储能XXXX

看见锂离子电池中的轻元素：原子分辨电子显微成像的技术进展与定量化挑战

王博亚，谷 林*
（清华大学材料学院，北京国家电子显微镜中心与先进材料实验室，北京 100084）

摘 要：Li、Na等载流离子的占位与迁移以及O、F等阴离子亚晶格的重排，直接影响离子电池材料的相变、离子输运和结构稳定性。然而，轻元素电子散射能力弱，且常与过渡金属共存，其原子尺度结构长期以来难以被直接解析。本文围绕高角环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）、环形明场扫描透射电子显微镜（ABF-STEM）、积分差分相位衬度扫描透射电子显微镜（iDPC-STEM）和电子叠层成像，综述原子分辨轻元素成像的物理基础、技术进展及其在电池材料中的代表性应用。HAADF-STEM可稳定表征重元素骨架、阳离子缺陷和结-构重构；ABF-STEM进一步实现Li、O等轻元素原子柱的直接观察；iDPC-STEM通过提高低角散射电子的利用效率，可同步呈现轻、重元素，并揭示Li占位、局部锂化状态和非均匀脱嵌行为；电子叠层成像则利用四维衍射数据进行相位重构和像差校正，在较低剂量下实现Li和O的高对比度成像，并逐步拓展至非常规Li位点判定和三维空位解析。本文同时指出，轻元素“可见”并不等同于可靠定量，样品厚度、晶体倾斜、多重散射、投影重叠及电子束损伤均可能影响弱原子柱的强度和表观位置。未来需建立标准化的低剂量采集、图像模拟、误差评估和多技术交叉验证流程，并结合低温与原位实验、多层叠层重构及数据驱动分析，实现轻元素三维占位与动态迁移的定量表征，为揭示电池反应和失效机制提供可靠的结构依据。

关键词：离子电池；轻元素；原子分辨成像
doi：10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0840
中图分类号：TM 911.3　　文献标志码：A　　文章编号：2095-4239（XXXX）XX-1-14

Visualizing Light Elements in Lithium Ion Batteries: Advances and Quantitative Challenges in Atomic-Resolution Electron Microscopy

Wang Boya, Gu Lin*
(Beijing National Center for Electron Microscopy and Laboratory of Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The site occupancy and migration of charge carriers such as Li and Na, together with rearrangements of anionic sublattices involving O and F, directly govern phase transitions, ion transport, and structural stability in ion batteries. However, the weak electron-scattering ability of light elements and their coexistence with transition metals make their atomic-scale structures difficult to resolve directly. This review summarizes the physical basis,

收稿日期：2026-09-23；修改稿日期：2026-10-17。
基金项目：国家重点研发计划（项目编号：2022YFB2404400）、国家自然科学基金（项目编号：52650103、52421001、22509104）、教育部基础与交叉学科突破计划（项目编号：JYB2025XDXM413）以及清华大学自主科研计划（项目编号：2024Z05HF1001）。
第一作者：王博亚（1996—），男，博士，锂离子电池，E-mail：boyawang@mail.tsinghua.edu.cn ；通信作者：谷林，教授，电子显微学，E-mail：lingu@tsinghua.edu.cn 。
引用本文：王博亚, 谷林. 看见锂离子电池中的轻元素:原子分辨电子显微成像的技术进展与定量化挑战[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-14.
Citation：Wang Boya, Gu Lin. Visualizing Light Elements in Lithium Ion Batteries: Advances and Quantitative Challenges in Atomic-Resolution Electron Microscopy[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-14.

technical advances, and representative battery applications of high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM), annular bright-field scanning transmission electron microscopy (ABF-STEM), integrated differential phase-contrast scanning transmission electron microscopy (iDPC-STEM), and electron ptychography. HAADF-STEM provides robust characterization of heavy-element frameworks, cation defects, and structural reconstruction. ABF-STEM extends direct imaging to light-element columns such as Li and O. By improving the utilization of low-angle scattered electrons, iDPC-STEM enables simultaneous visualization of light and heavy elements and reveals Li-site occupancy, local lithiation states, and heterogeneous deintercalation. Electron ptychography reconstructs phase information from four-dimensional diffraction datasets and permits post-acquisition aberration correction, providing high-contrast Li and O imaging at relatively low electron doses. Its recent applications have further enabled identification of unconventional Li sites and three-dimensional analysis of vacancy distributions. Nevertheless, visualizing light elements does not necessarily ensure reliable quantification. Specimen thickness, crystal tilt, multiple scattering, projection overlap, and electron-beam damage can all modify the intensity and apparent positions of weakly scattering atomic columns. Future studies should therefore establish standardized workflows integrating low-dose acquisition, image simulation, uncertainty evaluation, and multimodal validation. Combined with cryogenic and in situ experiments, multislice ptychographic reconstruction, and data-driven analysis, these developments are expected to enable quantitative determination of the three-dimensional occupancy and dynamic migration of light elements, providing a more reliable structural basis for understanding battery reactions and degradation mechanisms.

