

电池材料单颗粒分析方法

徐 为, 邹国强, 侯红帅, 纪效波

(中南大学, 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 相比于构建多孔电极的传统测试方法, 从单个颗粒尺度直接对电池材料进行研究可以获取材料的本征特性, 有助于更加深入的理解材料的电化学反应机制。讨论了几种单颗粒分析方法在电池材料研究中的应用, 包括微电流固定接触法、单颗粒碰撞法、微流控分析法以及光谱学单颗粒分析法, 并对单颗粒分析方法的前景进行了展望。

关键词: 二次离子电池; 电极材料; 电化学; 光谱学

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0185-09

网络出版时间: 2021-12-27



Single Particle Analysis Method for Battery Materials

XU Wei, ZOU Guoqiang, HOU Hongshuai, JI Xiaobo

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Compared with the conventional analysis methods for the porous electrode, this paper represents some methods for single particle analysis in battery research, *i.e.*, microelectrode contacting method, single particle collision method, microfluidic analysis method and spectral analysis method. In the single particle analysis methods, some intrinsic properties of the battery materials can be obtained by analyzing directly in single particle scale, thus clarifying the electrochemical reaction mechanism of the material.

Keywords: rechargeable batteries; electrode material; electrochemistry; spectroscopy

二次离子电池作为一种优秀的能量储存装置, 已经被广泛应用于各种便携式电子设备以及电动汽车^[1-3]。另外, 二次离子电池也可作为关键的能量储存与转化节点, 将间歇性、不稳定的绿色能源(包括风能、太阳能、潮汐能等)转化为持续稳定的电能输出^[4-7]。电极活性材料是二次离子电池的核心组成部分之一, 与电池的能量密度、倍率性能、稳定性、安全性等关键性能参数息息相关, 对于电极材料的性能以及电化学反应过程机制的研究也一直是电池研究领域的重中之重^[8]。消费者对二次离子电池日益增长的性能提升需求, 持续推动着研究者进一步开发已有电池材料, 以趋近其理论极限,

或者开发新型的高性能电池材料, 这些都要求研究者对电池材料的电化学反应过程机制有更深入的研究和理解, 也促进了电池材料分析方法的持续改进与突破^[9-11], 单颗粒分析方法是具有开发潜力与应用前景的分析方法之一。

在传统的电池材料研究过程中, 通常将电池材料与导电碳以及黏结剂等辅助材料进行混合, 构建多孔复合电极进行测试, 其测试对象为大量材料粒子的集合体, 得到的是所有粒子的电化学反馈信号的混合, 掩盖了单个粒子电化学行为的个性特征。且辅助材料的本身性质、混合比例、电极的结构和厚度等因素都会对电化学测试结果产生影响, 对活

收稿日期: 2021-07-22。 修订日期: 2021-09-03。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1907805)。

第一作者: 徐 为(1989—), 男, 博士。

通信作者: 纪效波(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-07-22. Revised date: 2021-09-03.

First author: XU Wei (1989—), male, Ph.D..

E-mail: 464617745@qq.com

Correspondent author: JI Xiaobo (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xji@csu.edu.cn

性电极材料的性能反馈也势必造成一定偏差,不能真实反映其本征性能特征,这些都极大地阻碍了研究者们对正极材料工作机理的深入理解^[12–13]。而在单粒子尺度上对电池活性电极材料进行直接研究,可以避免这些额外因素的影响,获得电池材料的最本征性能参数,对促进电池材料研究的进一步发展具有十分重要的理论意义^[14–18]。电池材料单颗粒分析方法主要分为 2 类,一种直接获取单个颗粒上发生电化学反应产生的电信号,从而直接对电化学反应的过程及机制进行研究,包括单颗粒碰撞法^[19–26]、微电极固定接触法^[27–39]、微流控法^[40–43]等;另一种通过光学手段对材料发生电化学反应时的形貌、结构、相变等进行表征,从而间接的反映材料发生电化学反应的过程与机制^[44–66]。本综述从这 2 个方面对电池材料的单颗粒分析方法的进展

进行了总结与归纳。

1 单颗粒电化学分析方法

1.1 微电极固定接触法

由于在单个颗粒上进行的电化学反应具有持续时间短、电化学信号极弱等特点,一般采用超微电极作为工作电极进行检测,其中最直观的一种检测策略是直接将被测的单个颗粒固定在微电极表面,然后进行一系列的电化学检测。

2018 年, Tsai 等^[36]将钨丝微电极与待测的电池材料颗粒(NMC 333: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 和 NCA: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)进行接触,然后通过铂溅射沉积的方式,使颗粒黏附在电极上(图 1a~图 1c),同时降低颗粒与电极之间的接触电阻,之后通过一系列的充放电实验对电池材料的电化学反应

