

同步辐射在锂离子电池材料研究中的应用

易栖如¹, 李荣荣¹, 孙 松², 高 琛¹

(1. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 101408; 2. 安徽大学化学化工学院, 合肥 230601)

摘 要: 二次锂离子电池在交通、电子、电网储能等领域有着广泛的应用。然而, 这些规模化的应用依然面临着能量密度、安全性及成本等方面的严峻挑战。突破这些限制或者开发更高性能的材料体系则需要对限制电池性能的材料结构有更加深入的理解。深入理解的关键是发展对材料结构/微结构的高分辨、高灵敏表征方法。同步辐射凭借其单色亮度高、光谱宽等独特优势, 在二次锂离子电池的研究中发挥了不可或缺的重要作用。本文总结了近年来同步辐射在锂离子电池材料研究中的应用, 探讨了其在揭示电极材料结构演化、界面反应机制及电解质行为等方面的前景, 并详细介绍了同步辐射 X 射线衍射、扩展 X 射线吸收精细结构、X 射线计算机断层扫描以及红外 ATR 光谱等先进表征方法在典型电池材料研究中的应用实例, 展示了这些同步辐射表征技术在解析电池材料充放电过程中的相变、局域结构变化、元素价态分布、界面演化及电解质调控等方面的强大能力。我们相信, 同步辐射凭借其高亮度、高分辨率、元素敏感性以及原位/工况的能力, 将成为推动高性能电池材料设计与优化的重要工具, 在电池材料的多尺度、动态过程研究中发挥重大作用。

关键词: 同步辐射; 二次锂离子电池; 电极材料; 原位表征; 结构演化

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2545-15

网络出版时间: 2026-06-03



能源危机与环境污染问题日益严峻, 迫使全球能源体系加速变革, 开发清洁、可再生和可持续的能源技术来取代传统的化石燃料已势在必行。但是, 绝大多数清洁可再生能源, 如太阳能、风能等, 都是间歇性的, 具有不稳定的特点。如何利用各种介质或装置将这些间隙性的能源高效地储存起来并在需要时释放出来是目前储能科技的瓶颈所在。电化学储能由于简单易用、规模可控、成本低, 表现出独特的优势。二次锂离子电池(LIBs)通过可逆电化学反应存储/释放电能, 是一种主流的储能方式^[1-2]。LIBs 由正、负两个电极、隔膜及电解质构成。大量可氧化还原的活性物质, 包括电解质盐、溶剂等都可作为电极或电解质使用^[3]。例如, 为满足电动汽车动力电池高能量密度、良好热稳定性、高功率和长循环寿命的需要, 安全性较高的正交橄榄石结构 LiFePO_4 ^[4]、高电压的立方尖晶石结构 LiMn_2O_4 (LMO, 约 4.7 V vs. Li^+/Li)^[5]、高理论比容量的层状

六方结构 LiCoO_2 (约 270 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)及其同构的层状过渡金属氧化物[如 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)]常被单独或混合用作 LIBs 的正极材料^[6-8]。同样地, 为应对高离子导电性、宽电化学和热稳定窗口及在负极侧形成固体电解质界面(SEI)的需求, 可将 LiPF_6 溶于碳酸乙烯酯(EC)的有机溶剂中, 用作 LIBs 的液体电解质^[9]。尽管 LIBs 已经取得了长足的进展, 但是还面临着以下问题: 1) 安全; 2) 能量密度; 3) 成本。这些问题的解决需要对电极材料、电解质材料进行更加深入和细致地研究。

首先, 锂元素本身极高的反应活性、电化学还原时锂的不均匀沉积(形成锂枝晶)是 LIBs 安全问题的主要原因^[10]。此外, 液体电解质溶剂不耐高电压, 容易发生氧化分解, 且有机电解液本身易燃也是安全问题的另一个重要因素^[11-12]。针对这一问题, 目前的发展方向主要有: 1) 在电解液中增加各种添加

收稿日期: 2025-11-20。 修订日期: 2026-01-08。

基金项目: 国家自然科学基金 (52402335); 中国博士后科学基金 (2024M753182)。

第一作者: 易栖如(1988—), 女, 助理研究员;

李荣荣(1990—), 女, 博士。

通信作者: 高 琛(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-20. Revised date: 2026-01-08.

First author: YI Qiru (1988—), female, Assistant Research Fellow.

LI Rongrong (1990—), female, Ph.D.

E-mail: yiqiru@ucas.ac.cn; lirongrong@ucas.ac.cn

Correspondent author: GAO Chen (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: gaochen@ucas.edu.cn

剂,通过改善电极-电解液界面处 SEI 的性能以提供更好的氧化稳定性和安全性^[13]。2) 采用固态电解质。固态电解质可以从根本上解决电解液泄漏、挥发等引起的安全问题,同时其更宽的电化学窗口也可以实现更高的工作电压,匹配更高容量的正、负极材料,从而提高电池的能量密度^[14–15]。

其次,提高能量密度的主要瓶颈在于正极材料,因为无论是石墨、硅甚至锂金属负极,其能量密度均远高于现有的 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、三元锂、 LiFePO_4 等正极材料。针对这一问题,目前的发展方向主要有: 1) NMC 的改性^[16–17]。该类材料的比容量随着 Ni 含量的升高而增加,但是 Ni 含量的升高又会引起循环稳定性的下降。因此,合理调控 Ni、Co、Mn 的比例、探究并抑制其性能失效的机理是该材料的研究热点。2) 开发新型电池。锂-硫电池(LSBs)具有 $2600 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的超高理论能量密度,但因活性物质 S/ Li_2S 的绝缘性、充放电过程中的中间产物多硫化锂在正负极间的穿梭使得循环寿命较短^[18]。通过正极材料改性、使用有机聚合物或者陶瓷膜抑制穿梭效应及锂枝晶生长,LSBs 取得了重大进展,但在几项重要的指标,特别是体积能量密度上,依然无法替代锂离子电池^[19]。锂-空气电池也是一种潜在的高容量体系,但因反应产物 Li_2O_2 或 LiOH 的绝缘性和在水中的溶解度有限通常导致严重的极化。另外,能量效率低,循环寿命短,易与电解液及空气中的 H_2O 、 CO_2 等发生副反应都是锂-空体系所面临的重大挑战^[20]。尽管如此,最近的研究表明使用 LiI 介质和在有机溶剂电解液中添加少量水,锂-空气电池可实现良好的循环性能^[21]。通过使用 Ir 催化剂和限制放电时间也可以形成稳定的 LiO_2 产物来降低电池的过电位^[22]。

最后,作为实际应用的储能系统,性价比是锂离子电池所必须考虑的因素。锂离子电池的成本主要包括原材料和制作工艺,而性能则包括了比容量和循环寿命等。对于成本,主要通过选择廉价的电极材料,发展简单的合成、涂敷工艺等来降低。而对循环寿命,主要通过保持充放电过程中材料结构/微结构的稳定性来提高。

值得注意的是,近年来钠离子电池凭借其廉价而丰富的原料而迅速崛起,其在低成本、安全性、低温性能等方面更具优势,适合固定式储能、中小型备电、低速电动车等应用场景。上述锂离子电池所面临的挑战总结在图 1a~图 1d 中。这些挑战大都和充放电过程中电极材料、电解质材料结构/微结构

的演化有关。因此,发展原位/工况下的高分辨、高灵敏表征方法是解决这些问题的有效途径。

同步辐射(Synchrotron Radiation)是相对论性带电粒子在磁场中转向时沿切线方向发出的电磁辐射。和常规光源相比,同步辐射光源具有以下独特的优势: 1) 单色亮度高(如在 X 射线波段可比转靶 X 光机高 8~15 个量级), 2) 光谱宽(从远红外至硬 X 射线), 3) 可调偏振态(线偏振、椭圆偏振及圆偏振), 4) 脉冲时间结构(脉宽 ps 至 ns 量级)^[23–25]。这些特性使得同步辐射成为揭示材料结构/微结构、化学态及其动态演化过程不可或缺的研究方法。一些在常规光源上无法观察到的效应、无法分辨的细节可以依托同步辐射开展研究。例如,用 X 射线衍射(XRD)可以研究材料的晶体结构、晶相分布、晶粒尺寸等,但对于晶体结构微小的变化、晶格常数非常接近的晶相往往难以区分^[26–29]。同步辐射 X 射线的高准直性可以分辨 0.1%甚至 0.01%的晶格常数差,从而表征晶格脱 Li 后的细微塌缩^[30–32];再如,基于同步辐射的 X 射线吸收精细结构不仅可以确定元素的化学价,更能解析特定元素的配位结构(配位原子种类和配位数等)。这些技术还可以和显微/成像技术相结合,直观地给出材料中晶相的空间分布、元素的分布、化学价的分布、配位结构的分布等^[33–36]。这些优势也总结在图 1e 中。本文将结合具体案例研究,介绍同步辐射表征方法在锂离子电池材料研究中的应用。

1 同步辐射 XRD 在锂离子电池材料研究中的应用

和采用 Cu 靶、Mo 靶的实验室常规 X 射线衍射相比,同步辐射 X 射线源具有更高的单色性、平行度和光通量,因而,基于同步辐射的 XRD 能够分辨更小的晶格常数变化、更弱的物相出现等。

在锂离子电池的充放电过程中,随着 Li 离子的脱出/嵌入,电极材料往往会发生微小的结构改变。利用同步辐射 XRD 有可能实时观测到材料的相变、晶格的膨胀或收缩、缺陷的形成等一系列结构演化,这对于深入理解电池的电化学性能以及进一步提升电池性能具有至关重要的意义。例如: Dong 等^[37]为了研究正极材料在充放电过程中的结构动力学,用 3 种商用 NCM523 正极材料(一个多晶,记为 P-NCM532; 2 个单晶分别记为 S1-NCM532 和 S2-NCM532)组装了纽扣电池,在美国物理学会同步辐射上用光子能量 105.7 keV 的高能 X 射线穿透组

