

【锂电池电镜制样方法专题】 锂电池材料的内部结构研究手段，你选对了吗？（一）



领拓仪器
L-Victor Tycoon

Leica
MICROSYSTEMS

锂电池是最成功的商业化电化学产品，广泛应用于电子产品，电器，网络存储，汽车，发电站等生活的各个方面。然而，锂电池还有很多性能需要改善，例如能量密度，循环能力，存储能力，安全性等等，正因如此，我们需要**了解电池的内部结构**。



锂电池的内部结构非常复杂，为了改进性能，可以用多种表征手段来揭示电池内部的充放电行为，锂电池内部的结构改变有多个维度，包括原子级晶体结构的改变，固态电解质界面（SEI）生长，微米级电极颗粒破碎，宏观上电池膨胀等，这些变化都会影响电化学性能，成像技术给出的锂电池的2D或3D的空间分辨率，可以帮助研究人员分析失败机理，提高锂电池实际使用性能。

比如，在“锂电池中电极材料裂纹结构制备及其电化学性能研究”^②中，作者将NCM材料（三元正极材料）作为研究对象，即含有Li、Ni、Co、Mn和O的材料，用**徕卡三离子束切割仪EM TIC3X切**

割材料粉末，看内部裂纹结构（图1）。

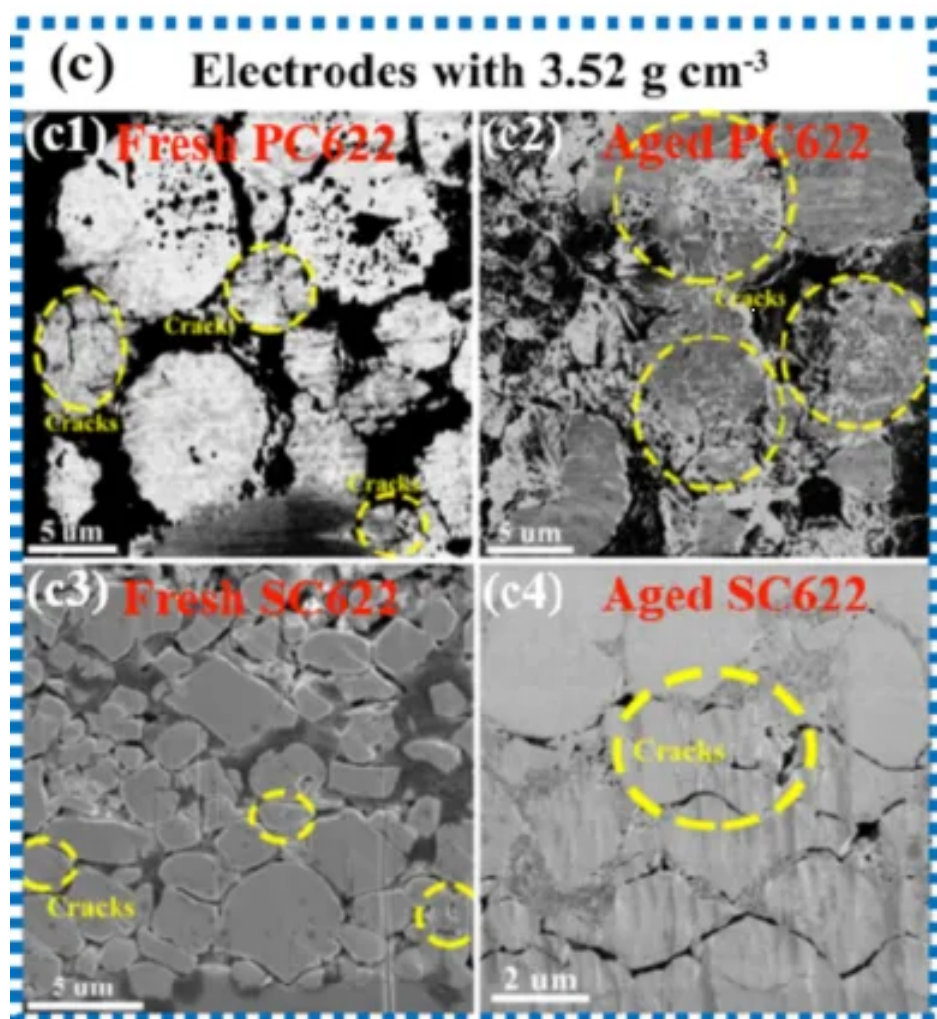


图1.NCM不同压实密度内部孔道分布及结构示意图

电子束成像技术（EM）目前来说是锂电池成像里使用最多的。电子束德布意耳波长小于 10^{-10}m ，主要是样品和电子束相互作用激发一系列的X-射线，电子信号。电镜成像可以到达原子级别，可以轻松获得元素分布图，化学价位分析和3D重构。电镜分辨率可达 0.05nm ，可以很容易揭示锂电池原子级的催化和储能的机理。

