

同步辐射 X 射线技术在全固态电池中的应用与展望

武 猛¹, 李 洋¹, 刘 洪², 王 寻¹, 范丽珍¹

(1. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083; 2. 清华大学材料学院, 北京 100084)

摘 要: 同步辐射(SR)技术因其高亮度、高时空分辨率及能量可调等优势, 为解析全固态电池(ASSBs)内在材料组成-结构-性能间构效关系提供了强有力的技术支撑, 尤其涉及电池充放电循环过程中材料及界面结构的动态演化、电荷迁移特性及电池失效机制等。本文首先介绍了 SR 的基本原理、技术分类及其功能应用。其次, 系统综述了近年来 SR 技术在 ASSBs 领域的应用和研究进展。重点总结和评述了同步辐射 X 射线(SR-X)技术在解析无机固体电解质材料结构、离子传输机制及固-固界面失效分析等方面的研究应用。最后展望了 SR 技术在促进 ASSBs 实用化进程中的研究重点和发展方向。

关键词: 同步辐射 X 射线; 全固态电池; 无机固体电解质; 界面

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1469-09

网络出版时间: 2025-05-16



基于无机固体电解质(SEs)体系的全固态电池(ASSBs)因其高安全性、长循环寿命及高能量密度等优势, 已成为当前学术及产业界备受关注的研究热点^[1]。深入解析 SEs 材料结构与性能间的内在关联及多组分界面电荷传输特性, 对实现 ASSBs 稳定高效运行尤为关键。近年来, 同步辐射(SR)技术在电极材料局部化学结构解析及界面稳定性研究等方面发挥了重要作用^[2]。SR 是指在环形加速器中接近光

速的带电粒子在沿弯曲轨迹运动时, 因受到强磁场中 Lorentz 力作用而沿轨道切线发出的电磁辐射^[3]。相较常规 X 射线源, SR 光源具有高亮度、高时间/空间分辨率、宽波长范围、应用技术多样性及无损检测等诸多优势, 近年来被广泛应用于材料科学等领域研究^[4]。本文将主要针对同步辐射 X 射线(SR-X)技术的基本分类、工作原理、ASSBs 实际应用(图 1), 以及研究展望进行阐述。

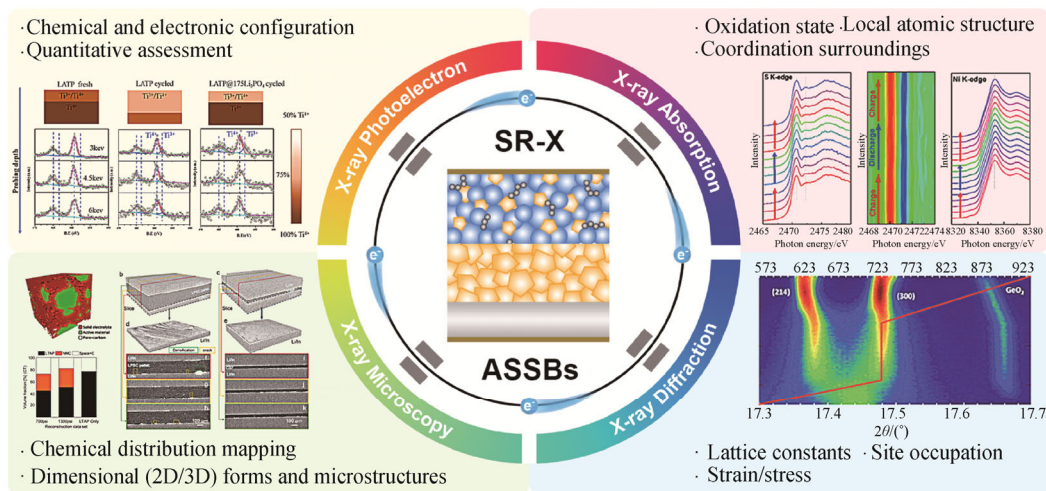


图 1 SR-X 技术的基本分类及 ASSBs 应用^[5-9]

Fig. 1 Fundamental classification of SR-X technologies and ASSBs applications^[5-9]

收稿日期: 2024-12-28。 修订日期: 2025-01-11。

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2080, 22479009)。

第一作者: 武 猛(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 范丽珍(1975—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-28. Revised date: 2025-01-11.

First author: WU Meng (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: d202210727@xs.ustb.edu.cn

Correspondent author: FAN Lizhen (1975—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: fanlizhen@ustb.edu.cn

1 SR-X 技术的主要分类及方法应用

SR-X 技术是研究材料局部结构和化学状态(如晶体结构、氧化态、配位环境和微观形态等)的有力工具。其产生的高通量、高亮度且具有宽光谱的 X 射线束,能够满足各种表征需求,涉及散射、光谱学以及成像技术等方面,从而获取不同时空尺度下的结构和化学信息。SR-X 技术包括多种实验方法,目前,广泛应用于能源材料研究领域的技术主要包含同步辐射 X 射线衍射(SXRD)、X 射线吸收精细结构(XAFS)、同步辐射 X 射线光电谱(SXPS)和同步辐射 X 射线显微镜(SXM)。

1.1 SXRD

SXRD 的工作原理与常规 XRD 相似,即通过收集 SR-X 射线照射样品后发生相干散射的衍射信号强度、位置和方向等信息获取材料的晶体学信息,包括不同相的晶格参数、占位情况、应变/应力以及微观结构^[2]。与实验室级 XRD 相比, SXRD 技术具有更高亮度和时间分辨率且 X 射线束能量可调,可以有效提高衍射信号强度和检测效率,实现多相共存组分的精确检测及结构分析。高强度 SR-X 束使 SXRD 更加适用于微探针表征,以原位跟踪循环过程中电解质及界面微观结构演化行为,从而揭示电池性能衰退机制^[10]。此外,利用原位 SXRD 技术可以监测和追踪 ASSBs 在不同工况条件下 SEs 及固-固界面相产物的结构和相演变过程。