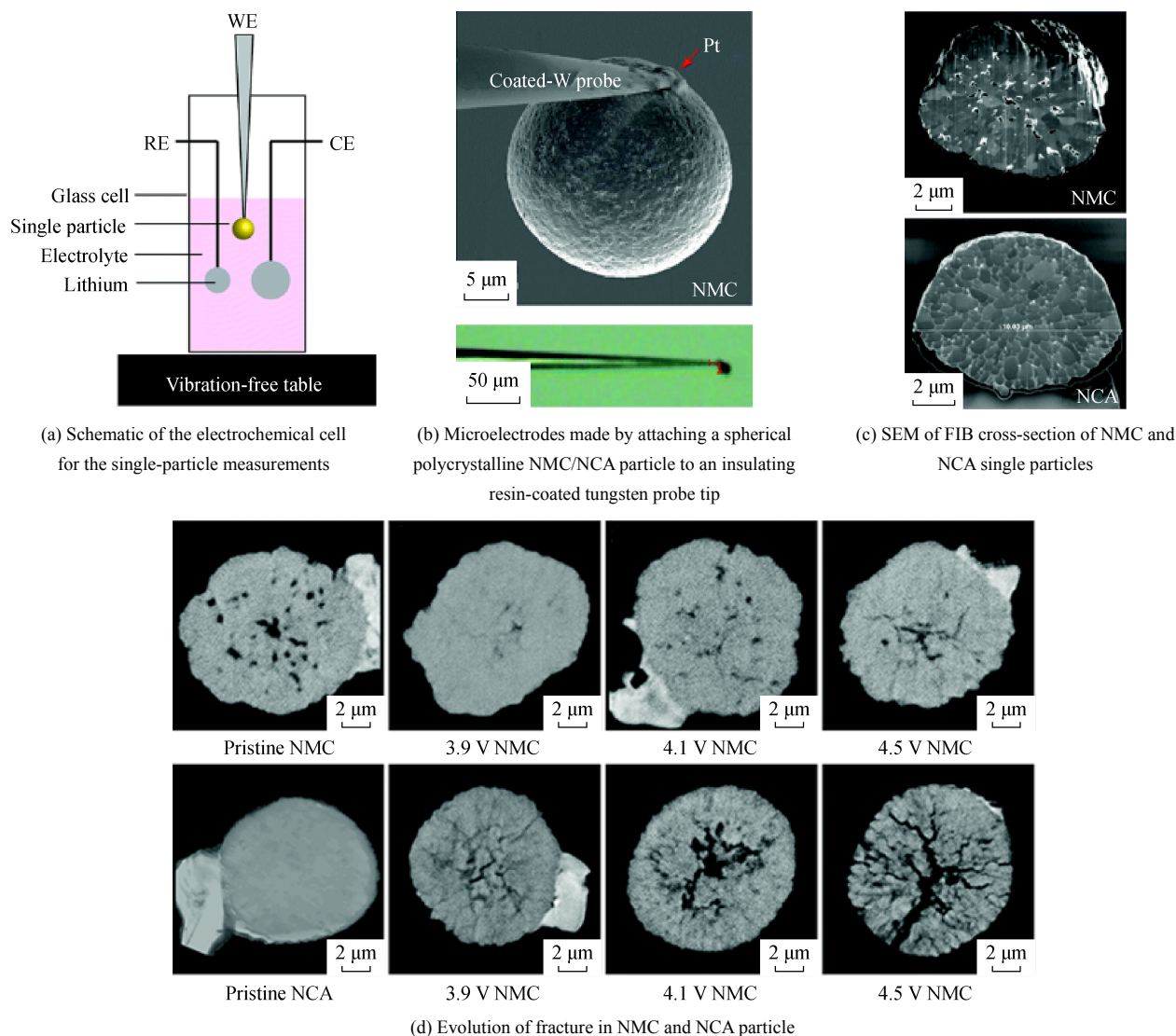


图 1 微电极固定接触法示意图及单颗粒结构变化^[36]

Fig. 1 Schematic of microelectrode-particle contacting method and diagram of particle structure^[36]

机制进行研究。结果显示, 2 种材料的单个颗粒在不同荷电状态下的界面电荷转移动力学具有明显的区别, 另外通过透射 X 射线显微镜也发现 NMC 333 (图 1d) 与 NCA (图 1e) 2 种颗粒都会随着荷电状态的增加而发生碎裂, 并且 NCA 材料颗粒碎裂的程度更加严重。

Ando 等^[34]也利用尺寸为 10 μm 的金丝电极直接与待测材料颗粒(NCA: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)进行接触并进行了充放电循环等电化学测试, 并通过透射电子显微镜对充放电循环前后的颗粒晶体结构进行了表征, 结果显示 400 次循环后颗粒表面出现 NiO 层, 而 800 次循环后, 颗粒内部也出现了 NiO 层(图 2), 并且随着循环次数的增加, 颗粒上反应的电流密度 i_0 一直持续下降, 从 0.150 mA/cm^2 (未循环) 降到 0.030 mA/cm^2 (400 次循环), 并进一步降到 $0.010 \sim 0.005 \text{ mA/cm}^2$ (800 次循环); 同时 Li^+ 的扩散系数也一直持续下降, 从 $2.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (未循环) 降到 $1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (400 次循环), 并进一步降到 $0.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (800 次循环)。

2019 年, Zhou 等^[38]开发了原位聚焦离子束-扫描电子显微镜(FIB-SEM)技术用于电池材料的电化学反应研究。将钨丝电极与待测的锡颗粒进行接触, 然后利用 FIB 技术, 通过离子束碳沉积的方式, 使颗粒与电极紧密黏附, 并在锡颗粒表面切出一个截面, 再利用原位 FIB-SEM 显微镜, 直接记录锡颗粒在充放电循环的过程中颗粒内部裂纹产生的过程与规律, 结果显示, 随着锂离子的脱出与嵌入, 锡颗粒内部出现了裂纹与空洞, 并伴随着规律性的膨胀与收缩。该课题组继续采用原位 FIB-SEM 显微镜对锂离子电池负极材料 SiO 的充放电过程进行了研究^[37]; 首先通过同样的方式, 分别构建了 SiO 单颗粒微电极与 Si 单颗粒微电极, 之后通过原位 SEM 记录充放电过程中的颗粒体积变化以及颗粒内部的裂纹变化, 结果显示, 相比于 Si 颗粒, SiO 颗粒在充放电过程中的体积变化更小, 并且没有裂纹的出现, 原因是 SiO 相与 Si 相的混合缓解了颗粒内部的应力变化。近几年, 利用同样的方法对电池材料的研究还包括 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[35]、 LiCoO_2 ^[39]等。