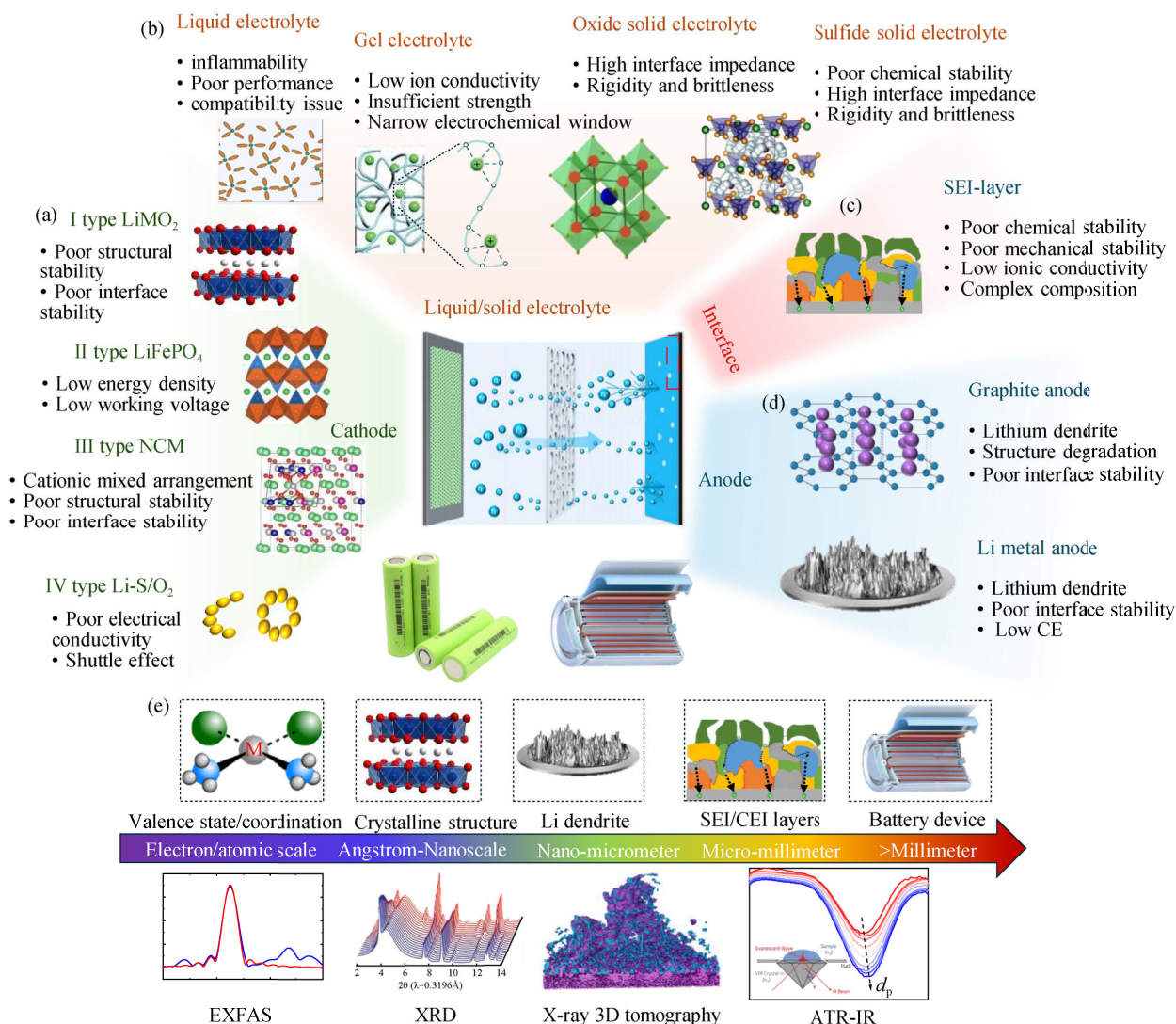


图 1 锂离子电池面临的挑战和同步辐射表征的优势

Fig. 1 Challenges of Li ion battery and advantages of synchrotron radiation characterizations

扣电池壳上 Kapton 窗口,工况条件下表征了它们在充放电过程中的结构演变。他们采集了(003)、(101)衍射峰在充放电过程中的演化(图 2a~图 2f)。随着充电的开始,剩余电量(SOC)上升,所有样品的(003)峰都向低角移动,随后在高电量区反过来向高角度移动,表明晶胞沿 c 轴经历了初始的膨胀后,又出现了显著的收缩。

另一方面,随着 SOC 的增大,P-NCM532 的(101)峰在 SOC 18%处出现了明显的分裂,而 S2-NCM532 相应处仅呈现轻微的分裂,S1-NCM532 则没有明显的分裂。通过晶格常数的拟合,他们给出了 3 个样品充放电过程中的相变/相演化行为(图 2g~图 2i): 3 个样品充放电过程中,晶格常数 c 基本是连续变化的;但对应着(101)峰的分裂,晶格常数 a 、 b 出现

了 0.00 09 nm 的突变(超出了实验室 XRD 的分辨能力),相应的对称性由三方的 $R\bar{3}m$ 降低为单斜的 $C2/m$ 。这一结果显示:多晶 NCM532 在 $R\bar{3}m$ 的 H1 相和 $R\bar{3}m$ 的 H2 相之间还存在一个单斜相。这一现象与单晶 NCM532 的相变行为截然不同:在相同电压区间内,单晶材料会直接从 H1 相转变为 H2 相。

同步辐射 XRD 技术在揭示锂离子电池电极材料的晶格演化与相变中具有独特优势,钠离子电池与锂离子电池在底层技术逻辑和工程实现上高度相似,两者都依赖离子在晶格中的可逆嵌入/脱出。因此,同步辐射 XRD 技术也可精准捕捉钠离子电池中细微的晶格变化与相结构转变,从而深入理解材料储钠机制并评估材料结构的可逆性。中南大学的 Wang 等^[38]通过可控沉淀法制备了一

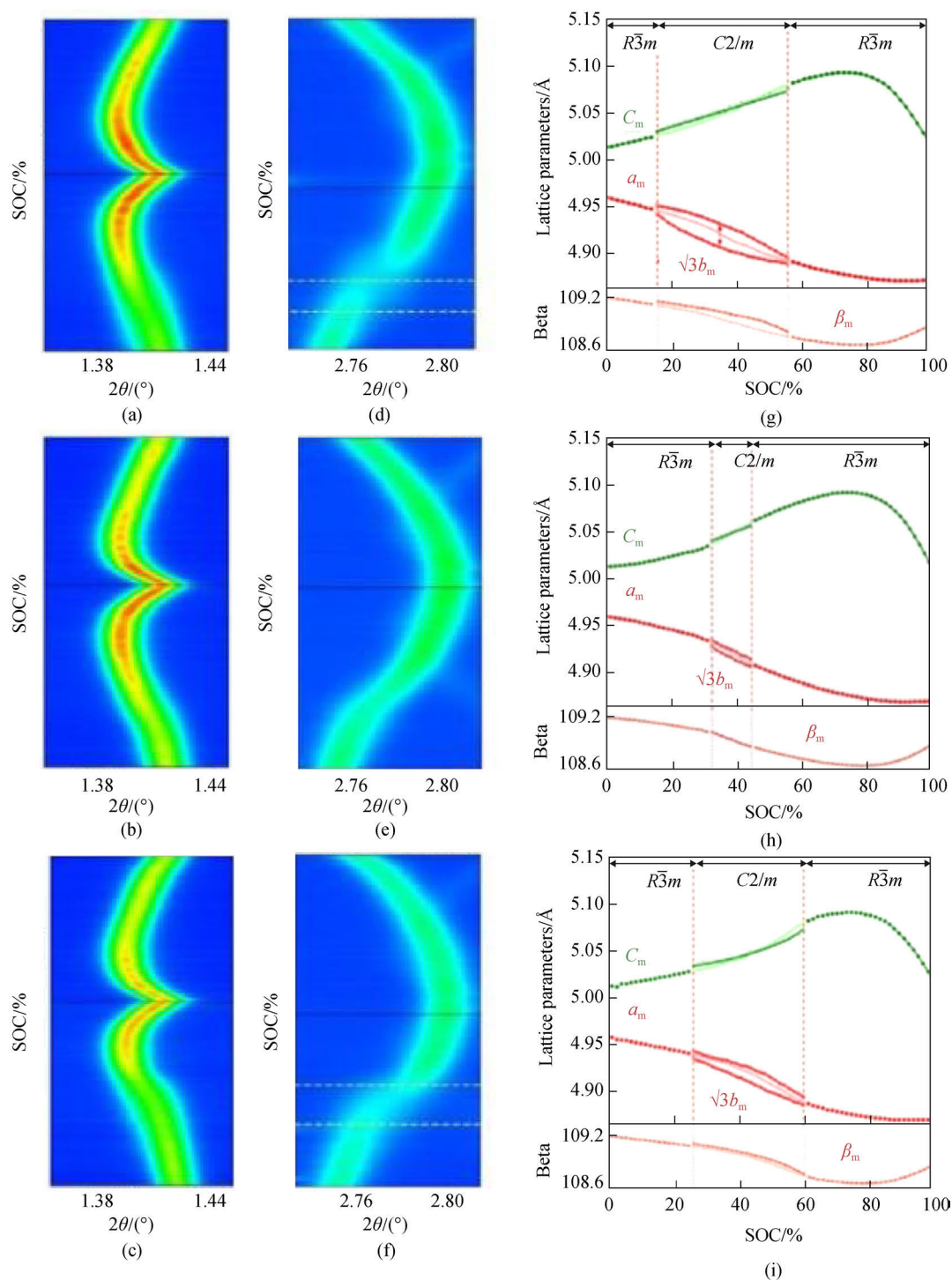


图 2 (a) P-NCM532、(b) S1-NCM532、(c) S2-NCM532 的(003)衍射峰随 SOC 的演化；(d) P-NCM532、(e) S1-NCM532、(f) S2-NCM532 的(101)衍射峰随 SOC 的演化；(g) P-NCM532、(h) S1-NCM532、(i) S2-NCM532 物相/晶格参数随 SOC 的演化^[37]

Fig. 2 Evolution of (a) P-NCM532, (b) S1-NCM532 and (c) S2-NCM532 (003) diffraction peaks with state of charge (SOC); Evolution of (d) P-NCM532, (e) S1-NCM532 and (f) S2-NCM532 (101) diffraction peaks with SOC; Evolution of (g) P-NCM532, (h) S1-NCM532 and (i) S2-NCM532 phase/lattice parameters with SOC^[37]

系列富钠多晶 $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，并在澳大利亚核科学和技术组织同步辐射上原位 XRD 分析了 $\text{Na}_{1.53}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$

在循环过程中 Na^+ 的脱出和嵌入对晶体结构的影响。如图 3a 所示，他们发现： $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ 初始是三方相。随着充电的开始，(012)和(024)衍