1.2 XAFS

XAFS 谱学是一种用于研究微观尺度上吸收原子周围局部结构及化学态信息的强大表征技术。通过以连续波长 SR-X 射线照射样品,原子吸收光子后内层电子被激发跃迁产生吸收现象,在吸收边附近及高能区,光电子受近邻原子散射、多次散射致吸收系数振荡形成精细结构,通过采集其谱图分析后获取原子微观结构与化学环境信息^[11]。根据能量范围, XAFS 可划分为 X 射线近边吸收谱(XANES)和扩展边 X 射线吸收谱(EXAFS)。XANES 对元素氧化态和配位环境对称性检测灵敏度较高,通过分析吸收边能量位置和形状来获取材料化学态和电子结构信息^[12]。EXAFS 常用于确定吸收原子局部结构,并提供配位原子组分、配位数和键长分布等信息^[13]。此外, XAFS 的高强度及检测灵敏度等特性使其不仅适用于晶体材料结构研究,同时也适用于无定形和无序材料的局部结构检测。

1.3 SXPS

SXPS 借助 SR-X 射线照射样品表面,利用光电效应使样品表面原子中电子逸出形成光电子,光电子进入能量分析器按其动能检测得到能谱图,分析峰位置、强度及形状等信息实现对样品表面元素、化学价态及环境的定性、定量分析^[14]。与实验室级 XPS 相比,使用高亮度和高能量分辨率 SXPS 技术能够更加高效、精准地确定样品中各类元素,甚至在复杂系统中也能有效区分不同化学状态和电子结构。此外,通过调整光子能量还可实现纳米级可调深度的灵敏度,这为非破坏性深度分析材料组分提供了可能性^[15]。

1.4 SXM

SXRD、XAFS 等技术主要用来获取 SEs 及其界面组成和结构的平均化信息,但难以捕获电池内部异质组分界面的变化信号。然而,异质组分的特征变化往往对于电池运行过程中材料的机械-化学失效行为起到重要影响。因此,微纳米尺度结构研究对于探究材料异质性和失效机理至关重要。SXM 技术能够以非侵入方式直接观察到电池材料运行过程中的结构演化过程,有助于从微观尺度揭示电池失效机制。SXM 主要利用 SR-X 射线与照射样品相互作用(如吸收、散射、荧光发射等)产生的信息,经不同成像模式(如吸收、相位和荧光成像等)构建图像,以实现样品结构、成分及分布等精细结构表征^[16]。在固态电池研究中,常见的 SXM 技术主要包含透射 X 射线显微镜(TXM)和 X 射线断层扫描显微镜(XTM)技术 2 类。由于特定元素衰减与 X 射线能量有关,并且在 X 射线吸收边缘附近表现出元素特征,因此可以通过 TXM 技术来研究特定样品元素在纳米尺度的微观形态及分布规律。通过 XTM 技术可以在真实空间中重建样品的三维结构,从而实现三维拓扑形态信息的可视化和量化,例如空间分数、体积/接触面积和电极材料的颗粒裂纹等信息^[9]。

2 SR-X 技术在 ASSBs 研究中的应用

基于无机 SEs 的 ASSBs 因兼具高安全性及高能量密度,有望成为下一代电化学储能技术的有力候选者。然而,现有固态电池体系仍存在倍率性能差、循环性能不足和容量快速衰减等关键难题,极大限制其规模化生产和实际应用^[17]。因此,全面了解 ASSBs 中各无机组分结构内部离子扩散行为及复杂多相界面反应过程,是揭示电池失效机制、提高全电池电化学性能的重要前提。通过利用 SR-X

表征技术在无机材料检测方面的独特优势,可以深入研究固态电池中单个基元的微观结构、载流子传输特征及电池运行过程中材料/界面组分结构衍化行为。

2.1 SR-X 技术在 SEs 研究中的应用

SEs 是 ASSBs 中运输电荷载流子、隔绝电子的核心组件,其性能主要取决于材料组成及微观结构分布。系统研究 SEs 材料组成-结构-性能间的内在关联,尤其在全电池运行过程中微观结构的动态演化、实时电荷迁移特性,对深入解析其电荷输运机制、优化材料组分及结构以提升离子扩散能力具有重要意义。

近年来 SR-X 技术在解析无机 SEs 材料物相组成和局部化学结构,揭示离子传输机制等方面发挥了重要作用。例如 Sun 等利用 SXR D 研究了异质钠基卤化物 SEs 结构中多相共存组分结构特征并揭示其离子传输贡献^[18]。经过机械球磨混合, SXR D 图谱显示低配位 NaTaCl₆ (LCF-Ta) 峰强度显著衰减但仍保留微弱驼峰信号,表明结晶相 LCF-Ta 在球磨时逐渐转变为无定形态,并未与高配位 Na_{0.75}La_{1.75}Cl₆ 或 Na_{0.75}Sm_{1.75}Cl₆ 结晶相形成固溶体。传统 XRD 因分辨率和能量相对较低,难以有效捕捉 LCF-Ta 的微弱信号,故仅能确定电解质呈无定形结构,无法判定其是否与结晶相形成固溶体结构。混合电解质中晶相结构转变改变了 Na⁺在原有结晶相中单一离子传输方式,通过协同结晶、无定形及其异质界面相共同促进了 Na⁺高效输运。SEs 的电化学特性与其结构纯度、均匀性和化学稳定性密切相关,而这些特性在很大程度上取决于合成参数的选择。凭借高强度与时空分辨率等特性, SXR D 可用于原位分析电解质材料在合成及运行过程中微观结构的瞬态变化,能更精准呈现结构转变细节。Adams 等利用原位 SXR D 技术探究了退火温度对 Li_{1+x}Al_xGe_{2x}(PO₄)₃ (LAGP) 玻璃-陶瓷相转变、及其结构和材料均匀性的影响^[5]。如图 2 所示,当样品加热至 578 °C 时出现结晶峰, (214) 和 (300) 分裂峰强度变化趋势表明需将退火温度提升至 750 °C 并延长加热时间才能实现 Al 的有效掺入。此外,在退火结晶早期阶段, 贫铝 LiGe₂(PO₄)₃ (LGP) 是样品主要相组成,但随着加热温度提升 LGP 相会逐渐消失,从而呈现出更均匀的 LAGP 相结构。由于大多数 ASSBs 必须在额外压力下才能正常运行,因此,了解压力对 SEs 结构特性的影响也同样重要。Liang 等利用原位 SXR D 研究了压力 (0.2–2.0 GPa) 对