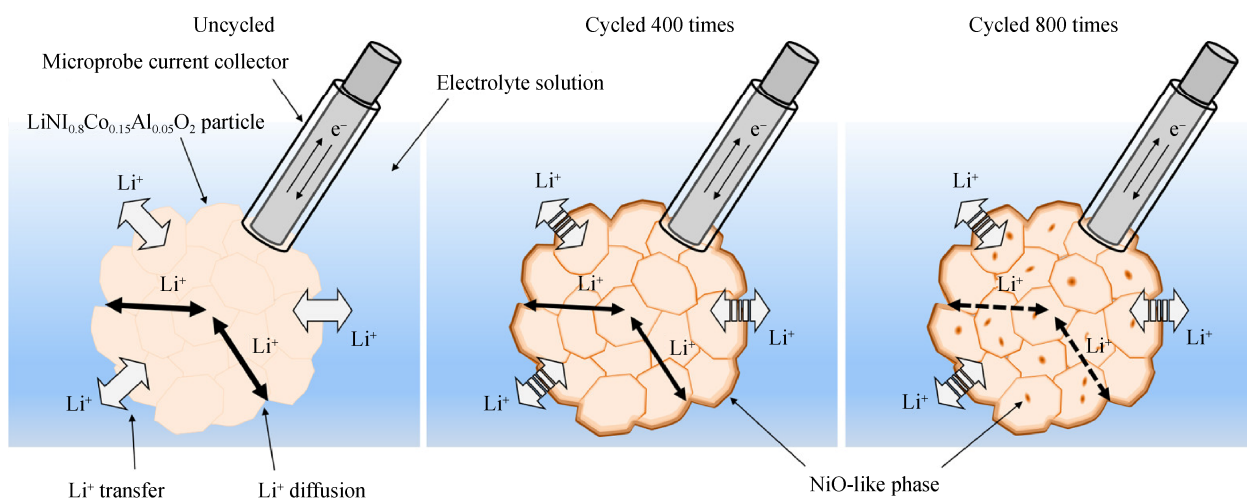


图 2 NCA 颗粒在充放电循环过程中降解示意图^[34]

Fig. 2 Schematic models of the degradation of a NCA particle during cycling^[34]

1.2 单颗粒碰撞法

除了这种将颗粒固定在微电极表面进行测试的方法外, 另一种单颗粒电化学测试的策略则是将微电极固定不动, 而颗粒主动与电极接触, 这种方法称为单颗粒碰撞法, 并且这种方法不需要复杂的仪器设备, 且操作难度较低, 还能同时对大批量的单颗粒进行统计分析。单颗粒碰撞法的具体实验过程是将待测颗粒分散在电解液中, 颗粒将会在电解液中进行 Brownian 运动, 此时将以微电极作为工作电极的三电极体系浸入电解液中, 并在工作电极上施加

1 个恒电势, 而随机运动的颗粒将有一定的机率与微电极的表面发生碰撞, 在碰撞的过程中, 颗粒与微电极接触, 在颗粒上可能发生各种电化学反应, 并且都伴随着电子的转移, 反映在时间电流曲线上, 则会出现 1 个电流的峰信号, 通过对这些电流信号的分析, 可以对电极表面发生的反应过程以及机理进行研究。2017 年, Zampardi 等^[24]对锂电池正极材料 LiMn_2O_4 中锂离子的扩散机制进行了研究。将直径为 200 nm 的 LiMn_2O_4 纳米粒子分散在水溶液中, 收集颗粒与电极碰撞产生的电流信号, 再通过特定

的理论模型对获得的信号进行分析。该模型将离子进入颗粒的内部过程分为 4 个步骤, 分别是离子在电解液中的运动、离子穿过颗粒与电解液之间的界面、离子在颗粒内部的扩散以及伴随的电子扩散, 并对每个单独的步骤中的电流值提出了理论计算

的公式, 以及每种公式对应的电流信号形状; 结果显示, 观察到的电流信号的形状全部为平台信号(图 3), 与理论模型相对照, 最终得到 LiMn_2O_4 纳米颗粒在水溶液中时, 离子扩散的决速步为离子穿过颗粒与电解液的界面的速率。