射峰的位置向高角移动, 表明 Na^+ 从结构中脱出后, 晶格常数变小; 充电至 3.2 V 后, (110)和(104)峰合并, 相应的晶体结构从三方转为立方。从 3.2 V 继续充电至 4.0 V 时, 衍射峰值又略微向低角移动, 这是由于更多 Na^+ 的脱出使晶格扩大所导致的, 相应的晶体结构从立方转变为四方。放电过程的结构

演化正好和充电相反, 放电结束时所有衍射峰都回到了初始的位置, 表明晶体结构又从四方转变为立方最后回到三方。后续充放电周期的行为完全相同, 表明该材料具有极佳的可逆性。图 3b 为三方 $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ 在充放电过程中三方-立方-四方结构演化的示意图。

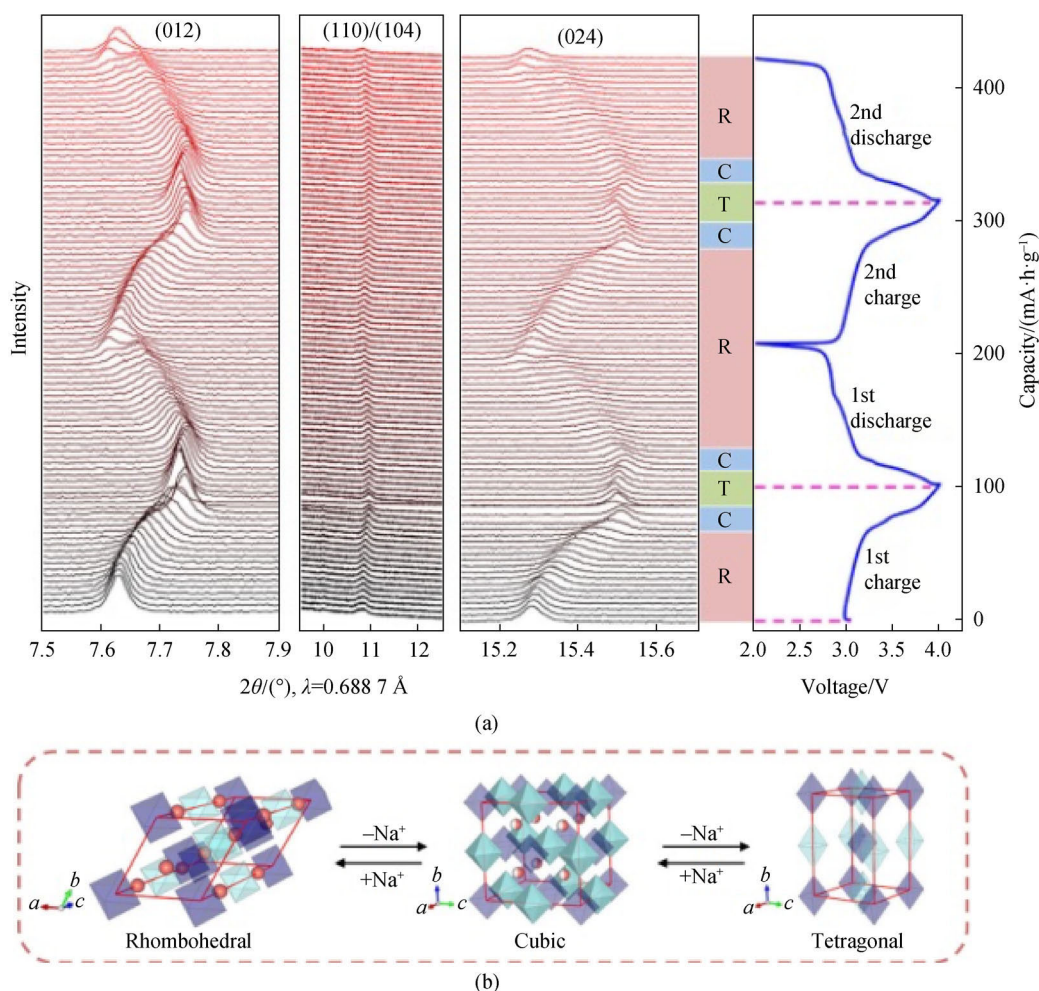


图 3 三方 $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ 在充放电循环过程中的相变: (a) (012)、(110)/(104)和(024)衍射峰随充放电电压的演化; (b) 三方 $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ 在充放电循环过程中三方-立方-四方结构演化的示意图^[38]

Fig. 3 Phase transitions of rhombohedral $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ in charge/discharge cycles: (a) Evolution of (012), (110)/(104) and (024) diffraction peaks with charge/discharge voltage; (b) schematic diagram of structural evolutions from rhombohedral to cubic to tetragonal in charge/discharge cycling for rhombohedral $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ ^[38]

2 同步辐射 X 射线吸收精细结构在锂离子电池材料研究中的应用

同步辐射 X 射线吸收精细结构是一种基于同步辐射的先进光谱分析技术, 广泛应用于材料科学、化学、生物学、环境科学等领域。

如图 4 所示, 当中心原子吸收 1 个 X 射线光子, 其内层芯能级上的电子跃迁到自由态(即被电离)。自由电子向外扩散的波函数被周围配位的原

子散射, 其中背散射的分量和向外扩散的波函数相干叠加造成终态(即自由态)密度的调制, 表现在吸收边高能侧 300~1000 eV 范围内吸收系数有一个微小的震荡。这种震荡称为扩展 X 吸收精细结构 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)。反过来, 通过这一震荡也可以解析中心原子的配位状态, 包括配位原子种类、配位距离、配位数等^[39-41]。EXAFS 震荡可以用相对吸收系数的震荡表示为式(1):

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (1)$$

其中: $\mu_0(k)$ 为中心吸收原子处于自由状态(即单原子)时的吸收系数; $\mu(k)$ 为中心吸收原子处于配位状态时的吸收系数; k 为光电子的波矢。

k 的表示见式(2):

$$k = \sqrt{2m_e(E - E_0) / \hbar^2} \quad (2)$$

其中: m_e 为电子的质量; $\hbar$ 为普朗克常数; E 为入射 X 射线的光子能量; E_0 为芯能级的电离能, 也即吸收边对应的光子能量。

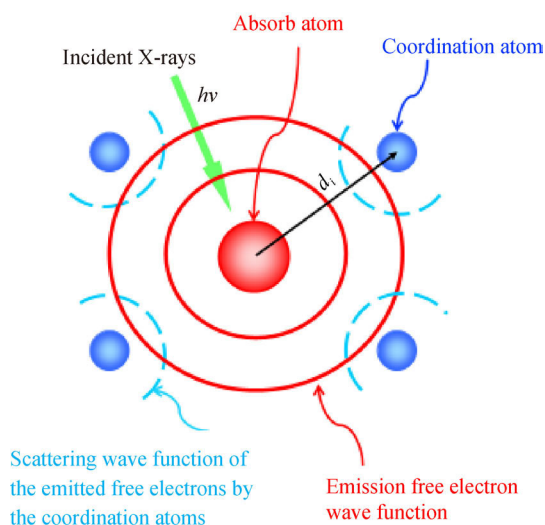


图 4 配位原子背散射对光电子终态的调制

Fig. 4 Modulation of back scattering of coordination atoms on final state of photoelectron

通过量子力学, EXAFS 震荡和配位结构关系见式(3):

$$\chi(k) = s_0^2 \sum_i N_i \frac{f_i(k)}{kd_i^2} e^{-\frac{2d_i}{\lambda(k)}} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin[2kd_i + \delta_i(k)] \quad (3)$$

其中: s_0^2 为振幅衰减因子; N_i 、 $f_i(k)$ 、 $\delta_i(k)$ 、 d_i 分别为第 i 配位壳层中配位原子数目、背散射振幅、背散射相移、配位距离; $\lambda(k)$ 为光电子的平均自由程; σ_i^2 为配位的无序度。

具体实验中, EXAFS 有 2 种测量模式: 透射法和荧光法。如图 5 所示, 同步辐射上的 EXAFS 测量一般采用双晶单色器单色化后的 X 射线入射样品。对于有一定浓度的中心原子, 可以采用透射法, 扫描各个光子能量(波长)的入射光强 $I_0(E)$ 和透射光强 $I(E)$, 计算得到的吸收谱见式(4):

$$\mu(E) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0(E)}{I(E)} \quad (4)$$

其中: d 为样品的厚度。为了获得最佳信噪比, 样品的厚度 d 需调节到图 6 中跳变接近 1 的水平。

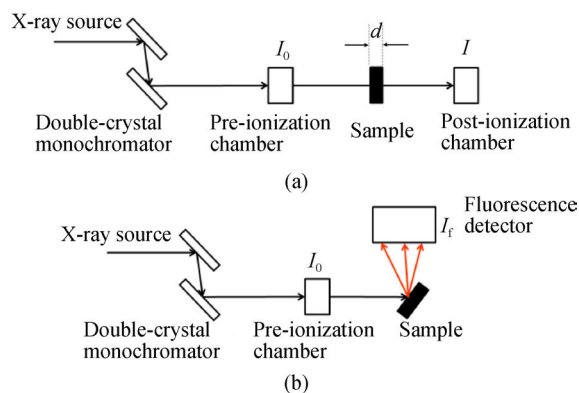


图 5 同步辐射上的 EXAFS 的测量方法: (a) 透射法; (b) 荧光法

Fig. 5 EXAFS measurement methods on synchrotron radiation: (a) transmission method; (b) fluorescence method

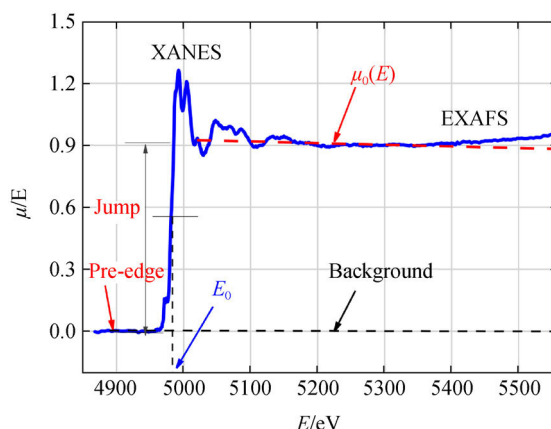


图 6 典型的 EXAFS 谱

Fig. 6 Typical EXAFS spectrum

对于浓度很低的样品($\sim 0.0005\%$, 质量分数), 则需采用荧光法, 即测量中心原子吸收 X 射线后退激发所发射的 X 射线荧光。荧光信号正比于吸收系数见式(5):

$$\mu(E) \propto \frac{I_f(E)}{I_0(E)} \quad (5)$$

其中: $I_f(E)$ 为荧光光强。

由于 EXAFS 震荡信号仅为跳变的 1%, 而 X 射线光子流服从泊松分布, 始终存在着 $\sqrt{N}$ 的涨落(N 是 X 射线的光子计数), 为使涨落引起的噪声小于信号, 测量时必须保证每个 $I_0(E)$ 、 $I(E)$ 、 $I_f(E)$ 的光子计数大于 10^6 。