Na₃SbS₄ 硫化物电解质晶相结构的影响^[19]。随着压力增大,材料 SXR D 衍射峰向更高 2θ 值迁移并逐渐变宽。精修结果进一步证实压力增加会导致四方相 Na₃SbS₄ 结构扭曲变形和体积收缩。结合原位 Raman 光谱结果表明 Na₃SbS₄ 的四方相比立方相结构更加稳定且压力变化对其相变影响微弱,这有利于在实际应用中保持性能稳定。

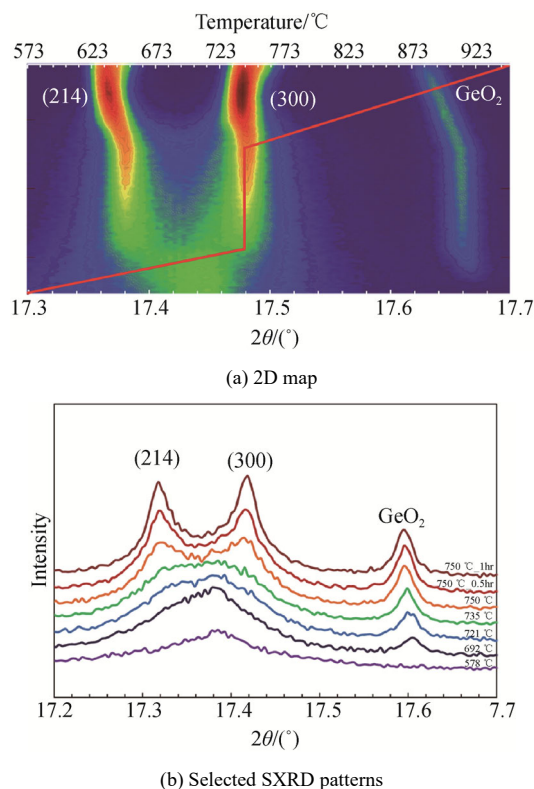


图 2 LAGP 在加热过程中的物相结构变化^[5]
Fig. 2 Phase evolution of LAGP during the heating cycle^[5]

XAFS 技术可以表征材料中单个元素氧化态、配位数和化学键分布等局部结构信息,近年来被广泛应用于解析 SEs 局部化学结构及其潜在离子传导机制。如 Zhang 等利用 XAFS 解析了无定形 Li_{2.5}ZrCl₅F_{0.5}O_{0.5} (LZCFO) 电解质的化学态和局部原子结构,阐明了无定形相离子促进机制^[20]。XANES 谱(见图 3a)揭示 LZCFO 与对比样品在 18020 eV 处展现相似的 Zr K 主边位置及单个合并的平缓峰,表明 F⁻和 O²⁻共掺杂并未改变 Zr⁴⁺的氧化态且引起 Zr 位点局部结构无序特征。Fourier 变换 EXAFS (图 3b)及小波变换 EXAFS (图 3c)谱进一步揭示无定形电解质在位于约 2 Å 和 1.5 Å 处分别存在 Zr-Cl 和 Zr-F/O 键配位,证实电解质体系内存在 [ZrCl₆F_bO_c]^{(a+b+2c-4)-} 配位多面体环境。其中, F⁻和 O²⁻都较好地参与了 Zr 配位,并产生丰富的局域无

序结构和非晶相组分, 这些非周期性特征可以拓展 Li^+ 扩散机制继而促进电荷快速输运。利用 SR-X 技术表征电解质暴露在一定湿度环境下的结构变化, 有助于研究电解质与水分的反应失效机制。最近 Li 等采用原位 SXRD 结合原位 XAFS 技术评估了富空位结构 $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ (LNC) 的空气稳定特性^[21]。随着样品在环境湿度下(约为 20%)暴露时间延长, SXRD 检测出 $\text{Li}_4\text{Cl}(\text{HO})_3$ 和 NH_4Cl 等副产物特征峰(见图

3d), 表明 LNC 与水分子易发生结构降解反应。原位 XANES 检测结果进一步证实样品在含水气氛下, Cl K 边 XANES 谱均会在约 2827.7 eV 处产生额外副产物峰(见图 3e), 表明与湿空气接触后会导致 LNC 结构的化学失效。而当 LNC 暴露在干燥空气中不同时间后仍保持完好吸收边位置和形状, 表明其在干房中具有良好的化学稳定性, 利于大规模制造应用。