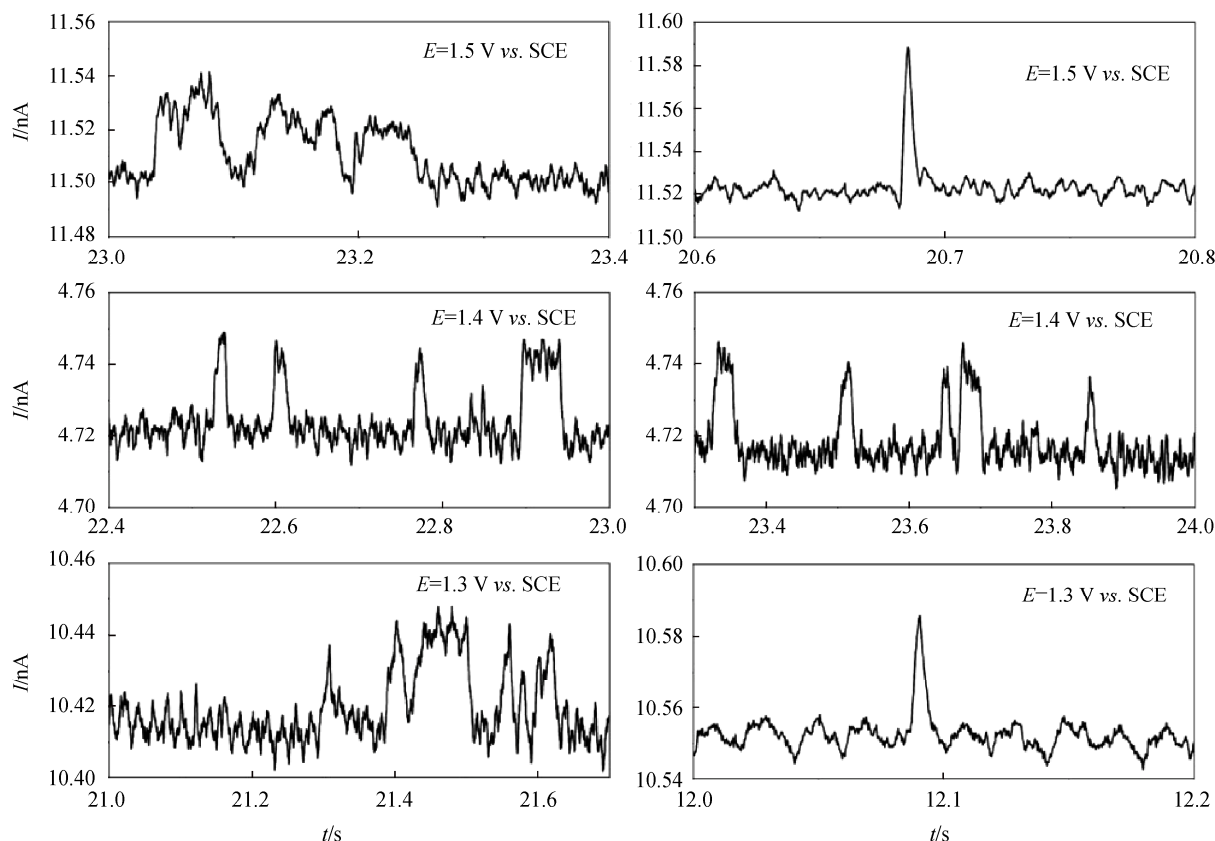


图 3 单个 LiMn_2O_4 碰撞电流信号^[24]

Fig. 3 Current signal of collision of single LiMn_2O_4 particle^[24]

上述研究展现了单颗粒碰撞法在电池材料研究领域的巨大潜力, 越来越多的研究者开始采用单颗粒碰撞法对不同的电池材料电化学反应过程进行探索, 并且观测到了传统半电池测试方式下没有观测到的现象, 推动了对材料电化学反应机制的进一步深入理解。Zampardi 等^[25]用同样的方法对钾离子电池中普鲁士蓝材料颗粒的电化学反应过程进行了研究。由于普鲁士蓝颗粒中本身存在 K^+ , 因此只需要施加不同电压就可以对 K^+ 的脱出与嵌入过程进行研究。结果显示, 普鲁士蓝材料中决定 K^+ 脱出嵌入过程动力学的决定步骤为离子在颗粒内部的扩散过程; 另外, 碰撞实验的结果也与传统的半电池测试方法进行了对比, 结果显示, 在单颗粒碰撞实验中, K^+ 脱出过程的速度远大于嵌入过程, 而半电池测试方法中, 嵌入过程速度反而大于

脱出速度, 展现了不同测试环境下的不同的电化学反应过程。除了正极材料, Löffler 等^[26]对电池负极材料 TiO_2 的锂化过程动力学机制进行了探究(图 4)。传统的假设观点认为界面离子扩散过程, 或者颗粒内部离子/电子迁移过程是 TiO_2 材料锂化过程决速步, 然而此实验的结果显示, 反应的动力学过程并不符合 Butler-Volmer 方程, 而是展现出电阻反应的行为, 表明颗粒间电子的转移过程是 TiO_2 材料锂化过程的决速步。这些发现对今后电池材料基本性质的研究具有重要意义, 它清楚地表明, 电池电极的电荷转移总是服从 Butler-Volmer 动力学并不总是正确的。

除此之外, 对于一些研究者公认的结论, 单颗粒碰撞法也能给出更加精确、详细的证明。例如, 电池材料颗粒尺寸的增大将会导致电池材料中离子

脱出/嵌入速率的下降,然而对于该下降过程具体经历了哪些变化并不清楚。Xu 等^[23]利用单颗粒碰撞法对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 材料电化学反应动力学与颗粒尺寸之间的联系进行了深入的分析。结果显示,当颗粒尺寸较小时($2.5\ \mu\text{m}$), Li^+ 在颗粒内部的迁移是决定 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 材料倍率性能的决速步,随着颗粒尺寸的增大(增大至 $8.3\ \mu\text{m}$),离子在颗粒

内部与离子在界面处的迁移速率都会下降,决速步由颗粒内部离子迁移过程转变为离子内部迁移与界面离子扩散共同控制,当尺寸继续增大时(增大至 $11.8\ \mu\text{m}$),又重新转变为内部离子迁移控制,这些发现为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 材料电化学反应机制研究提供了进一步的补充,有利于加深对其电化学反应机制的理解。

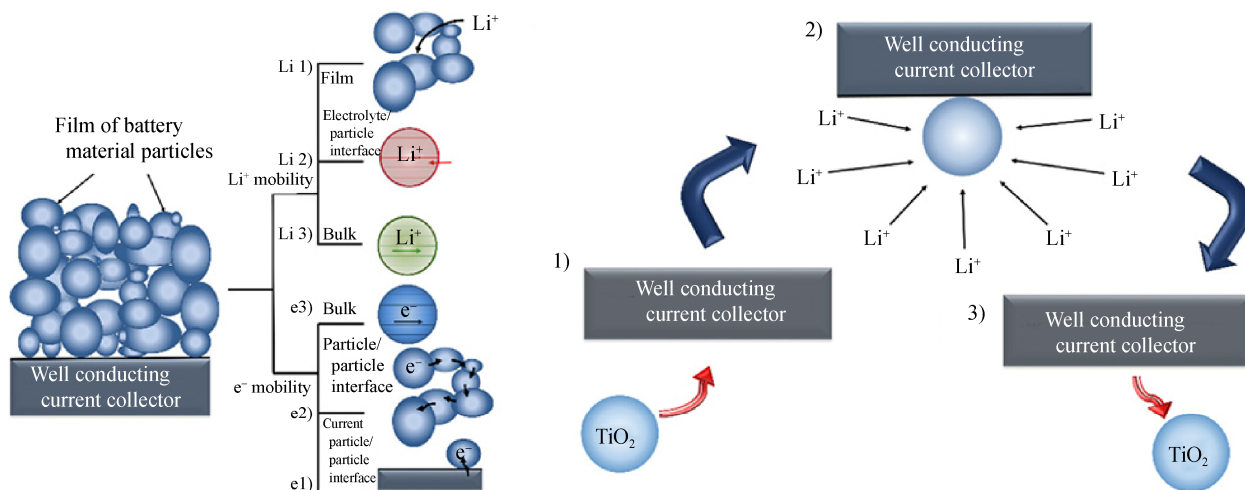


图 4 锂化过程涉及的几个步骤与单个 TiO_2 碰撞电流信号^[26]

