 利用 SEM 和 TEM 等高时间分辨率表征技术, 联合 EDS、TOF-SIMS 等成分分析手段, 有望实现工况条件下锂离子电池结构演变和失效机制的实时观测和分析, 为其中关键动态过程的多维度全局表征带来新的突破. 除文中描述的锂离子电池研究之外, 目前 FIB-SEM 在钠电池和锌电池等领域中也已经有诸多应用, 相信未来有望在储能电池研究领域充分发挥其优势, 助力电池体系的精确表征和技术发展.

参考文献:

- [1] 拱越, 谷林. 锂离子电池材料的电子显微学分析方法 [J]. 储能科学与技术, 2019, 8(6): 1260-1270. [GONG Yue, GU Lin. Transmission electron microscopy of lithium ion battery materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8(6): 1260-1270.]
- [2] 李晓敏. 冷冻双束扫描电镜的开放与管理 [J]. 分析测试技术与仪器, 2021, 27(1): 36-43. [LI Xiaomin. Sharing and management of dual beam (SEM/FIB) electron microscope with cryo-preparation system[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2021, 27(1): 36-43.]
- [3] Sun Y K, Yuan Y B, Lu L G, et al. A comprehensive research on internal short circuits caused by copper particle contaminants on cathode in lithium-ion batteries[J]. *eTransportation*, 2022, 13: 100183.
- [4] 吴彩云, 冯传启, 张朝峰, 等. 层状镍钴锰酸锂三元正极材料的研究进展 [J]. 电池, 2022, 52(1): 3-7. [WU Caiyun, FENG Chuanqi, ZHANG Chaofeng, et al. Research progress in layered lithium nickel cobalt manganese oxide ternary cathode material[J]. Battery Bimonthly, 2022, 52(1): 3-7.]
- [5] Trevisanello E, Ruess R, Conforto G, et al. Polycrystalline and single crystalline NCM cathode materials-quantifying particle cracking, active surface area, and lithium diffusion[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(18): 2003400.
- [6] Sui T, Song B H, Dluhos J, et al. Nanoscale chemical mapping of Li-ion battery cathode material by FIB-SEM and TOF-SIMS multi-modal microscopy[J]. *Nano Energy*, 2015, 17: 254-260.
- [7] Romano Brandt L, Marie J J, Moxham T, et al. Synchrotron X-ray quantitative evaluation of transient deformation and damage phenomena in a single nickel-rich cathode particle[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3556-3566.
- [8] Kim H, Kim M G, Jeong H Y, et al. A new coating method for alleviating surface degradation of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material: nanoscale surface treatment of primary particles[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(3): 2111-2119.
- [9] Jia H P, Zheng J M, Song J H, et al. A novel approach to synthesize micrometer-sized porous silicon as a high performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 589-597.
- [10] Ma T Y, Xu H Y, Yu X N, et al. Lithiation behavior of coaxial hollow nanocables of carbon-silicon composite[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2274-2280.
- [11] Cai Y C, Zhang Q, Lu Y, et al. An ionic liquid electrolyte with enhanced Li^+ transport ability enables stable Li deposition for high-performance Li- O_2 batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(49): 25973-25980.
- [12] Dong K, Xu Y L, Tan J W, et al. Unravelling the mechanism of lithium nucleation and growth and the