Keywords: Ion batteries; Light elements; atomic-resolution imaging

随着电动交通、便携式电子设备和大规模储能技术的发展，可充电离子电池对能量密度、循环寿命、倍率性能和安全性的要求不断提高[1-2]。电池的宏观性能最终取决于离子和电子在材料内部及界面处的输运与反应，而这些过程通常伴随着轻元素的占位变化、迁移和局部结构重排[2-4]。Li和Na等载流离子的占位、空位及有序化直接影响离子扩散动力学；氧亚晶格畸变、氧空位形成和阴离子氧化还原则与高容量正极的结构稳定性密切相关[4-5]；H、C、O和F等元素还广泛存在于电解质、电极表面反应层及固体电解质界面中[1,6]。因此，在原子尺度上确定轻元素的位置、占位和结构演化，是理解电池储能机制、性能衰减和界面失效的重要基础。X射线衍射、中子衍射、X射线吸收谱、固体核磁共振和振动光谱等技术能够提供材料的平均晶体结构、元素价态和局域配位信息，但通常难以充分解析颗粒表面、相界面、晶界、位错和点缺陷处的结构差异[2-3]。实际电池材料具有显著的空间非均匀性，不同颗粒之间、单个颗粒表面与内部之间，甚至相邻晶格区域之间，都可能存在不同的离子含量和反应状态[3]。局部结构虽然只占材料体积的一小部分，却可能主导离子输运、相变和结构退化，这对具有原子级空间分辨率的轻元素表征方法提出了迫切需求。

像差校正透射电子显微镜的发展，使材料中的原子排列、局部缺陷和界面结构能够在实空间中被直接观察[7-8]。然而，轻元素的电子散射能力较弱，当其与Fe、Co、Ni和Mn等过渡金属同时存在时，轻元素信号容易被重元素衬度掩盖；同时，电池材料通常对电子束较为敏感，电子照射可能引起脱锂、氧损失、局部还原、阳离子迁移和界面分解，使轻元素成像同时面临信号弱和束流损伤两方面的挑战[9-11]。高角环形暗场扫描透射电子显微成像（HAADF-STEM）的原子柱强度通常近似与原子序数的1.6-2.0次方成正比，适合观察过渡金属骨架、阳离子混排、原子层堆垛和表面结构重构，但Li原

子柱通常难以辨认，O在与过渡金属共存时也往往只表现出很弱的衬度[3,10-11]。为提高轻元素的可见性，环形明场扫描透射电子显微成像（ABF-STEM）利用明场盘内特定角度范围的电子，使轻、重元素原子柱能够在一定条件下同时显示[12-13]，但其轻元素衬度和原子位置测量会受到样品厚度、微小倾斜、离焦和残余像差的影响[14]。随后发展的积分差分相位衬度扫描透射电子显微成像（iDPC-STEM）通过记录电子束经过样品后的偏转并对差分信号进行积分，提高了低角散射电子的利用效率，为低剂量轻元素成像提供了新的选择[11,15]。随着高速像素化探测器和4D-STEM技术的发展，电子叠层衍射成像开始利用每个扫描位置的二维衍射图样恢复样品相位[16-17]；结合多层切片传播模型，该方法还可进一步获得沿电子束方向的深度信息，为三维缺陷分析提供新的可能[18-19]。相关技术的发展反映了电池材料原子分辨表征从重元素骨架观察、轻元素直接显像，逐步向低剂量相位恢复和多维计算成像的转变。

尽管Li和O等轻元素原子柱已经能够在多种电池材料中被观察，获得清晰的弱衬度图像并不等同于完成可靠的元素鉴定和定量分析[20]。样品厚度、晶体取向、离焦、原子柱占位率、热振动、多重散射、电子剂量和数据处理方法均可能改变轻元素衬度；对于计算重建得到的相位图像，物理模型、初始参数和正则化条件也会影响最终结果。因此，该领域的关键问题正在从“能否看见轻元素”转向“所观察的结构是否真实”“能否区分不同轻元素”以及“能否定量确定其占位、缺陷和空间分布”。本文旨在系统梳理HAADF、ABF、iDPC和电子叠层成像在离子电池轻元素表征中的发展脉络，介绍其涉及的电子散射和图像衬度机制，比较不同技术的适用范围、典型应用及主要局限，并总结轻元素识别、占位定量、电子剂量控制、三维重建和结果可复现性等共性问题。通过建立成像机制、实验条件与电池科学问题之间的联系，本文希望为轻元素成像方法的合理选择、实验结果的可靠解释以及低剂量、三维和定量表征的发展提供参考。