Fig. 4 Involved steps during (de-) lithiation and schematic of collision of single TiO_2 particle^[26]

1.3 微流控分析法

单颗粒碰撞法的实验过程中,颗粒在电解液中进行 Brownian 运动,然后随机的与微电极进行碰撞,当颗粒的尺寸较大导致难以形成稳定的胶体时,碰撞行为的概率会急剧下降,难以获得有效的信号反馈。使用微流控芯片将颗粒的运动区域限制在固定的通道中,利用电解液的流动带动颗粒进行运动,并直接与微电极进行碰撞,会极大的提高信号的反馈效率。Geng 等^[40]构建了一个双层的流动单元,在其中一层的通道中放置一根金丝作为工作电极,另一层的通道中放置一根铂丝作为对电极,两层间用薄膜分隔,将分散有待测材料 LiCoO_2 颗粒的电解液泵入工作电极所在的通道,收集颗粒与金丝碰撞时的反馈信号,可以用来测试材料的倍率性能,这种方法能够在短时间内获得大量的碰撞信号,有助于进行材料的大通量分析。

2 光谱学单颗粒分析方法

相比于单颗粒电化学测量更多的用于动力学性能表征,用光学手段对单个颗粒进行表征能够展现电池材料在充放电过程中产生的一系列变化(相变、体积变化、裂纹产生、晶体结构转变)在空间区

域上的细节表现。

2018 年, Yamanaka 等^[61]利用原味广角扫描 Raman 光谱对 LiFePO_4 单晶颗粒表面的 Li 缺陷相的形成及迁移过程进行了探究(图 5a)。 LiFePO_4 材料脱锂后,在 Raman 光谱的 $305\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一个明显的特征峰(图 5c),代表 Li 空位相的形成;然后通过原味广角扫描 Raman 光谱对 LiFePO_4 单晶颗粒表面各个位置进行扫描,确定特征峰的强度变化,在整个截面用颜色进行标识(图 5d),就得到了颗粒表面 Li 空穴相形成的位置,迁移的方向,速率等参数;结果显示,在 $4\ \text{V vs Li/Li}^+$ 低电压进行脱锂时, Li 空穴的迁移速率与 Li 离子迁移速率一致,为 $3 \times 10^{-9}\ \text{cm}^2/\text{s}$,而在 $4.5\ \text{V vs Li/Li}^+$ 高电压下进行脱锂时, FP 相(FePO_4)的形成与 Li 空穴相的迁移速率分别为 $1.4 \times 10^{-11}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 与 $1.0 \times 10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}$,表明锂离子迁移的机制取决于由锂离子浓度控制的相混合与分离动力学。

2020 年, Xu 等^[62]利用同步辐射微区劳埃衍射以及微 X 射线近边吸收结构谱研究了单个 LiCoO_2 材料颗粒中的晶体缺陷(包括几何必须错位、倾转晶界以及混合缺陷)与氧化还原反应之间的联系。首先通过同步辐射微区劳埃衍射确定材料颗粒中的晶体

缺陷的空间位置与统计量化,从超过 10 000 幅衍射图案中统计发现,其中,42%包含几何必须错位、25%包含倾转晶界、10%包含几何必须错位/倾转晶界混合缺陷、6%包含叠加倾转晶界。之后通过原位同步辐射微 X 射线近边吸收结构谱对单个 LiCoO_2 材料颗粒发生电化学反应过程中的 Co 元素氧化还原状态进行标记,结果发现在几何必须错位存在的区域发生更加彻底的氧化还原反应,表明这种缺陷能够促进材料的氧化还原反应的进行。

LTO($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)是一种重要的锂离子电池负极材料,其在反应过程中会经历 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 两相之间的转化,但是对具体的微观转化过程的研究还有所欠缺。2021 年,Assefa 等^[59]采用原位 Prague

相干衍射成像与原位 X 射线衍射成像研究了单个 LTO 材料颗粒在氧化还原反应过程中的相转换机制。Prague 相干衍射(111)峰的结果显示,在放电平台的中间位置,LTO 颗粒内部出现了非均匀的两相混合,在放电完成时混合相消失,表明两相之间的锂离子浓度的巨大差异,并且通过原位 X 射线衍射结果发现,材料颗粒在完全锂化后的晶格间距比原始材料增加了超过 0.2%,这个结果也从未在传统检测实验中获得,这些微观角度观测到的现象有助于加深对材料在电化学反应过程中相转化机制的理解。