图 6 为用透射法测得的 EXAFS 谱。利用吸收边低能一侧的吸收系数可以拟合样品中其他元素的吸收, 并将其外推到高能侧作为背景扣除, 得到 $\mu(E)$ 。同样, 可以根据高能侧的吸收数据拟合吸收原子处于孤立状态时的吸收 $\mu_0(E)$ 。同时, 从吸收跳变的中间位置可以确定 E_0 的值(其中和中性原子的差即为化学位移, 由化学位移可以确定其化合价), 进而用式(2)进行 $E-k$ 转换, 用式(1)通过插值计算 EXAFS 震荡(图 7)。其中为了补偿高 k 信号的下降, 纵坐标常乘 k , 而 E_0 的值可以用来确定中心吸收原子的价态。

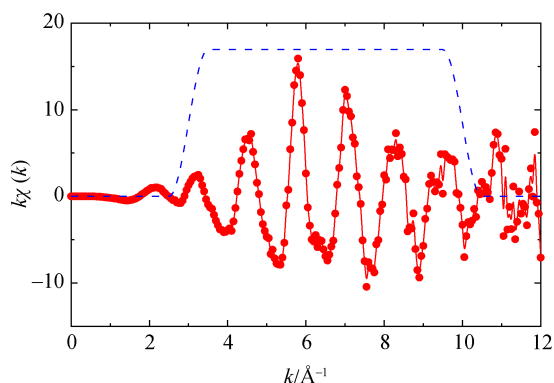


图 7 典型的 EXAFS 震荡
Fig. 7 Typical EXAFS oscillation

为了避免图 7 中低 k 部分的近边吸收、高 k 部分噪声的干扰, 在对 $\chi(k)$ 进行傅里叶变换时, 常通过窗函数截取边后 300~1000 eV 的数据, 而为了避免直接截断引入的背底, 常选取边缘平滑过渡的窗函数(图 7 中蓝色虚线)。

经过傅里叶变换后, 得到如图 8 所示的径向结构函数。径向结构函数上的峰对应着配位壳层。类似地, 可以用边缘平滑的窗函数分离出某个配位壳层, 再经傅里叶反变换得到图 9 所示的某个配位壳层的 EXAFS 震荡。最后由式(3)拟合这一震荡得到

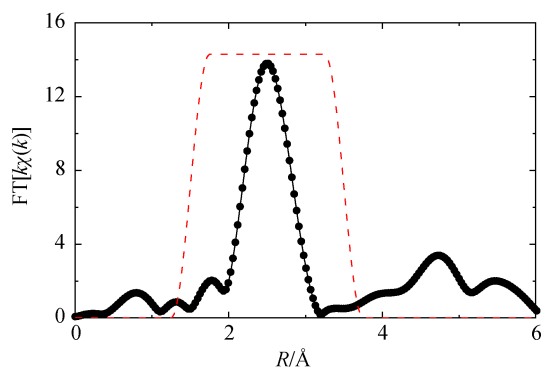


图 8 典型的径向结构函数
Fig. 8 Typical radial structure function

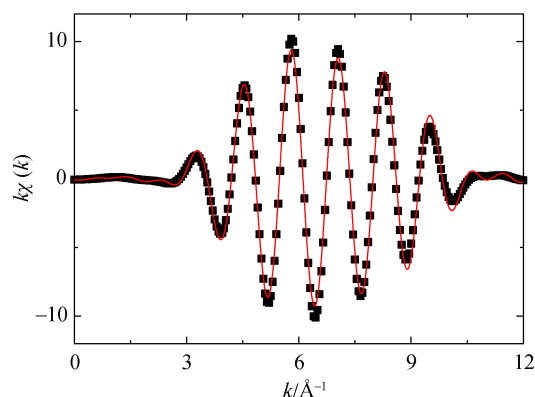


图 9 单个配位壳层的 EXAFS 震荡
Fig. 9 EXAFS oscillation of one coordination shell

各个配位壳层的配位信息。其中: 关键的背散射振幅 $f_i(k)$ 可以用已知结构的相同配位化合物提取, 或直接由理论计算的数据。

综上所述, EXAFS 是表征原子配位结构的有力工具, 配合原位/工况条件, 将可在锂离子电池电极材料充放电过程中近邻(配位)结构演变的研究中起到关键的作用, 成为理解锂离子电池的储能机理、研发新型电极材料不可或缺的手段^[42]。例如, 由于 Ni、Co 和 Mn 的 X 射线散射截面接近, 用 XRD 只能表明三元 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 具有与 LiCoO_2 相似的晶体结构, 很难区分材料中的 Ni、Co 和 Mn 占据的位点, 而 EXAFS 则可以用来研究该材料中每种元素周围的近邻(配位)结构。Zhao 等^[43]制备了具有超高能量密度的包覆高镍层状氧化物正极材料 ($\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$), 并在美国物理学会同步辐射上以工况条件采集了其充放电过程中的 X 射线吸收谱。如图 10 所示, 为了能让 X 射线穿透电池封装, 他们在正极侧设置了聚丙烯窗口。他们发现: 随着充电(脱锂)过程中 Ni 被不断氧化, Ni 的 K 吸收边不断向高能方向移动(图 11a), 相应的 Ni—O₁ 和 Ni-TM 配位距离逐渐缩短(图 11b), 而当放电(充锂)完成时, Ni 的 K 吸收边的位置以及 Ni—O₁、Ni-TM 的配位都恢复至初始状态。此过程又可细分为 2 个不同的阶段: 第 1 阶段 SOC 0~0.52。此阶段 Ni—O₁ 键长变化缓慢, 到 SOC 0.52 时仅缩短 0.12%(图 11c); 第 2 阶段 SOC 0.56~0.94。此阶段 Ni—O₁ 键长的变化加快, 到 SOC 0.94 时, 缩短了 3.31%(图 11d)。该结果表明: 包覆有效抑制了(特别是在低荷电状态)脱锂带来的晶格畸变和内应力。但随着荷电量的提升, 材料中的 Ni^{3+} 被快速氧化为 Ni^{4+} , 离子半径减小, Ni—O₁ 键长迅速缩短。与此同时, 他们也通过 Ni—O₁ 配位的无序度因子 $\sigma_{\text{Ni-O}_1}^2$ 跟踪了充

放电过程中 Jahn-Teller 畸变的演化(图 11e): 充电初期, $\sigma_{\text{Ni-O}_i}^2$ 没有明显变化, 说明包覆有效缓冲了高镍层状材料中 Ni^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变; 而当充电至

高荷电状态时, 大部分的 Ni^{3+} 被氧化为 Ni^{4+} , 材料的 Jahn-Teller 效应减弱, 晶格畸变减少, 从而导致 $\sigma_{\text{Ni-O}_i}^2$ 的下降。

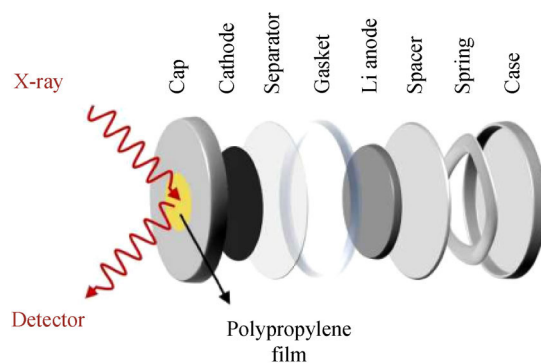


图 10 EXAFS 测试用原位纽扣电池示意图^[42]

Fig. 10 Schematic diagram of an operando coin cell for EXAFS measurement^[42]

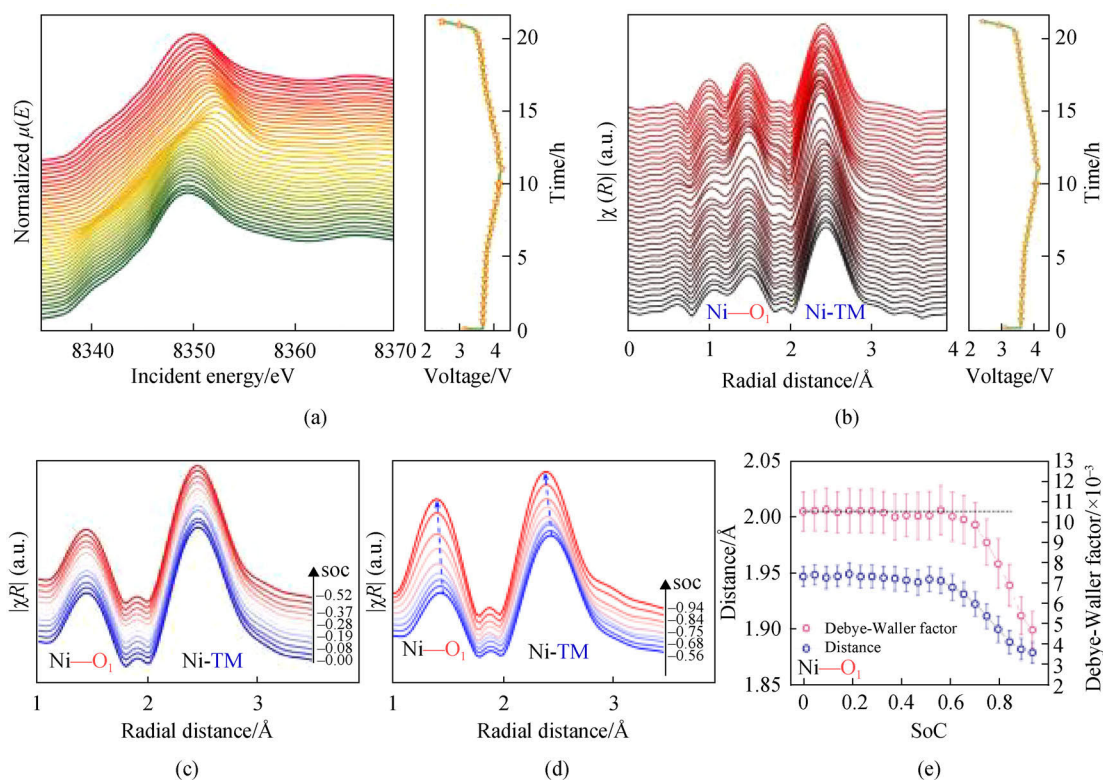


图 11 (a) 充放电过程中 Ni 的 K 吸收边光谱; (b) 由 Ni 的 K 边 EXAFS 获得的径向结构函数; (c) Ni—O_i 和 Ni-TM 配位距离在 SOC 0~0.52 间随充放电状态的演化; (d) Ni—O_i 和 Ni-TM 配位距离在 SOC 0.56~0.94 间随充放电状态的演化; (e) Debye-Waller 因子随 SOC 的演化^[43]