但是电镜也有自身限制：

- 电子束工作需要高真空，不利于电解液的研究；
- 电子束和轻质元素相互作用弱，不太容易获得锂离子；
- 透射电子束对电极材料的穿透深度一般在 10^{-6}m ，当锂电池电极颗粒大于 10^{-5}m 时，则不太合适；
- 高能电子束可能会损伤样品。但这里有其他的解决方案，原位电镜，冷冻电镜，3D重构。

冷冻电镜首先是应用在生物大分子中，最大优点是**保持样品的结构真实性**。此方法的发明者们在2017年获得了诺贝尔化学奖。这项技术在固态电池研究中，可直观看到锂枝晶的形成，SEI的结构，还有在样品制备和电子束辐照中容易受影响的部分。和传统的电镜技术相对比，**冷冻电镜有两个显著特点：低温，低电压**。在样品准备，转移和测试过程中，都需要在极低的温度（ $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）下进行，样品的脆弱结构被冻住并得到保存，同时，冷冻电镜测试中电子束强度远低于常规电镜，减少了样品的损伤。^①

近年来，徕卡电镜制样设备为锂电池材料内部结构研究提供助力，在国内外多个头部锂电池材料高校研究所，企业实验室检测部门，都有徕卡制样的身影。



在接下来的内容中，我们会先后介绍徕卡制样设备在正极材料，负极材料，隔膜材料，固态电池等方面案例。



在“**钴酸锂双晶界裂纹降解的原子机理**”一文中，作者**使用徕卡EM TIC 3X做截面切割后，采用EBSD统计钴酸锂，孪晶比例超过40%**。孪晶界是一种缺陷，在晶界处容易产生裂纹，主要包括解理裂纹和分解裂纹。文章里面对这两种裂纹的形核和生长机制做了详细的分析。^③