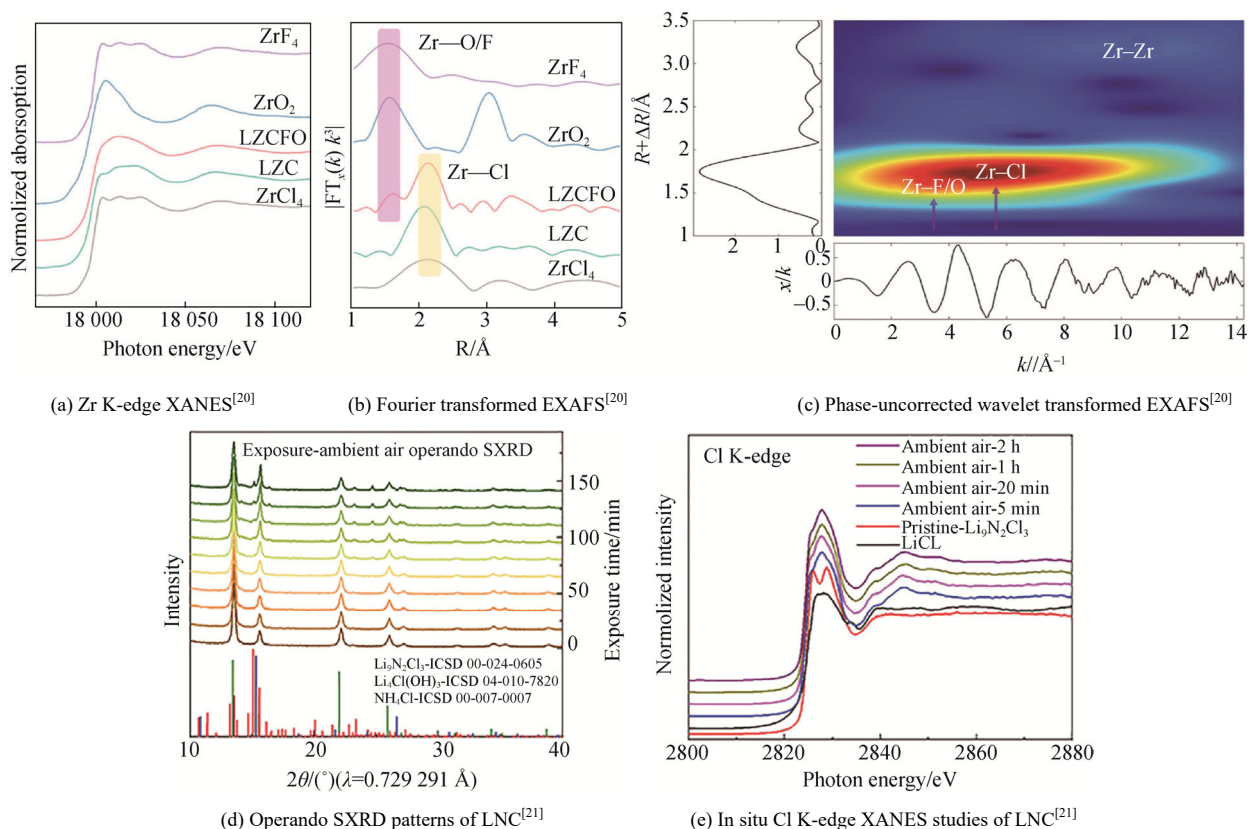


图3 LZCFO 局部化学结构和 LNC 暴露在空气氛围下结构变化
Fig. 3 Local chemical structure of LZCFO and structural changes of LNC exposed to air atmosphere

SXM 技术可以原位、无损观测电解质的三维微观结构和形貌缺陷, 有助于获得材料内部缺陷、界面接触损失等可视化信息。如 Zhu 等利用 TXM 技术揭示了以 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 和 Super-P 导电碳为主要组成复合电极的三维体积分数及几何性质随电极制造压力增加的变化趋势^[9]。即使压力增加到较大值(1300 psi), 复合正极及电解质内部 TXM 仍显示较高孔洞分数占比及有限的固-固接触面积, 从而影响 Li^+ 在固态电极内部连续传输。增加制造压力并降低 SEs 颗粒尺寸有助于减少孔洞占比、提升固体电极致密度。常规扫描电子显微镜(SEM)表征各类材料及界面局部微观结构变化时, 常需拆解电池, 在此过程中,

外界环境(湿度、尘埃、大气成分等)及人为操作(拆解手法、样本转移触碰等)等不可控因素, 易使样本受污染、遭物理损伤或发生化学性质改变, 从而增大结果误差、降低准确性, 对表征结果产生负面影响。相较之下, 采用 SR-X 计算机断层扫描技术(SX-CT)可以在不拆解电池的情况下原位、无损观察电池运行时电解质微观形态结构及与电极界面接触变化, 有效增加了检测结果的精确度和可靠性。如 Cui 等利用 SX-CT 可视化了柔性 $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ (LPSC) 复合电解质薄膜(CSF)和刚性 LPSC 片在电池循环过程中随电极膨胀/收缩产生的机械变形过程^[6]。如图 4 所示, Li-In/CSF/Li-In 对称电池在循环后仍保持平整、紧密的界面接触,

几乎没有孔洞和裂纹等缺陷结构产生。柔性 CSF 优异的弹性变形和应力耗散特性有效抑制了界面分离, 并保持紧密接触。对于 LPSC 基对称电池, 不均匀 Li^+ 沉积/剥离造成循环后材料体积变形、孔洞形成和枝晶状结构生长, 导致界面局部电流和裂纹尖端应力集中。另外, 基于 SX-CT 无损可视化的技术优势, 压实后电解质片的内部孔洞尺寸及微观分布也可以得到量化比较^[22]。