Fig. 11 (a) Ni K-edge spectra at different charge/discharge state; (b) Radial structure function obtained from Ni K-edge EXAFS; (c) Evolution of Ni—O_i and Ni-TM coordination distances with charge state in SOC 0–0.52; (d) Evolution of Ni—O_i and Ni-TM coordination distances with charge state in SOC 0.56–0.94; (e) Evolution of Debye-Waller factor with SOC^[43]

除了具有超高能量密度的高镍氧化物正极材料外, 近年来, 低成本的无钴正极材料(如层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LNMO)也成为研究热点^[44]。然而, 在循环过程中 LNMO 正极 Mn 的溶解、电解质在高电压下的分解使界面恶化, 严重阻碍了其实际

应用^[45]。国防科技大学的 Yao 等^[46]提出了在电解液中添加二茂铁六氟磷酸盐($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeP}$, FHFP)的策略, 实现了 Fe^{3+} 在电化学循环过程中的动态掺杂并同时改善了正极和负极界面。其中, 他们依托上海光源对循环过程中的 LNMO 正极进行了 EXAFS 表

征,证实了循环过程中 Fe^{3+} 对 LNMO 正极的动态均匀掺杂。如图 12a 所示, Fe K 边的位置和 Fe_3O_4 非常接近,意味着 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 共存,或者说 FHFP 环境中 Fe 发生了部分还原。进一步地,图 12b 的径向结构函数还显示 Fe 存在 2 个配位壳层:第一壳层是 Fe—O 配位,键长 1.99 Å、配位数(5.4 ± 0.6);第二壳层是 Fe—M(M = Fe、Mn、Ni)配位,键长 2.94 Å、

配位数(4.7 ± 1.2)。配合 DFT 计算,发现 Fe 占据 LNMO 中 Mn 空位(发生 Mn 溶解)的形成能为 -7.664 eV,为所有潜在取代位点中的最低值,表明 Fe 占据 Mn 八面体位点的可能性最高。因此,一个合理的解释是:在电化学循环过程中,随着 Mn 不断从 LNMO 中溶出,Fe 动态地取代了原来的 Mn 八面体位点,从而减轻了 Mn 溶解造成的晶格损伤。

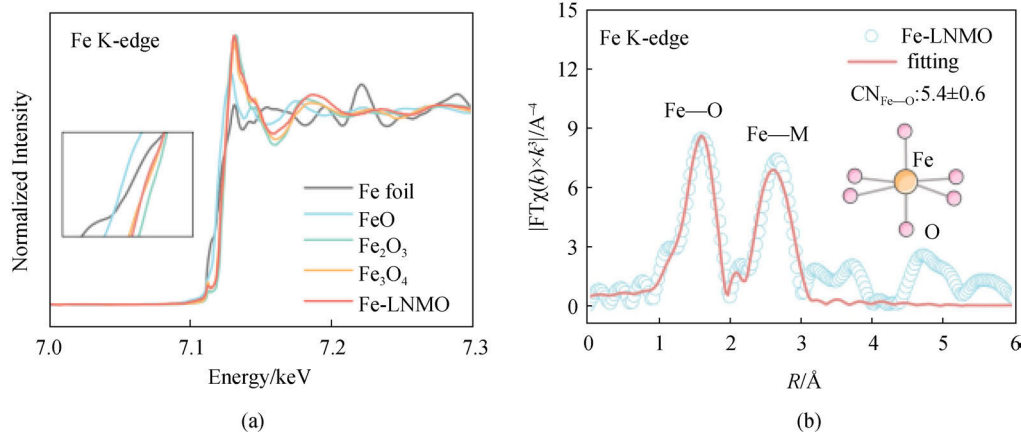


图 12 (a) Fe-LNMO 正极在 FHFP 电解液中循环 100 次后的 Fe K 边光谱; (b) 由 Fe K EXAFS 获得的径向结构函数^[46]
Fig. 12 (a) Fe K-edge spectra of Fe-LNMO in FHFP electrolyte after 100 cycles; (b) Radial structure function obtained from Fe K-edge EXAFS^[46]

3 同步辐射 X 射线成像在锂离子电池材料研究中的应用

X 射线计算机断层扫描术(X-ray Computed Tomography, XCT)是一种先进的三维无损成像技术。如图 13 所示,通过记录不同角度下样品对 X 射线的吸收、相位、衍射或荧光等多模态信号,XCT 能够重构材料内部的结构/微结构、组分等的空间分布,如通过多角度的衍射像解析不同物相晶粒的空间取向分布、通过多波长多角度的荧光像解析元素及其价态的空间分布等^[47-48]。

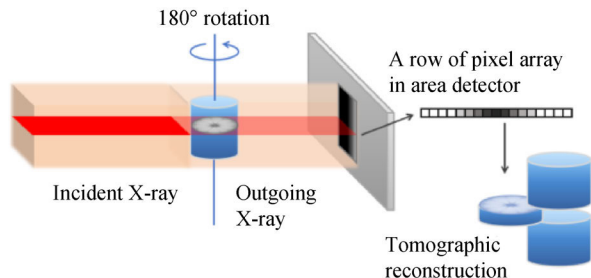


图 13 XCT 的工作原理
Fig. 13 Schematic diagram of XCT

近年来,XCT 技术经历了革命性发展。将先进同步辐射光源的高亮度、高通量与新型 X 射线光学元件的高效率相结合,XCT 的空间分辨率已达到几

十纳米的水平,同时时间分辨达到了亚秒的量级,使得电极材料的相变、裂纹的扩展等动力学过程的实时追踪成为可能^[49-53]。

此外,利用同步辐射线站的单色化能力($\Delta E/E \sim 10^{-4}$)和波长可调的特点,可以将空间分辨能力和谱学分析结合起来,实现元素/价态的空间分辨。例如,通过某元素吸收边前后 2 个波长 XCT 图像的差分(即双能 CT),可以获取该元素的三维空间分布。进一步地,如果围绕吸收边采集许多波长的 XCT 图像,则可利用吸收边的化学位移解析出该元素的价态分布,甚至利用扩展边(即 EXAFS 和成像相结合)解析出该元素配位状态的分布^[54]。

这些特性使得同步辐射 XCT 成为研究锂离子电池充放电机理、揭示电极材料失效机理的有力工具。例如:牛津大学 Romano 等^[55]在英国 DIAMOND 光源上利用原位同步辐射高分辨 XCT 技术,观察了单个纳米结构 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 核壳粒子在充放电过程中的各向异性变形和损伤现象,并观察到了电荷降解现象。

如图 14 所示,通过充电前后单个粒子的三维层析图的比较,在第一次充电达到 17.8%SOC 后,微观结构发生了显著退化,可以识别出 2 种类型的裂纹:由新相成核引起的径向裂纹和核壳界面上的环

向裂纹。这些新出现的裂纹可归咎于充电引起的损伤，而非颗粒中遗留的损伤。

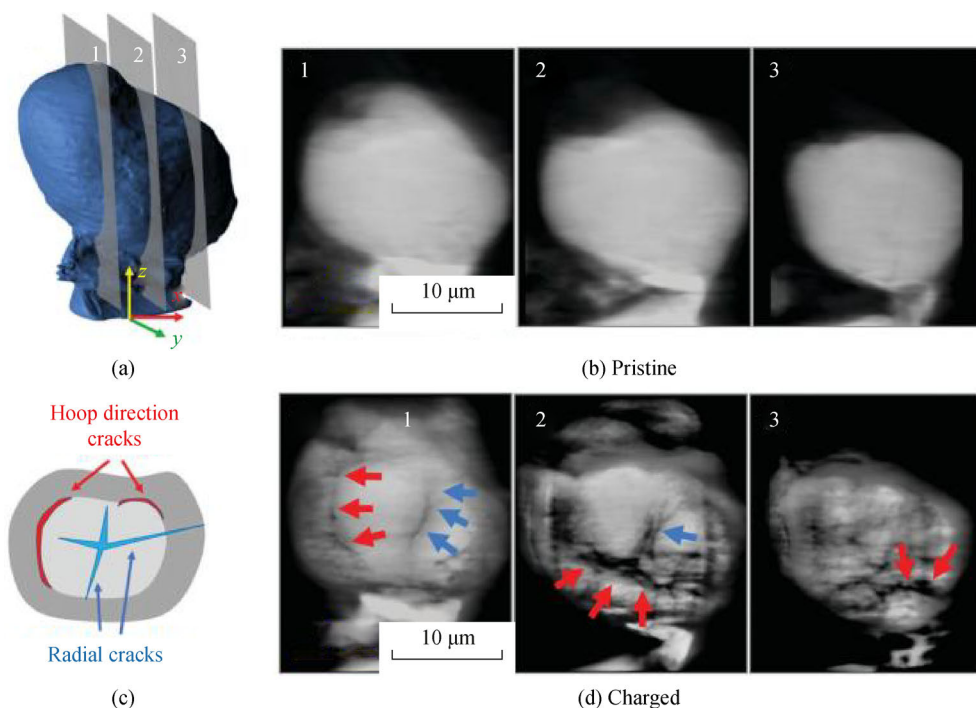


图 14 (a) 原始状态下单个纳米粒子的三维层析重建图; (b) 原始单颗粒的 3 个层析切片; (c) 充电后观察到的裂纹类型: 由核引发的径向裂纹(蓝色)和沿核-壳界面的环向裂纹(红色); (d) 充电到 17.8% SOC 的层析切片(蓝色箭头所指是径向裂纹, 红色箭头所指是环向裂纹)^[55]