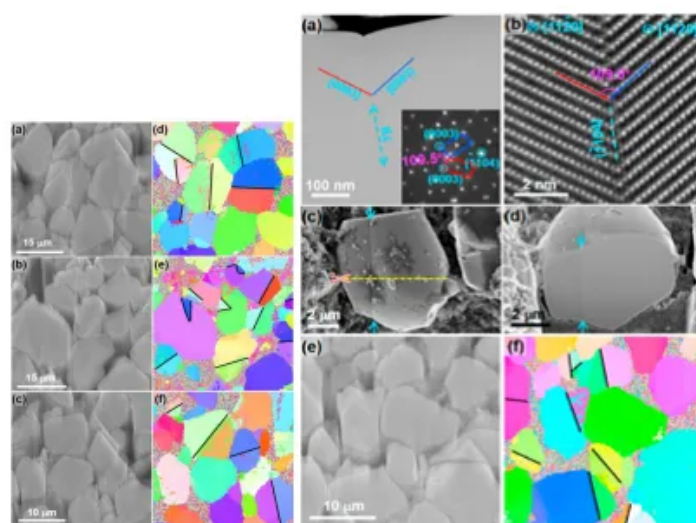


图2.孪晶界的EBSD图示及晶向

在“**钴酸锂多元素掺杂方法极大提高其电化学性能**”一文中，作者采用**徕卡三离子束EM TIC 3X切割循环后的极片，并作SEM形貌分析**^④

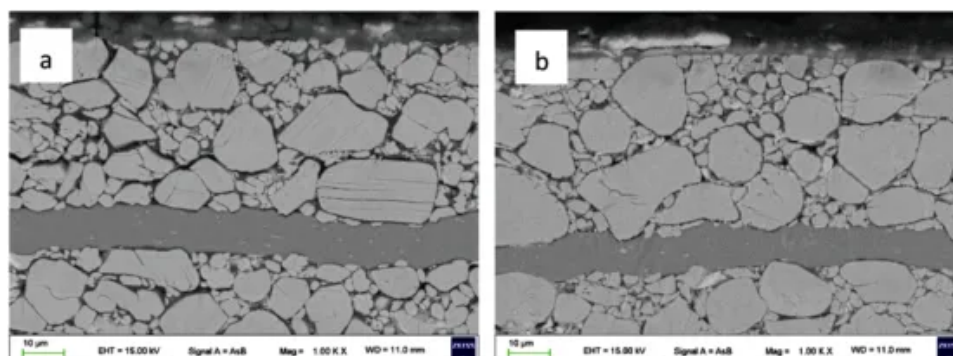


图3.循环后极片的离子束切割SEM图片示意图

在“**纳米结构和开孔颗粒形态对锂离子电池的电极加工及电化学性能**”一文中，作者采用**徕卡三离子束EM TIC 3X切割不同孔隙度极片，并作电镜观察及EDS分析**：^⑤