对比传统的多孔电极测试方法,文中所述单颗粒分析方法的优缺点总结如表 1 所示。

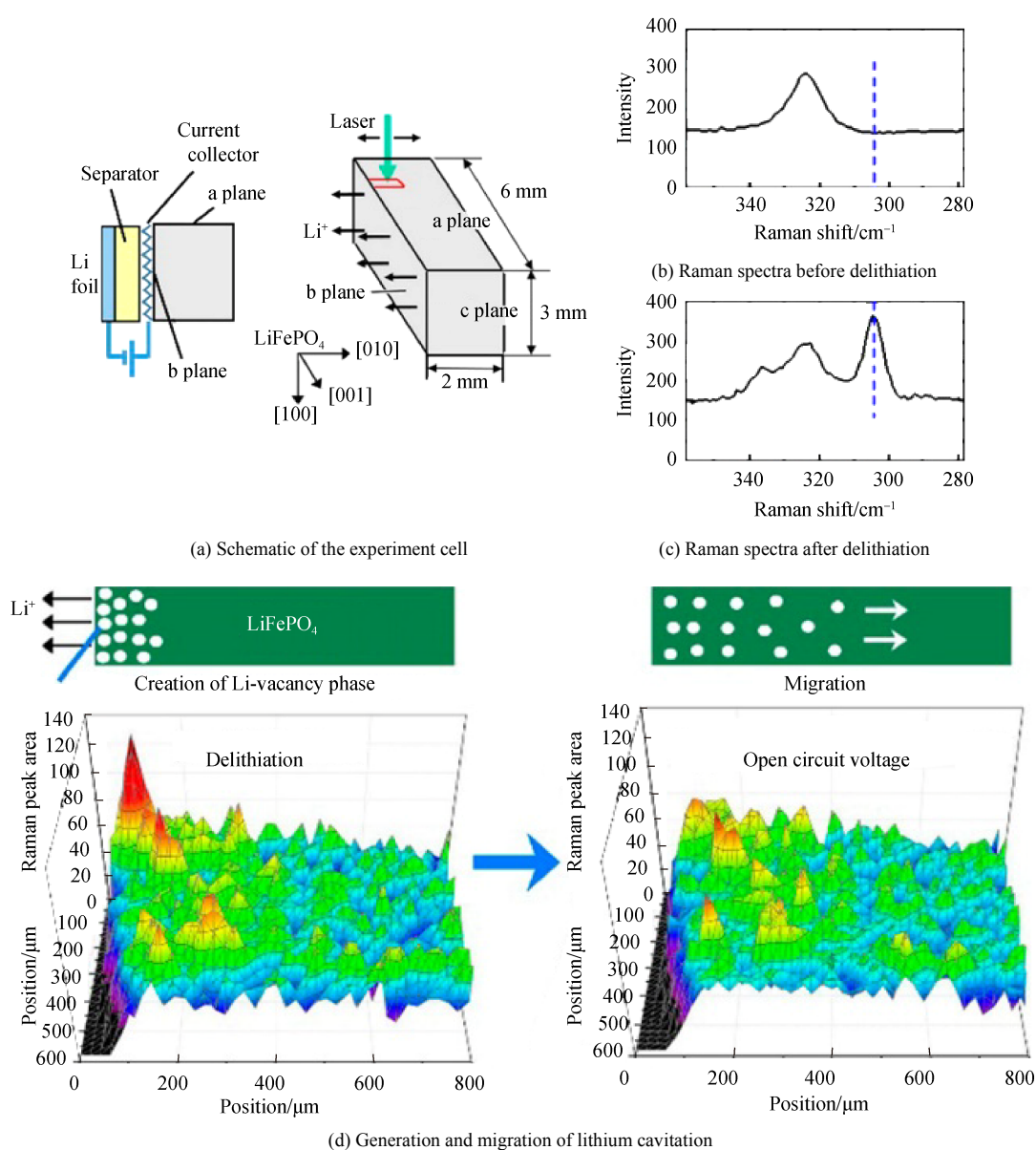


图 5 Raman 光谱用于单颗粒分析^[61]

Fig. 5 Raman spectroscopy used for single particle analysis^[61]

表 1 文中所述单颗粒分析方法的优缺点
Table 1 Advantages and disadvantages of single particle analysis methods

Method	Advantage	Disadvantage
Microelectrode-particle contacting method	Not affected by additives; Direct access to a variety of electrochemical data (CV curve, charge and discharge platform, impedance, etc.); Observable particles morphology change	High instrument and operation requirements; Particle size restrictions; Difficult to obtain high flux data
Single particle collision method	Not affected by additives; Direct access to the electrochemical data; low requirements for instruments and operation; Wide range of applications (including conductor, insulator, solid, liquid drop, biological molecules, etc.); Statistical analysis can be performed	Electrochemical signals are relatively simples; The connection between particles and signals is weak
Microfluidic analysis	Not affected by additives; Direct access to the electrochemical data; Rapid, high-throughput data statistical analysis can be performed	Electrochemical signals are relatively simples; Signals from multiple particles are difficult to distinguish
Spectroscopy for single particle analysis	The morphology, crystal structure and phase transformation process of single particles are intuitively revealed	The electrochemical process is indirectly converted by optical signal; High requirements for instruments and operation
Conventional battery testing methods	The performance of the material in the actual battery system can be revealed	The electrochemical signal is the set of all particle signals; The signal is susceptible to additional factors (additive, electrode structure and assembly process); It is difficult to reveal the intrinsic electrochemical processes

3 结论

二次离子电池已成为人类生活中不可或缺的能量储存装置, 广泛应用于便携式电子设备、电动汽车、清洁能源转化等领域, 而市场与消费者的需求也持续推动着研究者们继续开发具有更优秀电化学性能的新型离子电池, 而电池材料的开发与改进一直是离子电池研究的关键点之一。相对于传统的以材料颗粒集合体为对象的分析方法, 从单个颗粒的尺度对电池材料进行研究具有十分重要的理论意义, 不仅可以排除添加剂、电极结构等额外因素对材料性能的影响, 还能直接记录材料在电化学反应过程中发生的一系列变化, 包括离子的迁移、电子的转移、晶体结构的变化、相结构的转变、体积的变化、缺陷的影响等, 并且揭示这些变化的具体发生、发展的过程, 对促进研究者对材料本征性能特征的理解具有重要的指导作用。

目前已经有大量的工作聚焦于电池材料的单颗粒分析领域, 但在单颗粒尺度进行研究仍然十分困难, 而影响电池材料电化学的因素也很多, 包括尺寸、形貌、晶体结构、缺陷、表面状态等, 目前的研究工作通常只能聚焦部分因素进行研究, 例如, 直接使用微电极与单颗粒进行接触进行检测时, 通

常只能检测微米级颗粒, 而难以对纳米尺度的颗粒进行操作; 使用单颗粒碰撞法进行检测时, 难以将每个电化学信号与具体的颗粒进行对应, 因此获得一些特殊的信号时, 难以分析信号产生的原因; 而采用光谱学手段进行单颗粒检测时, 通常将颗粒的结构等变化过程与电化学信号进行对应。因此, 采用单一的单颗粒分析方法难以获得全面的分析数据, 需要发展多种单颗粒分析手段联用的方法, 获得更加精确、全面的信息。另外, 在实际应用中, 整个电池体系要求材料颗粒与添加剂以及电极液等构成一个高效的整体, 而目前的单颗粒分析方法大多聚焦于单个材料颗粒本身, 难以从单颗粒的尺度研究颗粒与颗粒之间、颗粒与添加剂之间的相互作用, 既需要开发新的理论模型, 又需要开发新的分析方法。

参考文献:

- [1] LI M, LU J, CHEN Z, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. Adv Mater., 2018, 30(33): 1800561.
- [2] LI W, SONG B, MANTHIRAM A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Chem Soc. Rev, 2017, 46(10): 3006–3059.
- [3] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 256–271.
HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(2): 256–271.