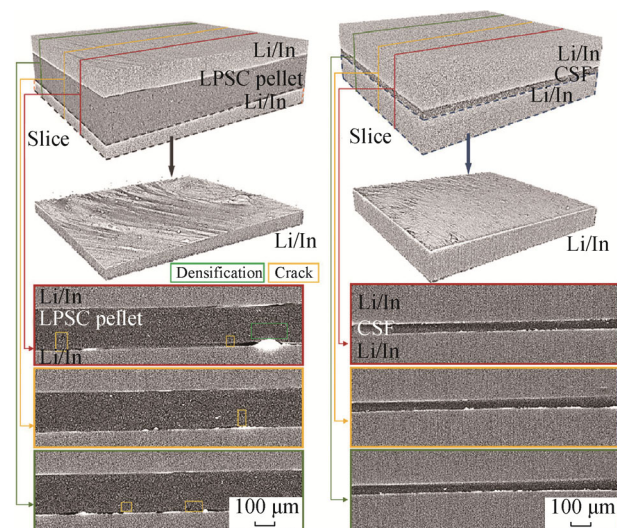


图 4 Li-In 对称电池的 SX-CT 示意图^[6]

Fig. 4 SX-CT of Li-In symmetrical cells^[6]

2.2 SR-X 技术在 SEs/电极界面研究中的应用

SEs/电极界面是固态电池的重要组成, 它涉及到离子扩散、(电)化学反应、中间相转变等多个复杂物理化学过程。此外, 相关研究表明固-固界面(电)化学稳定性是阻碍 ASSBs 商业化的主要挑战^[23]。因此, 必须对 ASSBs 中电极-电解质界面的机械和(电)化学反应进行深入研究来揭示电池性能衰退机制。SR-X 技术能够原位、无损地研究固态电池中的包埋界面, 并揭示充放电循环过程中界面结构、组分和微观形态变化, 有利于解析界面失效机制并指导制定优化方案。

2.2.1 SEs/正极界面 氧化物 SEs 具有高离子电导率、宽电化学窗口等优势, 但坚硬易碎特性使该类 SEs 需要在高温下与氧化物正极烧结形成致密电极-电解质界面层^[24]。然而, 高温烧结会导致固-固界面阳离子互扩散和结构变化, 限制载离子在界面处有效传输。因此, 利用 SR-X 技术研究烧结过程中固-固界面组分及结构变化对于解析界面离子传输动力学缓慢的根本原因具有重要意义。例如 Vardar 等结合硬 XPS、XANES 和 SXRD 技术研究

了石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) SEs 和 LiCoO_2 (LCO) 正极薄膜在高温退火处理后界面相成分和结构变化^[25]。500 °C 高温退火样品硬 XPS 曲线证明 La 相较 Zr 元素更容易扩散到 LCO 结构内部, 且反应区域约为 100 nm。不同温度处理样品中均存在 LCO、LLZO 和 Li_2CO_3 O K 边 XANES 信号, 且随着退火温度提升 LLZO 信号强度逐渐下降, 表明 LLZO 和 LCO 发生界面反应并形成副产物。此外, 500 °C 烧结后 LCO 沉积膜/LLZO 片出现 Li_2CO_3 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 LaCoO_3 等 SXRD 杂质峰, 进一步证实界面副反应发生及杂相累积。降低烧结温度、缩短退火时间以及无 CO_2 处理环境有助于减少上述杂质相生成, 从而促进界面离子输运。

硫化物 SEs 具有高离子电导率和质地柔软等特性, 可直接与电极材料在环境温度下以一定压力混合形成亲和界面而无需高温烧结过程^[26]。然而, 硫化物的电化学稳定窗口较窄, 与高压氧化物正极直接接触后会发生界面氧化分解反应, 从而导致电池失效。因此, 厘清硫化物电解质与正极的界面分解反应及失效机制具有重要意义。如 Sun 等利用原位 XANES 技术研究了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) 正极与 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) SEs 复合构建 ASSBs 在电化学循环过程中的界面动态演化行为^[7]。如图 5 所示, 复合正极 Ni K 边在循环过程中展现出可逆峰位演变, 表明结构内部 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 及 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的可逆氧化还原反应过程。然而, S K 边在充放电过程中发生明显迁移和波动, 且在放电过程中于 2472.5 eV 处会产生新的 S K 边信号(对应 Li_2S 相), 表明 NMC811 与 LGPS 在电化学运行时会引起界面副反应。此外, S K 边光谱一阶导数映射图提供了更直观的动态演化观测, 图 5 中红蓝区域的偏移和倾斜, 进一步证明电池运行过程中 NMC811/LGPS 间的界面不相容性。上述原位 XANES 研究结果表明硫化物电解质在高压充放电过程中会与氧化物正极发生界面寄生反应, 导致富镍正极表面结构重构和性能衰退。

2.2.2 SEs/负极界面 除了正极侧界面研究, SR-X 技术也常用于探究 SEs/负极界面成分结构和(电)化学反应机制。如 Liu 等利用高能 XPS (HE-XPS) 技术研究了 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)/Li 负极界面循环前后 Ti^{4+} 的价态结构演变^[8]。与传统 XPS 相比, HE-XPS 能够通过调控光子激发能量来控制探测深度从而提供元素化学信息, 其检测深度不仅限于材料表面, 在块体样品中可以延伸到 10 nm 以上^[27]。

图 6 为 LATP/Li 负极界面 HE-XPS 技术研究。由图 6 可见,不同激发能下原始 LATP 样品 HE-XPS 检测显示主要为 Ti^{4+} , 部分 Ti^{3+} 的存在是由于样品在制备和储存过程中造成轻微还原所致。循环后, HE-XPS 结果显示 LATP/Li 界面处更多 Ti^{4+} 被还原

为 Ti^{3+} , 即使在 6 keV 激发能下仍可检测到 Ti^{3+} 信号, 表明 Li 对 LATP 的强还原作用。当对 LATP 进行 Li_3PO_4 包覆并电化学循环后, 仅在 3 keV 能量处检测到 Ti^{3+} 信号, 表明包覆策略可有效保护循环过程中 Ti^{4+} 还原, 从而保持界面 Li^+ 高效输运。