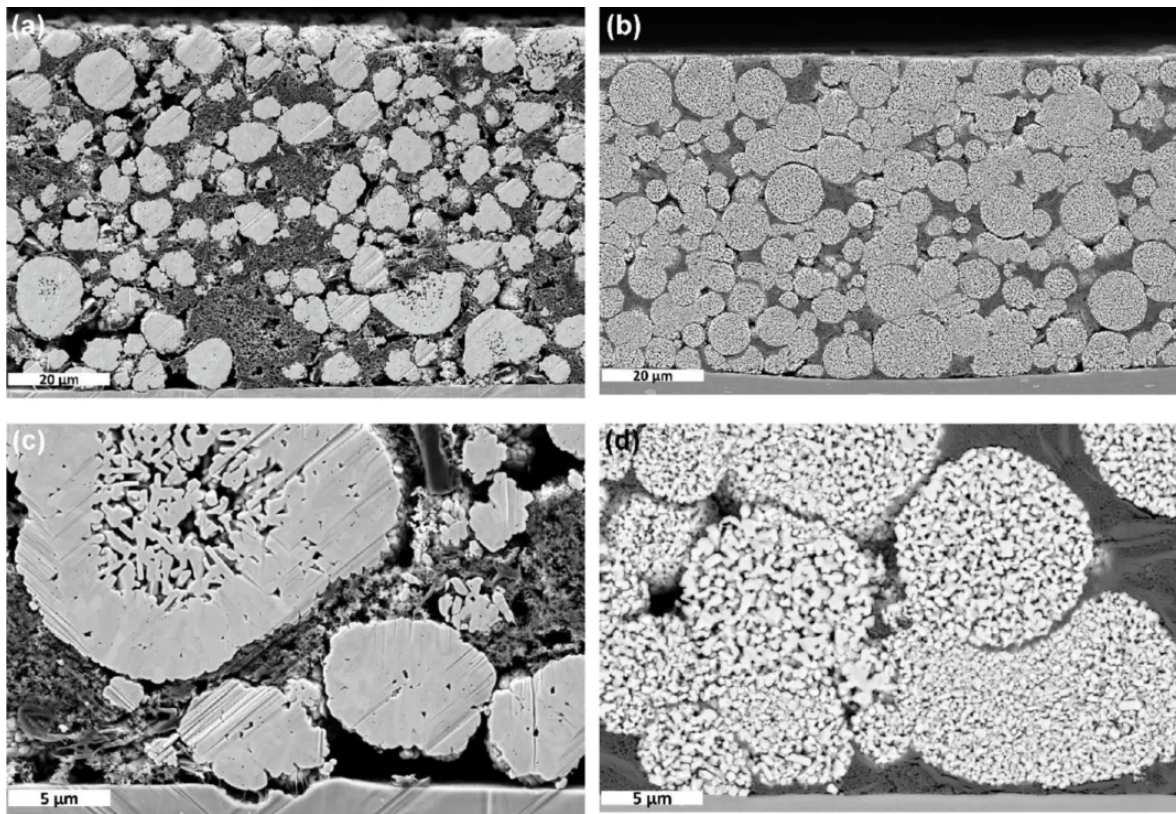


图4.离子切割压延电极的扫描电镜图片

为什么说徕卡三离子束设备适合正极材料的加工呢？这和它的功能和设计是分不开的。

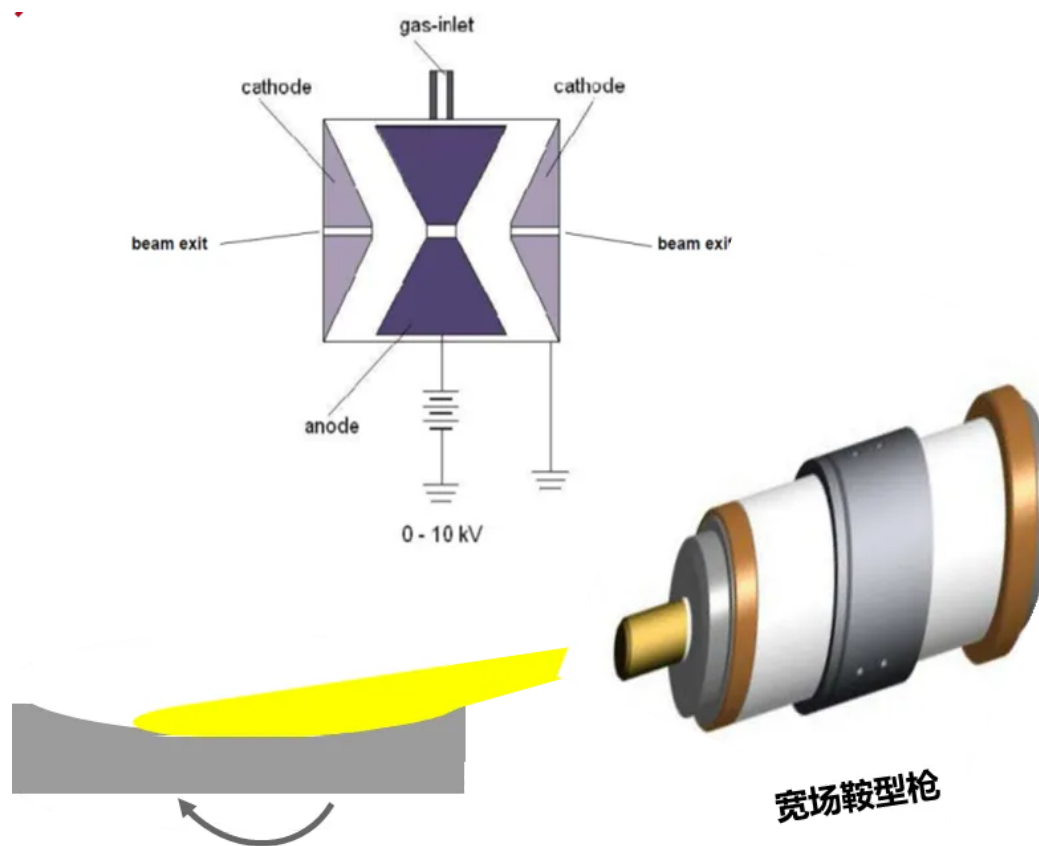
徕卡三离子束设备EM TIC 3X可以常温，可以冷冻，也可以真空传输或冷冻传输，**根据加工需要，可随时随地升级变身新功能。**