Fig. 14 (a) Three-dimensional tomographic reconstruction of a single nanoparticle in the pristine state; (b) Three tomographic slices of the pristine single particle; (c) Crack types observed after charging: radial cracks initiated from the core (blue) and circumferential cracks along the core-shell interface (red); (d) Tomographic slice at 17.8% state of charge (SOC), with blue arrows pointing to radial cracks and red arrows pointing to circumferential cracks^[55]

再如美国斯坦福同步辐射光源的刘宜晋等在斯坦福同步辐射光源上用 XCT 技术对层状富锂材料 ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$, LirNMC) 进行了深入研究, 他们对不同充电状态(初始态、充电到 4.3 V、充电到 4.8 V)的 LirNMC 二次颗粒以及长循环充电态的单颗粒进行了三维近边吸收谱成像^[56]。如图 15a 所示, 未充电的 LirNMC 颗粒显示出洋葱型的层状结构, 其中 7 个点的 Mn K 吸收边见图 15b, 差别不大, 整个颗粒基本处于 Mn^{4+} 状态(图 15c)。当充电到 4.8 V 时, 颗粒的形貌变化不大(图 15d), 但吸收边发生了向低能方向的移动(图 15e), 价态则呈现出从内到外逐渐由 Mn^{4+} 转变为 Mn^{3+} 的分布(图 15f)。整个颗粒充电前后 Mn K 吸收边分布的切片的形式见图 15g, 其径向分布见图 15h。这一动态分布对理解充放电过程中的反应动力学非常重要。

4 同步辐射红外光谱在锂离子电池材料研究中的应用

电极/电解质界面层是电池等电化学体系中非

常重要的一个组成部分, 它是在电极和电解质之间形成的一层薄区, 但却是电化学反应的重要区域。从成分上看, 这一界面层包含了电解质的分解产物, 如有机电解质在与电极接触时发生分解而形成的锂盐。从组分上看, 这是空间上极不均匀的一个薄层, 反应产物能否有效扩散出去决定着电化学反应能否持续进行。氟化锂(LiF)是锂离子电池 SEI 层中普遍存在的成分^[57]。

然而, 由于常规表征技术的能力有限, 对 SEI 纳米结构、形态和拓扑等的研究相对薄弱。

利用分子的振动、转动能级所对应的红外吸收, 理论上是有可能通过红外光谱追踪 SEI 层中的反应过程。然而, 红外波段相对较差的空间分辨能力和厚得多的电极/电解质层阻止了这种可能性的实现。为了突破这一限制, 人们提出了如图 16 所示的衰减全反射结合原位反应池研究 SEI 层的构想。

此构想是, 将一层极薄的负极材料涂敷在高折射率的半导体单晶上, 并在其上方封装电解质、正极, 形成一个原位电化学反应池。高度准直的同

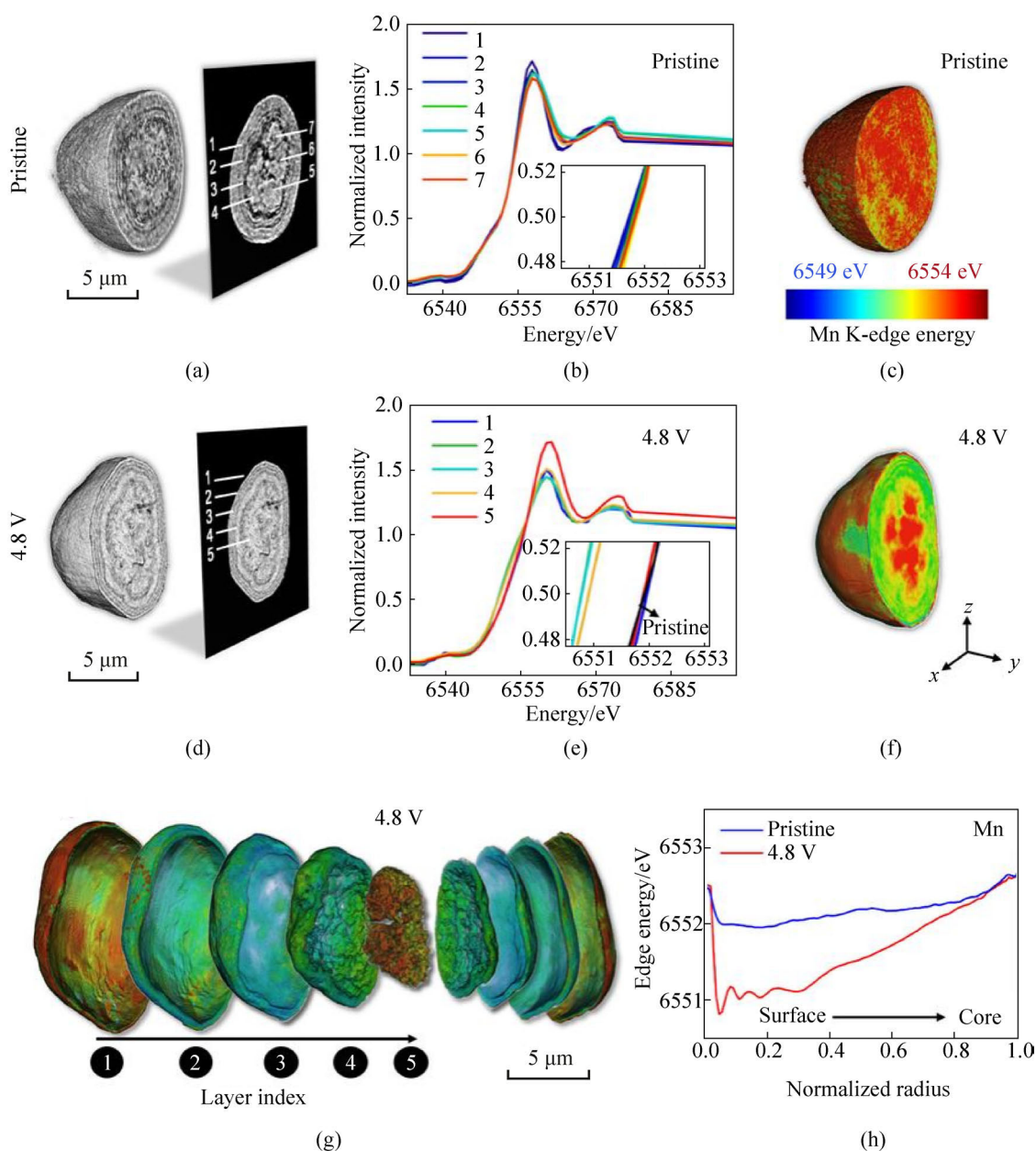


图 15 富锂 NMC 正极颗粒的谱学成像结果: (a)和(d)分别为初始态和充电态(4.8 V)电池颗粒的 3D 形貌图像; (b)和(e)分别为初始态和充电态(4.8 V)电池颗粒不同层 Mn K 吸收边; (c)和(f)分别为初始态和充电态(4.8 V)电池颗粒中 Mn 的价态的 3D 分布图; (g)是充电态颗粒 Mn 价态在不同层的 3D 分布图; (h)是初始态和充电态(4.8 V)电池颗粒中 Mn 的价态随颗粒深度的变化曲线^[56]

Fig. 15 Spectroscopic imaging results of lithium-rich NMC cathode particles: (a) and (d) are the 3D morphology images of battery particles at pristine state and charged state (4.8 V), respectively; (b) and (e) are the Mn K absorption edges in different layers of battery particles at pristine state and charged state (4.8 V), respectively; (c) and (f) are the 3D distribution maps of Mn valence states in battery particles at pristine state and charged state (4.8 V); (g) is the 3D distribution pattern of Mn valence states across different layers in charged-state particles; (h) is the curves demonstrating the variation of Mn valence states with particle depth in battery particles at pristine and charged state (4.8 V)^[56]

步辐射红外光从下部以超过全反射临界角的角度入射到单晶/负极/电解质界面上。由于入射角大于了临界角, 入射光以指数衰减的方式透入 SEI 层, 由于透入的红外被 SEI 层吸收, 反射光的强度受到调制, 因此, 可以通过反射光强推断相应的吸收系数。由

于透入的深度可以通过入射角调节, 进而可以研究 SEI 层中的组分梯度。不过, 由于该技术提出的时间太短, 实验方法和数据处理都不够完善, 用于 SEI 研究, 特别是 LIBs, 的案例也不多, 但未来可能是重要的发展方向。

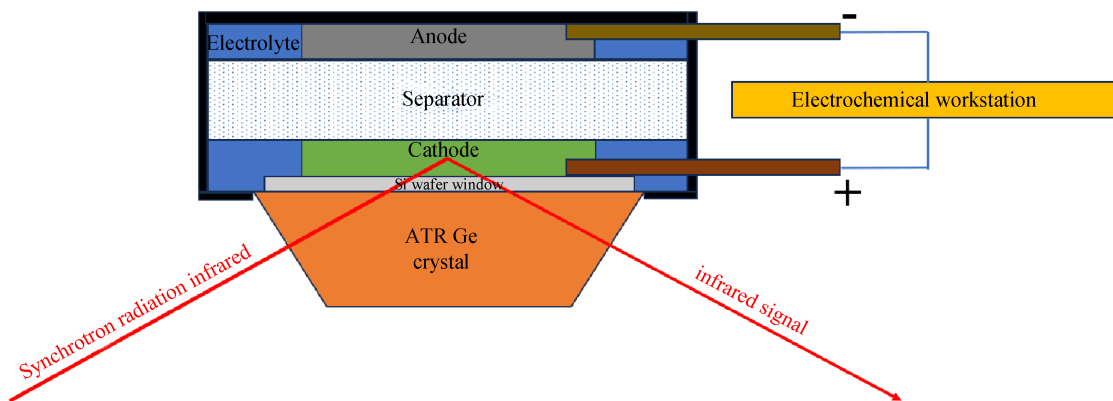


图 16 衰减全反射红外电解池示意图

Fig. 16 Diagram of attenuated total reflection infrared electrolytic cell

Dopilka 等^[58]在美国 ALS 光源上通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱(Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR)和扫描近场红外光谱(Scanning Infra-red Near-field Spectroscopy, SINS)表征了 LiF 的模型样品(图 17)。图 17 中可以看出 137 nm 薄膜的光谱在约 650 cm^{-1} 处显示出一个强峰,而 445 nm 薄膜的光谱则显示出与 LiF 粉末样品相似的特征:一个在 496 cm^{-1} 处的宽