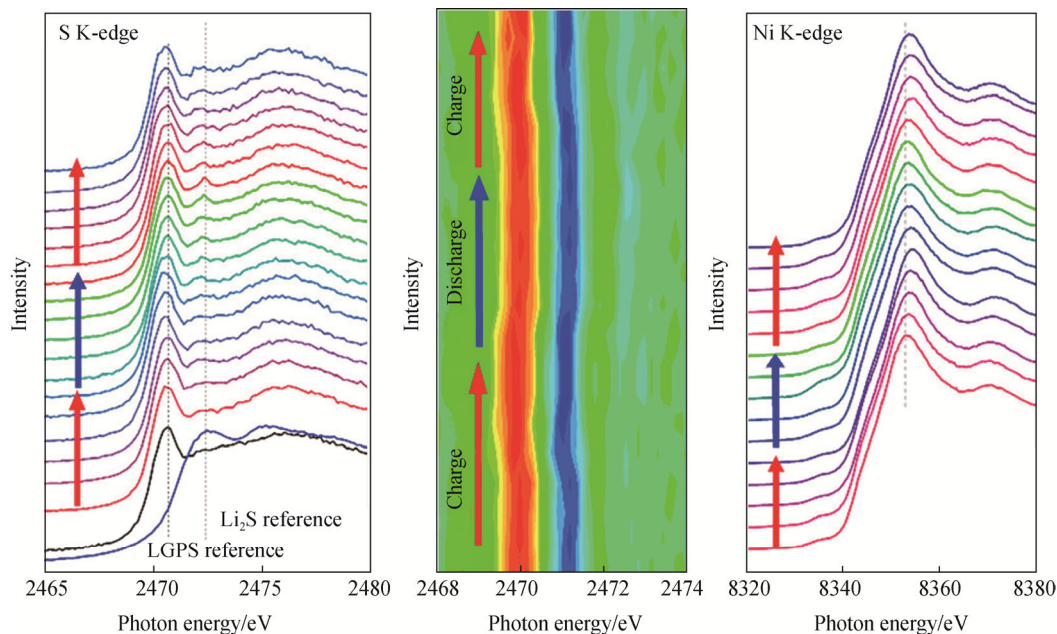


图 5 NMC811-LGPS ASSBs 电化学循环过程中的原位 XANES 研究^[7]

Fig. 5 Operando XANES study of ASSBs with NMC811-LGPS composite cathodes during cycling^[7]

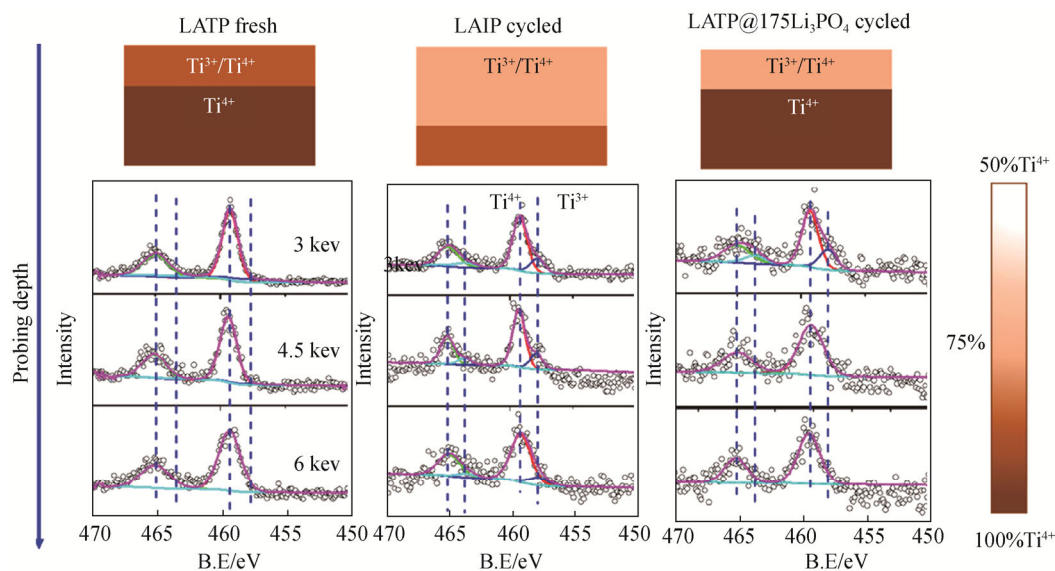


图 6 LATP/Li 负极界面 HE-XPS 技术研究^[8]

Fig. 6 Study on HE-XPS technology of the LATP/Li anode interface^[8]

近年来, 卤化物 SEs 因其高离子电导率、高压稳定性及可变形性等优势受到广泛关注^[28]。然而, 卤化物电解质直接与负极接触会造成中心金属离子还原及金属副产物累积, 导致界面稳定性持续恶化。

因此, 揭示卤化物 SEs/负极界面成分和结构变化对解析其失效机制至关重要。最近 Chen 等结合 XANES 及多能微硬 X 射线吸收光谱(μ XAS)技术揭示了 Li_3YCl_6 (LYC) 与 Li-In 合金负极循环过程中界

面相结构演变, 并证实含 $\text{Li}_{3-x}\text{In}_x\text{YCl}_6$ 负极-电解质中间相层(AEI)的形成^[29]。循环后负极表面 Y K 边与 LYC XANES 图谱保持相似能量位置, 表明 AEI 中 Y^{3+} 完好的氧化态结构。然而对应 In K 边向更高能量处迁移, 表明 Li-In 合金中部分 In 金属被氧化。此外, 界面层 Cl K 边 μXAS 检测结果表明 AEI 中 In 4d-Cl 3p 轨道混合与 InCl_3 中形成 InCl_6 八面体的 In-Cl 键类似, 进一步证明 AEI 主要是由八面体 In 配位的含 In 氯化物构成, 如 InCl_3 和 In 掺杂的 $\text{Li}_3\text{Y}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$ 或 $\text{Li}_{3-x}\text{In}_x\text{YCl}_6$ 。AEI 层的电化学原位生成可以抑制 LYC 分解和 Li 枝晶形成, 从而促进单层卤化物基 ASSBs 稳定循环。