- 在锂电池正极材料看平整断面时，通常使用常温加工，标准样品台即可满足通常需要；
- 若测试样品数量多，则可选择三样品台，一次放三个样品，到预设时间后，取出即可；
- 若样品中锂及其化合物含量高，短时间也不可以接触空气，或高镍正极材料，不能短接触空气，则可选择真空传输，全程真空装载加工样品，且加工完毕可真空转移至电镜中实现最终观察。



图5.徕卡三离子束设备EM TIC 3X结构及样品台功能选项示意图

徕卡三离子束设备采用鞍型场枪设计，对于正极材料非常友好，鞍型场枪能量分散，对于一个点，热量低，特别适合掺杂不耐热样品或循环对比实验。循环实验中，使用后的电极中往往会掺入部分有机物，此时的低热加工，对样品来说再合适不过。此类枪由于设计时没有磁场的引入，对于电池材料的粉体原料或电极的掉粉问题，不会产生吸附现象，极大延长了枪的维护周期。



如果您需要了解此设备的信息或者需要了解样品制备方法，无论是电池哪一部分，均可随时跟我们联系并作交流。

参考文献：（上下滑动查看更多）

- [1] Zhe Deng, Xing Lin, Zhenyu Huang, Jintao Meng, Yun Zhong, Guangting Ma, Yu Zhou, Yue Shen, Han Ding, and Yunhui Huang. Recent Progress on Advanced Imaging Techniques for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2021, 11, 2000806
- [2] Performance Guangxin Li, Ya Wen, BinBin Chu, Longzhen You, Lingfeng Xue, Xiang Chen, Tao Huang, and Aishui Yu. Comparative Studies of Polycrystal and Single-Crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ in Terms of Physical and Electrochemical Performance. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 11748–11757
- [3] Yuyuan Jiang, Pengfei Yan, Mingchao Yu, Jianming Li, Hang Jiao, Bo Zhou, Manling Sui. Atomistic mechanism of cracking degradation at twin boundary of LiCoO_2 . *Nano Energy* 78 (2020) 105364
- [4] Xing-Qun Liao, Pan-Li Ren, Chang-Ming Zhang, Zhou-Lan Yin, Guo, Cong Liu and Jin-Gang Yu. Highly improved electrochemical performances of LiCoO_2 via a multi-element co-doping strategy. *New J. Chem.*, 2021, 45, 5506

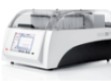
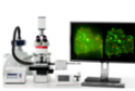
相关产品



徕卡三离子束EM TIC 3X

Leica Microsystems --- 电镜制样产品全家福

1

定点加工和高离子束切割抛光仪器和图像分析软件			临界点干燥仪和真空镀膜仪			
 精研一体机TXP	 三离子束切割仪TIC3X	 AI图像分析软件 AI VIA	 自动临界点干燥仪CPD300	 低真空镀膜仪ACE200	 高真空镀膜仪ACE600	
超薄切片系统			组织处理、包埋、聚合		冷冻固定	
 超薄切片机UC7	 冷冻超薄切片系统PC7	 连续超薄切片机ARTOS 3D	 自动组织处理机TP	 冷冻替代仪EM AFS2/PSP	 高压冷冻仪ICE	 自动靶向投入冷冻仪GP2
 多功能修块机RAPID	 玻璃制刀机XMC3	 自动染色机AC20	 冷冻蚀刻及断裂系统ACE900		 真空冷冻传输系统VCT500	 冷冻光电联用系统Cryo CLEM

徕卡电镜制样产品全家福