峰和仅在 650 cm^{-1} 处的弱肩峰,而 LiF 薄膜的 SINS 光谱与同样样品的 ATR-FTIR 光谱有显著差异,且随着 LiF 薄膜厚度的减小, SINS 光谱中 LiF 峰变得更弱、更宽,并向更高波数移动。利用 SINS 表征 SEI 中的 LiF,这为深入了解 SEI 中 LiF 的纳米级位置和厚度提供了机会,而这在常规表征方法中是无法实现的,解决这些问题将对理解 SEI 膜的无机相组分、形成机制及其对电池性能的影响提供了重要依据。

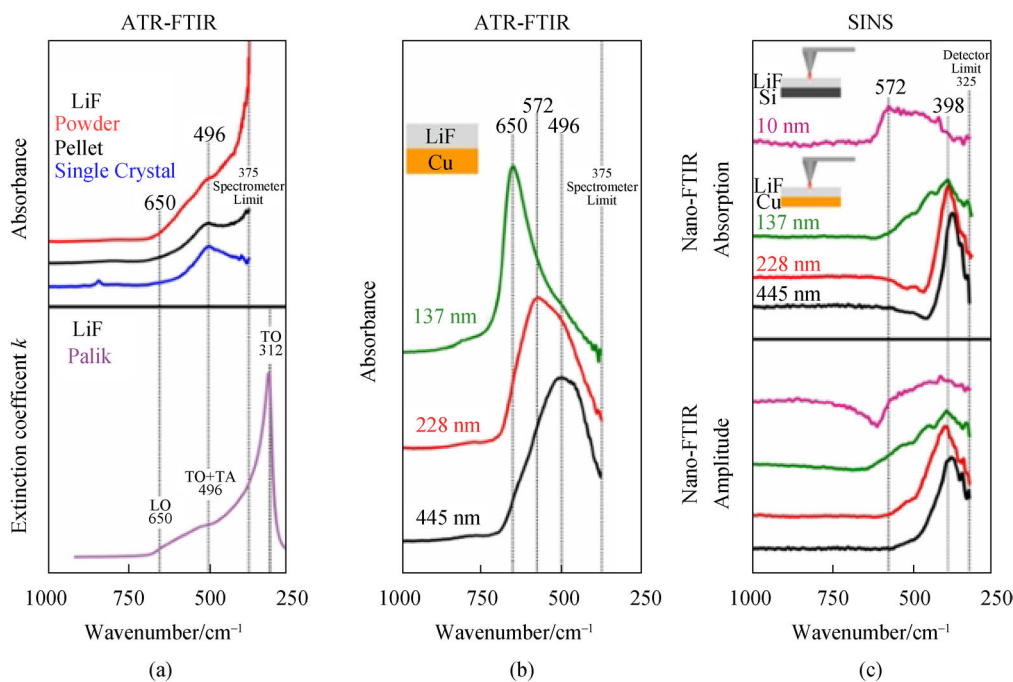


图 17 (a) LiF 粉末、压片和单晶的 ATR-FTIR 光谱; (b) 不同厚度的 LiF 薄膜的 ATR-FTIR 光谱; (c) 不同厚度的 LiF 薄膜的 SINS 光谱^[58]

Fig. 17 (a) ATR-FTIR spectra of LiF powder, pellet and single crystal; (b) ATR-FTIR spectra of LiF films of different thicknesses; (c) SINS spectra of LiF films with different thicknesses^[58]

5 结论与展望

随着对高能量密度、长循环寿命及低成本二次

电池需求的不断增长,设计及开发新的储能材料已成为储能领域的焦点所在。但面对复杂多变的材料体系及反应过程中活性物质结构的不断演变,如何

准确探测解析电池材料的演变规律成为表征测试技术的重大挑战。同步辐射凭借其高亮度、高准直性与高能量分辨率等优势,已发展成可同步获取电池材料的原子结构、电子态和形貌动态演变的技术,对指导开发高能量密度正极和固态电解质等关键材料具有不可替代的作用。本文回顾了原位/非原位/工况条件下基于同步辐射的LIBs材料的表征技术,包括XRD、EXAFS、XCT以及ATR-FTIR,及其在研究电极材料结构演变、配位环境、形貌、SEI层及空间分布等方面的最新进展。我们希望,基于先进同步辐射表征技术在电池材料研究中的大规模应用能够加速电池关键材料的开发,为国家的能源战略、“双碳”目标的早日达成作出贡献。

参考文献:

- [1] PALACÍN M R, DE GUIBERT A. Why do batteries fail?[J]. *Science*, 2016, 351(6273): 1253292.
- [2] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928–935.
- [3] CASTELVECCHI D, STOYE E. Chemistry Nobel honours world-changing batteries[J]. *Nature*, 2019, 574(7778): 308.
- [4] JIA K, MA J, WANG J X, et al. Long-life regenerated LiFePO_4 from spent cathode by elevating the d-band center of Fe[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(5): 2208034.
- [5] MA J, LIU T T, MA J, et al. Progress, challenge, and prospect of LiMnO_2 : An adventure toward high-energy and low-cost Li-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2024, 11(2): 2304938.
- [6] YAO Z Q, FU T J, PAN T, et al. Modulating the spin state to stabilize the surface and bulk structure for durable 4.6 V LiCoO_2 cathodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(48): 2408152.
- [7] LI W D, ASL H Y, XIE Q, et al. Collapse of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ lattice at deep charge irrespective of nickel content in lithium-ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(13): 5097–5101.
- [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] WU Q S, MCDOWELL M T, QI Y. Effect of the electric double layer (EDL) in multicomponent electrolyte reduction and solid electrolyte interphase (SEI) formation in lithium batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(4): 2473–2484.
- [10] SADD M, XIONG S Z, BOWEN J R, et al. Investigating microstructure evolution of lithium metal during plating and stripping via operando X-ray tomographic microscopy[J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 854.
- [11] XU J J, ZHANG J X, POLLARD T P, et al. Electrolyte design for Li-ion batteries under extreme operating conditions[J]. *Nature*, 2023, 614(7949): 694–700.
- [12] LIU Y K, ZHAO C Z, DU J, et al. Research progresses of liquid electrolytes in lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, 19(8): 2205315.
- [13] BRIJESH K, NAGARAJA H S, SHAHGALDI S. Advanced electrolyte additives for lithium-ion batteries: Classification, function, and future directions[J]. *J Phys Chem C*, 2025: acs.jpcc.5c01331.
- [14] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 1(4): 16013.
- [15] BONNICK P, MULDOON J. The quest for the holy grail of solid-state lithium batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(5): 1840–1860.
- [16] CHEN Y, ZHAO W M, ZHANG Q H, et al. Armoring $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode with reliable fluorinated organic–inorganic hybrid interphase layer toward durable high rate battery[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(19): 2000396.
- [17] AHALIABADEH Z, MIIKKULAINEN V, MÄNTYMÄKI M, et al. Stabilized nickel-rich-layered oxide electrodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Energy Environ Mater*, 2024, 7(6): e12741.
- [18] MANTHIRAM A, FU Y Z, CHUNG S H, et al. Rechargeable lithium–sulfur batteries[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11751–11787.
- [19] SEH Z W, SUN Y M, ZHANG Q F, et al. Designing high-energy lithium–sulfur batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(20): 5605–5634.
- [20] GIRISHKUMAR G, MCCLOSKEY B, LUNTZ A C, et al. Lithium–air battery: Promise and challenges[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(14): 2193–2203.
- [21] LIU T, LESKES M, YU W J, et al. Cycling Li– O_2 batteries via LiOH formation and decomposition[J]. *Science*, 2015, 350(6260): 530–533.
- [22] LU J, JUNG LEE Y, LUO X Y, et al. A lithium–oxygen battery based on lithium superoxide[J]. *Nature*, 2016, 529(7586): 377–382.
- [23] 麦振洪. 同步辐射光源及其应用(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [24] 洗鼎昌. 北京同步辐射装置及其应用[M]. 广西科学技术出版社, 2016.
- [25] ZHANG Z H, JIANG Z, XUE S, et al. Time structure measurement of the SSRF storage ring using TRXEO method[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2015, 26(4): 22–27.
- [26] LUO Z L, HUANG H, ZHOU H, et al. Probing the domain structure of BiFeO_3 epitaxial films with three-dimensional reciprocal space mapping[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(18): 182901.
- [27] YANG L F, ZHAO Y G, ZHANG S, et al. Bipolar loop-like non-volatile strain in the (001)-oriented $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals[J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 4591.
- [28] WANG R X, XU H, YANG B, et al. Phase coexistence and domain configuration in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.34 PbTiO_3 single crystal revealed by synchrotron-based X-ray diffractive three-dimensional reciprocal space mapping and piezoresponse force microscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 108(15): 152905.
- [29] 易栖如, 熊沛雨, 王焕华, 等. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜微结构的同步辐射三维倒空间扫描研究[J]. *物理学报*, 2023, 72(4): 193–200. YI Qiru, XIONG Peiyu, WANG Huanhua, et al. *Acta Phys Sin*, 2023, 72(4): 193–200.
- [30] SINGH J P, PAIDI A K, CHAE K H, et al. Synchrotron radiation based X-ray techniques for analysis of cathodes in Li rechargeable batteries[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(31): 20360–20378.
- [31] HUA W B, WANG K, KNAPP M, et al. Chemical and structural evolution during the synthesis of layered $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ oxides[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(12): 4984–4997.
- [32] LEE W, LEE S, LEE E, et al. Destabilization of the surface structure of Ni-rich layered materials by water-washing process[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 44: 441–451.
- [33] SINGH J P, CHAE K H. Local electronic structure perspectives of nanoparticle growth: The case of MgO [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(4): 7140–7150.
- [34] ALI G, LEE J H, CHO B W, et al. Probing the sodiation-desodiation reactions in nano-sized iron fluoride cathode[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 191: 307–316.
- [35] ZHANG N, LONG X H, WANG Z, et al. Mechanism study on the interfacial stability of a lithium garnet-type oxide electrolyte against cathode materials[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(11): 5968–5976.