- [4] WHITTINGHAM M S. Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11414–11443.
- [5] YANG Z, ZHANG J, KINTNER-MEYER M C, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(5): 3577–3613.
- [6] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nat Chem*, 2015, 7(1): 19–29.
- [7] 高靖宇, 王功瑞, 李杰, 等. 多价离子电池的研究现状与展望[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1278–1295.
GAO Jingyu, WANG Gongrui, LI Jie, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1278–1295.
- [8] ANDRE D, KIM S-J, LAMP P, et al. Future generations of cathode materials: An automotive industry perspective[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(13): 6709–6732.
- [9] KIM U-H, KIM J-H, HWANG J-Y, et al. Compositionally and structurally redesigned high-energy Ni-rich layered cathode for next-generation lithium batteries[J]. *Mater Today*, 2019, 23: 26–36.
- [10] SUN F, HE X, JIANG X, et al. Advancing knowledge of electrochemically generated lithium microstructure and performance decay of lithium ion battery by synchrotron X-ray tomography[J]. *Mater Today*, 2019, 27: 21–32.
- [11] KIM T, SONG W T, SON D Y, et al. Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(7): 2942–2964.
- [12] ANDERSON T J, ZHANG B. Single-nanoparticle electrochemistry through immobilization and collision[J]. *Acc Chem Res*, 2016, 49(11): 2625–2631.
- [13] RETTENWANDER D, REDHAMMER G J, GUIN M, et al. Arrhenius behavior of the bulk Na-ion conductivity in $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ single crystals observed by microcontact impedance spectroscopy[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(5): 1776–1781.
- [14] BARD A J, ZHOU H, KWON S J. Electrochemistry of single nanoparticles via electrocatalytic amplification[J]. *Isr J Chem*, 2010, 50(3): 267–276.
- [15] CHENG W, COMPTON R G. Electrochemical detection of nanoparticles by ‘nano-impact’ methods[J]. *Trends Anal Chem*, 2014, 58: 79–89.
- [16] XU W, TIAN Y, ZOU G, et al. Single particles electrochemistry for batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2020, 872: 113935.
- [17] XU W, ZOU G, HOU H, et al. Single Particle electrochemistry of collision[J]. *Small*, 2019, 15(32): 1804908.
- [18] PALACIOS R E, FAN F-R F, GREY J K, et al. Charging and discharging of single conjugated-polymer nanoparticles[J]. *Nat Mater*, 2007, 6(9): 680–685.
- [19] CHENG W, ZHOU X F, COMPTON R G. Electrochemical sizing of organic nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, 52(49): 12980–12982.
- [20] KÄTELHÖN E, FENG A, CHENG W, et al. Understanding nano-impact current spikes: electrochemical doping of impacting nanoparticles[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(30): 17029–17034.
- [21] SOKOLOV S V, ELOUL S, KATELHON E, et al. Electrode-particle impacts: A users guide[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 19(1): 28–43.
- [22] XU W, ZHOU Y, JI X. Lithium-ion-transfer kinetics of single LiFePO_4 particles[J]. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9(17): 4976–4980.
- [23] XU W, ZHOU Y, CHEN J, et al. Single $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ particle electrochemistry of collision[J]. *J Power Sources*, 2021, 506: 230228.
- [24] ZAMPARDI G, BATCHELOR-MCAULEY C, KATELHON E, et al. Lithium-ion-transfer kinetics of single LiMn_2O_4 particles[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(2): 641–644.
- [25] ZAMPARDI G, SOKOLOV S V, BATCHELOR-MCAULEY C, et al. Potassium (De-)insertion processes in prussian blue particles: ensemble versus single nanoparticle behaviour[J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(57): 14338–14344.
- [26] LÖFFLER T, CLAUSMEYER J, WILDE P, et al. Single entity electrochemistry for the elucidation of lithiation kinetics of TiO_2 particles in non-aqueous batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 827–834.
- [27] BRASILIENSE V, CLAUSMEYER J, DAUPHIN A L, et al. Opto-electrochemical in situ monitoring of the cathodic formation of single cobalt nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(35): 10598–10601.
- [28] DOKKO K, NAKATA N, KANAMURA K. High rate discharge capability of single particle electrode of LiCoO_2 [J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 783–785.
- [29] HU J, LI W, DUAN Y, et al. Single-particle performances and properties of LiFePO_4 nanocrystals for Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(5): 1601894.
- [30] KANAMURA K, YAMADA Y, ANNAKA K, et al. Electrochemical evaluation of active materials for lithium ion batteries by one (single) particle measurement[J]. *Electrochemistry*, 2016, 84(10): 759–765.
- [31] MUNAKATA H, TAKEMURA B, SAITO T, et al. Evaluation of real performance of LiFePO_4 by using single particle technique[J]. *J Power Sources*, 2012, 217: 444–448.
- [32] UMEDA M, DOKKO K, FUJITA Y, et al. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon[J]. *Electrochim Acta*, 2001, 47(6): 885–890.
- [33] JEBARAJ A J J, SCHERSON D A. Microparticle electrodes and single particle microbatteries: electrochemical and in situ microRaman spectroscopic studies[J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46(5): 1192–1205.
- [34] ANDO K, YAMADA Y, NISHIKAWA K, et al. Degradation analysis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ for cathode material of lithium-ion battery using single-particle measurement[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(9): 4536–4544.
- [35] TOJO T, KAWASHIRI S, TSUDA T, et al. Electrochemical performance of single $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particle for lithium ion battery anode[J]. *J Electro Chem*, 2019, 836: 24–29.
- [36] TSAI P-C, WEN B, WOLFMAN M, et al. Single-particle measurements of electrochemical kinetics in NMC and NCA cathodes for Li-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(4): 860–871.
- [37] LU W, ZHOU X, LIU Y, et al. Crack-free silicon monoxide as anodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2020, 12(51): 57141–57145.
- [38] ZHOU X, LI T, 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 Appl Mater Interf*, 2019, 11(2): 1733–1738.
- [39] SAITO T, NISHIKAWA K, NAKAMURA T, et al. Precise analysis of resistance components and estimation of number of particles in Li-ion battery electrode sheets using LiCoO_2 single-particle electrochemical properties[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(31): 16758–16762.
- [40] GENG L, DENECKE M E, FOLEY S B, et al. Electrochemical characterization of lithium cobalt oxide within aqueous flow suspensions as an indicator of rate capability in lithium-ion battery electrodes[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 281: 822–830.
- [41] QI Z, KOENIG G M. A carbon-free lithium-ion solid dispersion redox