1 原子分辨轻元素成像的物理基础

在扫描透射电子显微镜中，会聚电子探针逐点扫描样品，透射电子和散射电子在探测器平面形成会聚束电子衍射图样[16]。不同成像方法的主要区别，在于从衍射图样中选择和利用不同角度范围的电子信息。为统一四类成像方法，可先把扫描位置R处探测器区域D内的信号写为式（1）。其中I(k, R)为会聚束衍射图样，k为探测器平面坐标。不同方法的差异首先体现为探测器区域D及其权重函数不同。

$$S_D(R) = \int I(k,R)d^2k, k \in D \quad (1)$$

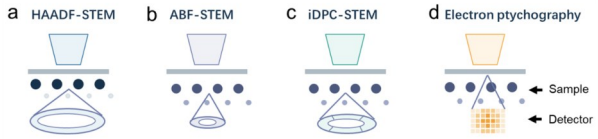


图1 四种原子分辨扫描透射电子显微成像方法的原理示意图。(a) HAADF-STEM，(b) ABF-STEM，(c) iDPC-STEM，(d) 电子叠层衍射成像。

Fig. 1 Schematic illustration of four atomic-resolution scanning transmission electron microscopy imaging methods. (a) HAADF-STEM, (b) ABF-STEM, (c) iDPC-STEM, (d) electron ptychography.

在薄至中等厚度、热漫散射占优并近似非相干的条件下，HAADF原子柱强度可用式（2）作经验描述。n_j为第j类原子在投影柱中的占位数，指数m通常约为1.6-2.0；该关系不是所有厚度下都成立的严格定量公式。

$$I_{HAADF}(R) \propto \sum n_j Z_j^m, m \approx 1.6 - 2.0 \quad (2)$$

如图1a所示，HAADF-STEM使用位于明场盘和主要布拉格衍射角之外的环形探测器收集高角散射电子。其探测器内收集半角通常大于探针会聚半角α的2倍，原子分辨实验中常采用约50-200 mrad的收集范围；具体数值随加速电压、会聚半角和仪器配置而变化。HAADF衬度主要来源于高角非相干弹性散射和热漫散射，图像强度通常近似与原子序数Z的1.6-2.0次方成正比，因此较重的原子柱表现出更高的亮度[10]。HAADF具有直观的原子序数衬度，适合确定过渡金属骨架、原子层堆垛和阳离子占位，而且图像对离焦的敏感程度相对较低。然而，较强的原子序数依赖也限制了HAADF对轻元素的探测能力。在含Fe、Co、Ni和Mn等过渡金属的电池材料中，Li原子柱通常无法直接分辨，O、F等元素也容易受到邻近重元素衬度的掩盖。因此，HAADF在轻元素研究中主要提供重元素结构参照，并通过进入Li层的过渡金属、

重元素骨架位移和晶体结构转变间接反映轻元素占位及扩散通道的变化。

ABF-STEM利用位于明场盘内部的环形探测器收集低角度电子，如图1b所示[12-13]。其探测器内、外收集半角通常分别约为0.5α和α；例如，当探针会聚半角为20-25 mrad时，常用的ABF收集范围约为10–25 mrad。与HAADF主要记录高角散射强度不同，ABF图像来源于透射电子、低角衍射电子及电子通道效应之间的共同作用。当电子探针位于原子柱上时，明场盘内部的电子强度会发生重新分布，使原子柱通常表现为亮背景上的暗衬度。由于轻元素也能够改变明场盘内的强度分布，ABF可以在适当条件下同时显示Li、O和过渡金属原子柱，显著扩展了STEM对轻元素的直接成像能力。但是，ABF图像衬度不能用简单的原子序数关系描述，其成像结果对探针会聚角、探测器收集角、样品厚度、离焦和晶体倾斜较为敏感。微小的样品倾斜可能导致原子柱位置偏移、强度不对称或轻元素衬度减弱，在特定厚度和离焦条件下还可能出现衬度反转。因此，ABF图像中的弱暗点不能仅凭位置直接判定为某种轻元素，通常需要结合样品厚度测量、结构模型和多片层图像模拟进行验证。