SEs/Li 界面枝晶生长是导致电池短路失效的主要原因, 因此负极界面的原位可视化成像对于理解界面结构退化及枝晶生长机制具有重要意义。如 Bruce 等利用原位 SXCT 技术可视化了锂枝晶生长过程, 并阐释了 LPSC 电解质微观裂纹与枝晶生长间的相关性^[30]。镀锂时, LPSC/Li 沉积界面处出现锥形“坑洞”状裂纹, 随沉积容量增长“坑洞”会引起贯穿裂纹并延伸至剥离侧。原位 SXCT 显示锂枝晶与“坑洞”状裂纹分布一致, 表明“坑洞”形成加速了贯穿裂纹产生并导致电池短路。此外, 该研究指出 LPSC/Li 界面裂纹形成要早于枝晶生长而非锂金属驱动裂纹尖端向前, 并呼吁未来应关注阻止电解质内部干裂纹形成和拓展。现场原位 SXM 技术为实时、直观和无损分析固态电池中多个分层界面提供了一种实用而有效的方法。基于 SXM 技术, 可对固态电池内部复杂包埋界面的机械和化学演变过程进行有效分析。通过建立界面反应动力学与电化学生性能间的相关性揭示电池失效机理, 为构建高性能 ASSBs 提供合理指导。

3 结论与展望

经过多年发展, SR-X 技术如今已成为固态电池研究领域不可或缺的重要表征手段。本文综述了近年来 SR-X 技术在 SEs 及其界面方面的研究应用, 强调了 SR-X 技术在解析材料局部结构、化学状态、配位环境和界面异质特性, 揭示固态电池失效机制等方面的独特优势。为加快 ASSBs 实用化进程, 未来 SR-X 技术发展应主要关注以下几方面:

1) 发展更多高时空分辨率的原位 SR 表征技术。原位研究可以实时监测固态电池运行时多相固-固界面的动态演化过程, 以更好捕获电池内部化学和电化学反应中的非平衡态和瞬态信息。而更高的

时空分辨率则有利于在原子尺度上获取材料的微观形态和结构信息, 有助于探究敏感元素(如 Li、Na 等)的化学结构及界面特性。

2) 发展 SR 与其它技术的联用研究, 有利于从多尺度、全方位揭示材料的物理化学特性。例如结合 SXM 和 XAFS 技术可以协同提供材料的微观形态和化学结构信息, 有助于探测固态电池中材料的异质和平均特性。

3) 发展适用于 SR-X 技术表征的现场原位电化学电池配置, 该配置需要能够释放足够的信号强度来进行固态电池中材料组分和界面表征, 并且能在同步加速器光束线的特定条件下产生典型的电化学生行为, 促进 SR 技术在电池工况条件下的检测应用。

参考文献:

- [1] FAN L Z, HE H C, NAN C W. Tailoring inorganic-polymer composites for the mass production of solid-state batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 1003-1019.
- [2] LI W H, LI M S, HU Y F, et al. Synchrotron-based X-ray absorption fine structures, X-ray diffraction, and X-ray microscopy techniques applied in the study of lithium secondary batteries[J]. *Small Meth*, 2018, 2(8): 1700341.
- [3] WEN W, ZHANG L J, FU Y N, et al. Application of shanghai light source in material science[J]. *Modern Physics*, 2019, 31(5): 9-26.
- [4] MAI Z H. Development history and current situation of synchrotron radiation-introduction to the new book "synchrotron radiation source and its application"[J]. *Modern Physics*, 2014, 26(2): 65-71.
- [5] SAFANAMA D, SHARMA N, RAO R P, et al. Structural evolution of NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ using *in situ* synchrotron X-ray powder diffraction[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(20): 7718-7726.
- [6] HU L, REN Y L, WANG C W, et al. Fusion bonding technique for solvent-free fabrication of all-solid-state battery with ultrathin sulfide electrolyte[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(29): e2401909.
- [7] LI X, REN Z H, NOROUZI BANIS M, et al. Unravelling the chemistry and microstructure evolution of a cathodic interface in sulfide-based all-solid-state Li-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(10): 2480-2488.
- [8] LIU Y L, SUN Q, ZHAO Y, et al. Stabilizing the interface of NASICON solid electrolyte against Li metal with atomic layer deposition[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(37): 31240-31248.
- [9] LI T Y, KANG H X, ZHOU X W, et al. Three-dimensional reconstruction and analysis of all-solid Li-ion battery electrode using synchrotron transmission X-ray microscopy tomography[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(20): 16927-16931.
- [10] ZHANG X Y, 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: 8333.
- [11] LIU X S, YANG W L, LIU Z. Recent progress on synchrotron-based *in situ* soft X-ray spectroscopy for energy materials[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(46): 7710-7729.
- [12] YANG S L, WANG D N, LIANG G X, et al. Soft X-ray XANES