- couple with low viscosity for redox flow batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 323: 97–106.
- [42] QI Z, KOENIG G M. Electrochemical evaluation of suspensions of lithium-ion battery active materials as an indicator of rate capability[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(2): A151–A155.
- [43] QI Z, DONG H, KOENIG G M. Electrochemical characterization of lithium-ion battery cathode materials with aqueous flowing dispersions[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 253: 163–170.
- [44] AKADA K, SUDAYAMA T, ASAKURA D, et al. Operando measurement of single crystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with octahedral-like morphology by microscopic X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *J Electro Spectrosc Relat Phenom*, 2019, 233: 64–68.
- [45] BOESENBERG U, MEIRER F, LIU Y, et al. Mesoscale phase distribution in single particles of LiFePO_4 following lithium deintercalation[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(9): 1664–1672.
- [46] KAN W H, DENG B, XU Y, et al. Understanding the effect of local short-range ordering on lithium diffusion in $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ single-crystal cathode[J]. *Chem*, 2018, 4(9): 2108–2123.
- [47] KUPPAN S, XU Y, LIU Y, et al. Phase transformation mechanism in lithium manganese nickel oxide revealed by single-crystal hard X-ray microscopy[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 14309.
- [48] LIU H, STROBRIDGE F C, BORKIEWICZ O J, et al. Capturing metastable structures during high-rate cycling of LiFePO_4 nanoparticle electrodes[J]. *Science*, 2014, 344(6191): 1252817.
- [49] SONG J, PARK J, APPIAH W A, et al. 3D electrochemical model for a single secondary particle and its application for operando analysis[J]. *Nano Energy*, 2019, 62: 810–817.
- [50] WOLF M, MAY B M, CABANA J. Visualization of electrochemical reactions in battery materials with X-ray microscopy and mapping[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(8): 3347–3362.
- [51] XU Y, HU E, ZHANG K, et al. In situ visualization of state-of-charge heterogeneity within a LiCoO_2 particle that evolves upon cycling at different Rates[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(5): 1240–1245.
- [52] YU Y S, KIM C, LIU Y, et al. Nonequilibrium pathways during electrochemical phase transformations in single crystals revealed by dynamic chemical imaging at nanoscale resolution[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(7): 1402040.
- [53] ULVESTAD A, SINGER A, CLARK J N, et al. Topological defect dynamics in operando battery nanoparticles[J]. *Science*, 2015, 348(6241): 1344–1347.
- [54] SUN L, JIANG D, LI M, et al. Collision and Oxidation of Single LiCoO_2 nanoparticles studied by correlated optical imaging and electrochemical recording[J]. *Anal Chem*, 2017, 89(11): 6050–6055.
- [55] JIANG D, JIANG Y, LI Z, et al. Optical imaging of phase transition and Li-ion diffusion kinetics of single LiCoO_2 nanoparticles during electrochemical cycling[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(1): 186–192.
- [56] YUAN T, WANG W. Studying the electrochemistry of single nanoparticles with surface plasmon resonance microscopy[J]. *Curr Opin Electrochem*, 2017, 6(1): 17–22.
- [57] LUCAS I T, MCLEOD A S, SYZDEK J S, et al. IR near-field spectroscopy and imaging of single Li_xFePO_4 microcrystals[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(1): 1–7.
- [58] TSAI E H R, BILLAUD J, SANCHEZ D F, et al. Correlated X-ray 3D ptychography and diffraction microscopy visualize links between morphology and crystal structure of lithium-rich cathode materials[J]. *iScience*, 2019, 11: 356–365.
- [59] ASSEFA T A, SUZANA A F, WU L, et al. Imaging the phase transformation in single particles of the lithium titanate anode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(1): 111–118.
- [60] EVANS R C, NILSSON Z N, SAMBUR J B. High-throughput single-nanoparticle-level imaging of electrochemical ion insertion reactions[J]. *Anal Chem*, 2019, 91(23): 14983–14991.
- [61] YAMANAKA T, MINATO T, OKAZAKI K-I, et al. Evolution and migration of lithium-deficient phases during electrochemical delithiation of large single crystals of LiFePO_4 [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(3): 1140–1145.
- [62] XU Z, HOU D, KAUTZ D J, et al. Charging reactions promoted by geometrically necessary dislocations in battery materials revealed by in situ single-particle synchrotron measurements[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(37): 2003417.
- [63] EBNER M, MARONE F, STAMPANONI M, et al. Visualization and quantification of electrochemical and mechanical degradation in Li ion batteries[J]. *Science*, 2013, 342(6159): 716–720.
- [64] ZHANG X, VAN HULZEN M, SINGH D P, et al. Direct view on the phase evolution in individual LiFePO_4 nanoparticles during Li-ion battery cycling[J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 8333.
- [65] WANG J, CHEN-WIEGART Y-C K, WANG J. In operando tracking phase transformation evolution of lithium iron phosphate with hard X-ray microscopy[J]. *Nat Commun*, 2014, 5(1): 4570.
- [66] WEKER J N, LIU N, MISRA S, et al. In situ nanotomography and operando transmission X-ray microscopy of micron-sized Ge particles[J]. *Energy Envir Sci*, 2014, 7(8): 2771–2777.