- interaction with the solid electrolyte interface[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(5): 1719-1728.
- [13] Guo D, Shinde D B, Shin W, et al. Foldable solid-state batteries enabled by electrolyte mediation in covalent organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(23): e2201410.
- [14] Kim J Y, Chae O B, Wu M, et al. Extraordinary dendrite-free Li deposition on highly uniform facet wrinkled Cu substrates in carbonate electrolytes[J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105736.
- [15] Wang X F, Li Y J, Meng Y S. Cryogenic electron microscopy for characterizing and diagnosing batteries[J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2225-2234.
- [16] Tu Z Y, Choudhury S, Zachman M J, et al. Designing artificial solid-electrolyte interphases for single-ion and high-efficiency transport in batteries[J]. *Joule*, 2017, 1(2): 394-406.
- [17] Zachman M J, Tu Z Y, Archer L A, et al. Nanoscale elemental mapping of intact solid-liquid interfaces and reactive materials in energy devices enabled by cryo-FIB/SEM[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(4): 1224-1232.
- [18] Zachman M J, Tu Z Y, Choudhury S, et al. Cryo-STEM mapping of solid-liquid interfaces and dendrites in lithium-metal batteries[J]. *Nature*, 2018, 560(7718): 345-349.
- [19] Cheng X P, Li Y H, Cao T C, et al. Real-time observation of chemomechanical breakdown in a layered nickel-rich oxide cathode realized by *in situ* scanning electron microscopy[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(5): 1703-1710.
- [20] Kalnaus S, Dudney N J, Westover A S, et al. Solid-state batteries: the critical role of mechanics[J]. *Science*, 2023, 381(6664): eabg5998.
- [21] Zhao J, Zhao C, Zhu J, et al. Size-dependent chemomechanical failure of sulfide solid electrolyte particles during electrochemical reaction with lithium[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(1): 411-418.
- [22] Zhou X W, Li T Y, Cui Y, et al. *In situ* focused ion beam scanning electron microscope study of microstructural evolution of single tin particle anode for Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(2): 1733-1738.
- [23] Zhao J, Tang Y F, Dai Q S, et al. *In situ* observation of Li deposition-induced cracking in garnet solid electrolytes[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, 5(2): 524-532.
- [24] Cao T C, Xu R, Cheng X P, et al. Chemomechanical origins of the dynamic evolution of isolated Li filaments in inorganic solid-state electrolytes[J]. *Nano Letters*, 2024, 24(6): 1843-1850.
- [25] Song B H, Sui T, Ying S Q, et al. Nano-structural changes in Li-ion battery cathodes during cycling revealed by FIB-SEM serial sectioning tomography[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(35): 18171-18179.
- [26] Yang Y, Davies D M, Yin Y J, et al. High-efficiency lithium-metal anode enabled by liquefied gas electrolytes[J]. *Joule*, 2019, 3(8): 1986-2000.
- [27] Daemi S R, Tan C, Volkenandt T, et al. Visualizing the carbon binder phase of battery electrodes in three dimensions[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(8): 3702-3710.
- [28] 巫湘坤, 詹秋设, 张兰, 等. 锂电池极片微结构优化及可控制备技术进展 [J]. *应用化学*, 2018, 35(9): 1076-1092. [WU Xiangkun, ZHAN Qiushe, ZHANG Lan, et al. Progress on microstructural optimization and controllable preparation technology for lithium ion battery electrodes[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2018, 35(9): 1076-1092.]
- [29] Zielke L, Hutzenlaub T, Wheeler D R, et al. Three-phase multiscale modeling of a LiCoO₂ cathode: combining the advantages of FIB-SEM imaging and X-ray tomography[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(5): 1401612.
- [30] Fan X M, Hu G R, Zhang B, et al. Crack-free single-crystalline Ni-rich layered NCM cathode enable superior cycling performance of lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104450.
- [31] Wang W J, Shi Y K, Li P F, et al. Rational rock-salt phase engineering of a nickel-rich layered cathode interface for enhanced rate and cycling stability[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(12): 4283-4294.
- [32] Zhang R, Wang C Y, Ge M Y, et al. Accelerated degradation in a quasi-single-crystalline layered oxide cathode for lithium-ion batteries caused by residual grain boundaries[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(9): 3818-3824.
- [33] 姬鹏翔, 雷鑫铖, 苏东. 锂离子电池原位透射电镜方法的综合比较 [J]. *电子显微学报*, 2023, 42(5): 615-628. [JI Pengxiang, LEI Xincheng, SU Dong. Comprehensive comparison of *in situ* transmission electron microscopy methods for lithium-ion batteries[J].

- [Journal of Chinese Electron Microscopy Society](#), 2023, 42(5): 615-628.]
- [34] Gong Y, Zhang J N, Jiang L W, et al. *In situ* atomic-scale observation of electrochemical delithiation induced structure evolution of LiCoO_2 cathode in a working all-solid-state battery[J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2017, 139(12): 4274-4277.
- [35] Cadiou F, Douillard T, Besnard N, et al. Multiscale characterization of composite electrode microstructures for high density lithium-ion batteries guided by the specificities of their electronic and ionic transport mechanisms[J]. [Journal of the Electrochemical Society](#), 2020, 167(10): 100521.
- [36] Quinn A, Moutinho H, Usseglio-Viretta F, et al. Electron backscatter diffraction for investigating lithium-ion electrode particle architectures[J]. [Cell Reports Physical Science](#), 2020, 1(8): 100137.
- [37] Guo W S, Wei W, Zhu H W, et al. *In situ* surface engineering enables high interface stability and rapid reaction kinetics for Ni-rich cathodes[J]. [eScience](#), 2023, 3(1): 100082.
- [38] Zhang Y D, Li H, Liu J X, et al. $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ cathode materials with Mg-concentration gradient for rechargeable lithium-ion batteries[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2019, 7(36): 20958-20964.
- [39] Tu Z Y, Choudhury S, Zachman M J, et al. Fast ion transport at solid-solid interfaces in hybrid battery anodes[J]. [Nature Energy](#), 2018, 3: 310-316.
- [40] Wu Y, Feng X N, Liu X, et al. In-built ultraconformal interphases enable high-safety practical lithium batteries[J]. [Energy Storage Materials](#), 2021, 43: 248-257.
- [41] Zhang J X, Wang P F, Bai P X, et al. Interfacial design for a 4.6 V high-voltage single-crystalline LiCoO_2 cathode[J]. [Advanced Materials](#), 2022, 34(8): 2108353.
- [42] Lu Y, Zhao C Z, Zhang R, et al. The carrier transition from Li atoms to Li vacancies in solid-state lithium alloy anodes[J]. [Science Advances](#), 2021, 7(38): eabi5520.
- [43] 韩瑶, 朱燕华, 鲍中秋, 等. 锂电池内部结构原位表征方法开发与验证 [J]. 实验室研究与探索, 2024, 43(5): 24-27, 67. [HAN Yao, ZHU Yanhua, BAO Zhongqiu, et al. Development and verification of *in-situ* characterization methods for the internal structure of lithium batteries[J]. [Research and Exploration of Laboratory](#), 2024, 43(5): 24-27, 67.]