- studies of various phases related to LiFePO_4 based cathode materials[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(5): 7007–7016.
- [13] ZHANG S M, ZHAO F P, CHANG L Y, et al. Amorphous oxyhalide matters for achieving lithium superionic conduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(5): 2977–2985.
- [14] YASUNO S, SEO O, TAKAGI Y, et al. Development of hard X-ray photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation X-ray up to 30 keV[J]. *Rev Sci Instrum*, 2023, 94(11): 115113.
- [15] SING M, BERNER G, GOSS K, et al. Profiling the interface electron gas of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures with hard X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(17): 176805.
- [16] XIANG Y X, LI X, CHENG Y Q, et al. Advanced characterization techniques for solid state lithium battery research[J]. *Mater Today*, 2020, 36: 139–157.
- [17] JANEK J, ZEIER W G. Challenges in speeding up solid-state battery development[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 230–240.
- [18] FU J M, WANG S, WU D J, et al. Halide heterogeneous structure boosting ionic diffusion and high-voltage stability of sodium superionic conductors[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(3): 2308012.
- [19] WANG H, YU M, WANG Y, et al. *In-situ* investigation of pressure effect on structural evolution and conductivity of Na_3SbS_4 superionic conductor[J]. *J Power Sources*, 2018, 401: 111–116.
- [20] SHEN L, LI J L, KONG W J, et al. Anion-engineering toward high-voltage-stable halide superionic conductors for all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(48): 2408571.
- [21] LI W H, LI M S, CHIEN P H, et al. Lithium-compatible and air-stable vacancy-rich $\text{Li}_9\text{N}_2\text{Cl}_3$ for high-areal capacity, long-cycling all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Sci Adv*, 2023, 9(42): eadh4626.
- [22] LIN X T, ZHANG S M, YANG M H, et al. A family of dual-anion-based sodium superionic conductors for all-solid-state sodium-ion batteries[J]. *Nat Mater*, 2025, 24(1): 83–91.
- [23] WU M, LIU H, QI X, et al. Structure designing, interface engineering, and application prospects for sodium-ion inorganic solid electrolytes[J]. *InfoMat*, 2024, 6(9): e12606.
- [24] WANG C W, FU K, KAMMAMPATA S P, et al. Garnet-type solid-state electrolytes: Materials, interfaces, and batteries[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(10): 4257–4300.
- [25] VARDAR G, BOWMAN W J, LU Q Y, et al. Structure, chemistry, and charge transfer resistance of the interface between $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte and LiCoO_2 cathode[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(18): 6259–6276.
- [26] LIU H, LIANG Y H, WANG C, et al. Priority and prospect of sulfide-based solid-electrolyte membrane[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(50): e2206013.
- [27] KOBAYASHI K, YABASHI M, TAKATA Y, et al. High resolution-high energy X-ray photoelectron spectroscopy using third-generation synchrotron radiation source, and its application to Si-high *k* insulator systems[J]. 2003, 83(5): 1005–1007.
- [28] WANG C H, LIANG J W, KIM J T, et al. Prospects of halide-based all-solid-state batteries: From material design to practical application[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(36): eadc9516.
- [29] KIM S Y, BAK S M, JUN K, et al. Revealing dynamic evolution of the anode-electrolyte interphase in all-solid-state batteries with excellent cyclability[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(27): 2401299.
- [30] NING Z Y, JOLLY D S, LI G C, et al. Visualizing plating-induced cracking in lithium-anode solid-electrolyte cells[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(8): 1121–1129.

Application and Prospects of Synchrotron X-Ray Technology for All-Solid-State Batteries

WU Meng¹, LI Yang¹, LIU Hong², WANG Xun¹, FAN Lizhen¹

(1. Institute of Advanced Materials and Technology, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

All-solid-state batteries (ASSBs) emerge as a current research hotspot due to their high safety, extended cycle life, and elevated energy density. Understanding the intrinsic relationship between the structure and performance of solid electrolytes (SEs), along with interfacial charge transport properties, is crucial for the stable operation of ASSBs. Synchrotron radiation (SR) technology provides a significant support for analyzing the composition-structure-performance relationship in ASSBs due to its high brightness and adjustable energy. It is especially applicable to investigate the dynamic evolution of materials and interfaces, charge migration, and failure mechanisms during battery cycling.

The review outlines the classification, principles, and applications of synchrotron radiation X-ray (SR-X) technologies, *i.e.*, synchrotron X-ray diffraction (SXRD), X-ray absorption spectroscopy (XAS), synchrotron X-ray photoelectron spectroscopy (SXPS), and synchrotron X-ray microscopy (SXM). The focus is on the advantages of SR in elucidating local structures, chemical states, and microstructures.

The review also represents the applications and progress of SR-X in ASSBs. Initially, it highlights progress on using SR-X to explore the composition-structure-property relationships in SEs and monitor structural evolution and charge mobility during ASSB operation. The review represents the use of SR-X in detecting SEs/interfaces, examining changes in interface structure, composition, and morphology during battery cycling, with a focus on SEs/cathode and SEs/anode interfaces.

Summary and prospects This review represents recent advancements in the application of SR-X techniques for studying SEs and

their interfaces, emphasizing their unique capabilities in resolving local structures, chemical states, coordination environments, and interfacial heterogeneities, while elucidating the failure mechanisms of ASSBs. To advance the practical implementation of ASSBs, the future development on SR-X technology should focus on three key areas, *i.e.*, 1) Advancing *in-situ* SR-X techniques with higher temporal and spatial resolution. Real-time monitoring of the dynamic evolution of solid-solid interfaces during battery operation is essential for capturing transient phenomena in chemical and electrochemical reactions. An atomic-scale resolution will enable a detailed investigation of microstructural and chemical properties, particularly for sensitive elements like Li and Na. 2) Integrating SR-X with complementary techniques for multiscale analysis. Combining methods such as SXM and XAFS can provide synergistic insights into the microstructure and chemical composition of materials, offering a comprehensive understanding of both heterogeneous and average properties in ASSB components. 3) Developing *in-situ* electrochemical cell designs compatible with SR-X techniques. These configurations should ensure sufficient signal strength for characterizing material components and interfaces, while maintaining a typical electrochemical behavior under synchrotron beamline conditions. Advancing these aspects will unlock the full potential of SR-X techniques, driving the commercial viability of ASSBs.

Keywords synchrotron X-ray; all-solid-state batteries; inorganic solid electrolytes; interface