- [36] CHANG C J, ZHU Y P, WANG J L, et al. *In situ* X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy of electrocatalysts for energy conversion reactions[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(37): 19079–19112.
- [37] DONG M, SUN Q Y, WANG Z H, et al. Tracing monoclinic distortion in NCM532 cathode materials by *in situ* high-energy synchrotron X-ray diffraction[J]. *Prog Nat Sci Mater Int*, 2024, 34(2): 274–279.
- [38] WANG W L, GANG Y, HU Z, et al. Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 980.
- [39] SAYERS D E, STERN E A, LYTLE F W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray: Absorption fine structure[J]. *Phys Rev Lett*, 1971, 27(18): 1204–1207.
- [40] SCHULZE D G, BERTSCH P M. Synchrotron X-ray techniques in soil, plant, and environmental research[M]//*Advances in Agronomy Volume 55*. Amsterdam: Elsevier, 1995: 1–66.
- [41] YANO J, YACHANDRA V K. X-ray absorption spectroscopy[J]. *Photosynth Res*, 2009, 102(2–3): 241–254.
- [42] XU W X, LANG S Y, WANG K Y, et al. Fundamental mechanistic insights into the catalytic reactions of Li–S redox by Co single-atom electrocatalysts *via* operando methods[J]. *Sci Adv*, 2023, 9(33): eadi5108.
- [43] ZHAO C, WANG C W, LIU X, et al. Suppressing strain propagation in ultrahigh-Ni cathodes during fast charging *via* epitaxial entropy-assisted coating[J]. *Nat Energy*, 2024, 9(3): 345–356.
- [44] ZHANG R, WANG C Y, ZOU P C, et al. Compositionally complex doping for zero-strain zero-cobalt layered cathodes[J]. *Nature*, 2022, 610(7930): 67–73.
- [45] FU T J, LU D, YAO Z Q, et al. Advances in modification methods and the future prospects of high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: A review[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(26): 13889–13915.
- [46] YAO Z Q, FU T J, PAN T, et al. Dynamic doping and interphase stabilization for cobalt-free and high-voltage Lithium metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2025, 16: 2791.
- [47] REYNTJENS S, PUERS R. A review of focused ion beam applications in microsystem technology[J]. *J Micromech Microeng*, 2001, 11(4): 287–300.
- [48] HEENAN T M M, TAN C, HACK J, et al. Developments in X-ray tomography characterization for electrochemical devices[J]. *Mater Today*, 2019, 31: 69–85.
- [49] CHEN-WIEGART Y K, LIU Z, FABER K T, et al. 3D analysis of a $\text{LiCoO}_2\text{-Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Li-ion battery positive electrode using X-ray nano-tomography[J]. *Electrochem Commun*, 2013, 28: 127–130.
- [50] ROBINSON J B, FINEGAN D P, HEENAN T M M, et al. Microstructural analysis of the effects of thermal runaway on Li-ion and Na-ion battery electrodes[J]. *J Electrochem Energy Convers Storage*, 2018, 15: 011010.
- [51] HEENAN T M M, FINEGAN D P, TJADEN B, et al. 4D nano-tomography of electrochemical energy devices using lab-based X-ray imaging[J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 556–565.
- [52] NORMILE S J, SABARIRAJAN D C, CALZADA O, et al. Direct observations of liquid water formation at nano- and micro-scale in platinum group metal-free electrodes by operando X-ray computed tomography[J]. *Mater Today Energy*, 2018, 9: 187–197.
- [53] LU X K, HEENAN T M M, BAILEY J J, et al. Correlation between triple phase boundary and the microstructure of Solid Oxide Fuel Cell anodes: The role of composition, porosity and Ni densification[J]. *J Power Sources*, 2017, 365: 210–219.
- [54] LIU Y J, MEIRER F, WANG J Y, et al. 3D elemental sensitive imaging using transmission X-ray microscopy[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 404(5): 1297–1301.
- [55] 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 Environ Sci*, 2020, 13(10): 3556–3566.
- [56] ZHANG J, WANG Q C, LI S F, et al. Depth-dependent valence stratification driven by oxygen redox in lithium-rich layered oxide[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 6342.
- [57] WU Z H, WANG C Y, HUI Z Y, et al. Growing single-crystalline seeds on lithiophobic substrates to enable fast-charging lithium-metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2023: 340–350.
- [58] DOPILKA A, LARSON J M, CHA H, et al. Synchrotron near-field infrared nanospectroscopy and nanoimaging of lithium fluoride in solid electrolyte interphases in Li-ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(23): 15270–15283.

作者贡献声明:

高 琛: 论文构思、组织文章框架, EXAFS 方法

易栖如: 撰写引言中同步辐射部分初稿, XRD、成像在电池材料研究中的应用初稿, 审阅与修订

李荣荣: 撰写引言中电池部分初稿, EXAFS 在电池材料研究中的应用初稿, 审阅与修订

孙 松: 撰写红外光谱在电池材料研究中的应用初稿, 审阅与修订

Application of Synchrotron Radiation in Studies of Li-ion Batteries

Yi Qiru¹, Li Rongrong¹, SUN Song², GAO Chen¹

(1. School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Science, Beijing 101408, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

Extended Abstract

Li-ion battery is used in fields such as transportation, electronics, and grid-scale energy storage. However, some challenges remain in achieving higher energy density, enhanced safety, and lower cost for large-scale energy storage and electric vehicles applications. To address these issues, a comprehensive understanding on the structural evolution of electrode materials, the stability of the electrolyte, and the reaction mechanism at the electrode interface is required. Nevertheless, conventional characterizations are limited by brightness, spectral range, and spatial/temporal coherence of light source, thus being unable to resolve the reaction details and structure/micro-structure evolution during the charge/discharge. Synchrotron radiation is an electromagnetic radiation emitted tangentially by relativistic electrons deflecting in a magnetic field. Compared with conventional light sources, synchrotron radiation shows high brightness, highly collimated, wide spectral range, etc.. These superior characters make it a powerful tool for battery study.

For instance, synchrotron radiation XRD offers a superior lattice resolution as small as 0.10% or even 0.01%, thereby showing a subtle lattice collapse after lithium de-intercalation. Moreover, synchrotron radiation extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) can determine the chemical valence of a selected element and the coordination structure of the element. Furthermore, the EXAFS can be combined with microscopy/imaging to directly provide the spatial distribution of oxidation state and coordination environments of a selected element within electrode materials. This review represents some challenges of Li-ion battery that can be strategically addressed by synchrotron radiation characterizations. In addition, the related progress in this field through a few case studies are described.

Synchrotron Radiation X-ray Diffraction: Compared with conventional X-ray diffraction, synchrotron radiation XRD can accurately capture the subtle lattice changes, phase transformation, and structure/micro-structure evolution during the charge/discharge. For instance, in polycrystalline and single-crystalline NCM523 materials, synchrotron radiation XRD reveals the ~0.2% sudden changes in lattice constants and clarifies the significant differences in the phase transformation paths between different crystalline states. Synchrotron radiation XRD can also track the reversible structure evolution from trigonal to cubic to tetragonal during the charge/discharge of the sodium-ion battery cathode material $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, and confirm its excellent structural reversibility and cycling stability.

Synchrotron Radiation Extended X-ray Absorption Fine Structure: The EXAFS can provide the coordination information around a specific element, which is crucial for in-depth research on the structure changes of electrode materials. For instance, regarding the Jahn-Teller distortion of Ni in high-nickel layered cathode materials $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$, the dynamic evolutions of Ni-O coordination environment during the battery cycling can be *in-situ* monitored. The results demonstrate that the modified coating layer can effectively buffer the Jahn-Teller distortion of Ni^{3+} , thereby significantly reducing the lattice distortion and enhancing the structural stability of the high-nickel layered materials. For the issues of Mn dissolution and electrolyte decomposition in the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode, the EXAFS characterization confirms that Fe^{3+} in the additive can dynamically and uniformly dope the LNMO cathode, therefore significantly reducing the lattice damage caused by Mn dissolution and improving the cycling stability of the electrode material.

Synchrotron Radiation X-ray Imaging: Synchrotron radiation X-ray computed tomography (XCT) is a high-resolution, non-destructive, three-dimensional characterization technique. Combined with the wavelength tunability of synchrotron radiation, the XCT can dynamically image the internal structural evolution (such as crack propagation, phase distribution) inside the electrode materials and valence and coordination environment distribution through combination with the EXAFS. For instance, in a Li-rich NMC cathode grain, the XCT reveals the gradient distribution of Mn valence and its evolution during the charging/discharging, providing a key basis for understanding the reaction kinetics.

Synchrotron Radiation Infrared Spectroscopy: Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), as an interface-sensitive technique, can be effectively used to characterize the composition and structure evolution inside the SEI between the electrode and electrolyte. However, as the main vibrational modes of Li salts are located in the low-energy region while conventional Globar gives only a weak output in the corresponding mid-infrared range, high bright synchrotron radiation infrared source is expected to play an important role in the study of SEI. For instance, there is a significant difference between the mid-infrared spectra of LiF thin film obtained from ATR-FTIR and scanning infrared near-field spectroscopy (which should be a surface sensitive technique), indicating that the distribution and coordination environment inside the film is nonuniform. As the gradient is closely related to the reaction/diffusion dynamics, a comprehensive characterization of the distribution of various components eventually bring us a deeper understanding of the formation and dissolution of the Li inorganics in the SEI film.

Summary and prospects With the growing demand for high-energy-density, long-cycle-life, and low-cost batteries, the design and development of new electrodes/electrolytes become a focus of the energy storage field. However, the complex and variable material systems and the continuous evolution of the structure of active substances during the charge/discharge make their characterization an extremely challenge. As synchrotron radiation provides a high brightness, highly collimated, wide spectral range light source, high spatial/temporal/spectra resolution characterization methods can be developed and applied to the characterization of crystal structure, micro-structure, morphology, coordination environment, valence state of the electrodes/electrolytes as well as their distribution and evolution in the charge/discharge. In this review, we represent the latest progress on the synchrotron radiation based characterizations of electrodes/electrolytes of Li-ion batteries. This review describes the XRD, EXAFS, XCT and ATR-FTIR combined with various *in-situ/ex-situ/operando* environments. It is expected that the wide application of synchrotron radiation based characterization can prompt the development of key materials for next generation Li-ion batteries.

Keywords synchrotron radiation; lithium-ion batteries; electrode materials; *in situ* characterization; structural evolution