当聚焦电子探针穿过样品时，原子产生的局域电场会改变电子束的动量分布，使会聚束衍射图样的质心发生偏移[15,21]。iDPC-STEM通常使用四象限或多分区探测器收集明场盘内的电子，其有效收集范围一般覆盖从光轴附近至探针会聚半角α，即约0-α范围。通过比较相对探测区域的信号差异，可以分别获得电子束在两个正交方向上的偏转，并通过对差分信号进行二维积分形成相位衬度图像，如图1c所示。在薄样品条件下，iDPC图像能够近似反映样品的投影静电势，因此对轻、重元素原子柱具有相同方向且相对直观的衬度。与ABF只收集明场盘中特定环形区域的信号相比，iDPC能够利用更大范围的低角散射电子，通常具有较高的电子利用效率和较好的低频信息传递能力，因而适合在较低电子剂量下观察束流敏感材料中的轻元素。不过，iDPC图像与投影静电势之间的近似关系主要适用于较薄样品。随着样品厚度增加，电子通道效应和多重散射会改变衍射图样的质心分布；探测器分区不均匀、扫描漂移、低频背景和积分边界条件也可能产生图像伪影。因此，iDPC提高了轻元素的可见性，但其原子柱强度仍不能在未经模拟和校准的情况下直接转化为元素含量或占位率[21]。

电子叠层衍射成像不再使用固定几何形状的探测器直接形成图像，而是在每个探针扫描位置记录完整或较完整的二维会聚束衍射图样，由二维扫描坐标和二维衍射坐标共同组成4D-STEM数据集，如图1d所示[16-18]。其信号收集范围通常从中心透射束和明场盘延伸至明场盘以外的较高散射角，即由约0延伸至数倍于探针会聚半角α的范围；最大记录角β_max由相机长度、探测器尺寸、像素采样和所需空间分辨率共同决定。与HAADF、ABF和iDPC通过预设探测区域直接形成图像不同，电子叠层成像的衬度来源于相邻探针位置之间的照明重叠及其产生的相干衍射冗余信息。通过求解相位问题，可以同时恢复样品的振幅和相位，并在一定条件下获得与样品复透射函数或静电势相关的图像。由于像素化探测器记录了中心束、明场盘和较高角度的散射信息，电子叠层成像能够更加充分地利用入射电子，并允许在数据采集后校正部分残余像差，对弱散射结构和轻元素具有较高敏感性[22]。多片层电子叠层成像还可以描述电子在较厚样品中的逐层传播，为区分表面与内部结构及获得深度信息提供可能。其局限在于数据量和计算成本较高，重建结果还会受到探测器动态范围、电子束部分相干性、扫描位置误差、样品漂移、多重散射及算法参数的影响[22-23]。总体而言，图1所示四种方法并不是单一指标下的灵敏度排序，而是代表了从高角散射强度、明场盘内强度和束流偏转，到完整衍射数据计算重建的不同信息获取方式。由强度成像向相位成像和计算成像的发展提高了轻元素信息的利用效率，同时也增加了实验控制和定量解释的复杂性，具体的参数与特点对比如表1所示。

2 从HAADF到电子叠层成像的技术进展与电池应用

2.1 HAADF-STEM：重元素骨架、阳离子缺陷与结构重构

HAADF-STEM利用高角环形探测器收集经过样品散射的高角电子，其原子柱强度通常随原子序数和原子柱占位数增加而增强。由于图像具有较为直观的Z衬度，HAADF-STEM特别适合确定电池材料中的重元素骨架、原子层堆垛、阳离子占位和

表1 四类技术的横向比较

Table 1 Horizontal comparison of four types of technologies

方法	信号与典型收集角	适用情况	剂量与厚度特点	定量成熟度及主要风险
HAADF	βin通常大于α，常取约60-200/300 mrad；高角热漫散射主导，近似Z衬度。	过渡金属骨架、层滑移、阳离子混排、表面重构。	对重元素成像稳健；轻元素剂量效率低；厚度增加后仍受通道和多重散射影响。	重元素定量相对成熟；Li不可见，O易被重元素掩盖，强度还受厚度与占位耦合。
ABF	D位于明场盘内，常见βin≈0.5α、βout≈α；透射/低角衍射与通道效应。	Li/O柱位置、有序化、氧亚晶格和相界面。	可同时显示轻重元素；对厚度、离焦、倾转敏感，低剂量SNR受限。	适合结构识别，定量需多片层模拟；可能出现衬度减弱、反转和伪位移。
iDPC	分段探测器覆盖大部分明场盘，常近似0-α；记录两个正交方向的差分信号并积分。	轻重元素同步成像、Li通道、局部相位/投影势变化。	电子利用率较高，适合低剂量；薄样品近似最好，厚样品受多重散射影响。	薄样品可近似线性相位成像；低频背景、积分边界、探测器不均匀和倾转可致伪影。
电子叠层	像素化探测器记录完整或较完整CBED；以最大记录角和重叠率描述，而非固定环形角。	低剂量Li/O定位、非常规Li位点、占位与深度分布。	剂量效率高，可后校正像差；数据量和计算量大，多层模型用于较厚样品。	定量潜力高但仍在发展；依赖探针、部分相干性、位置校正、正则化和模型充分性。

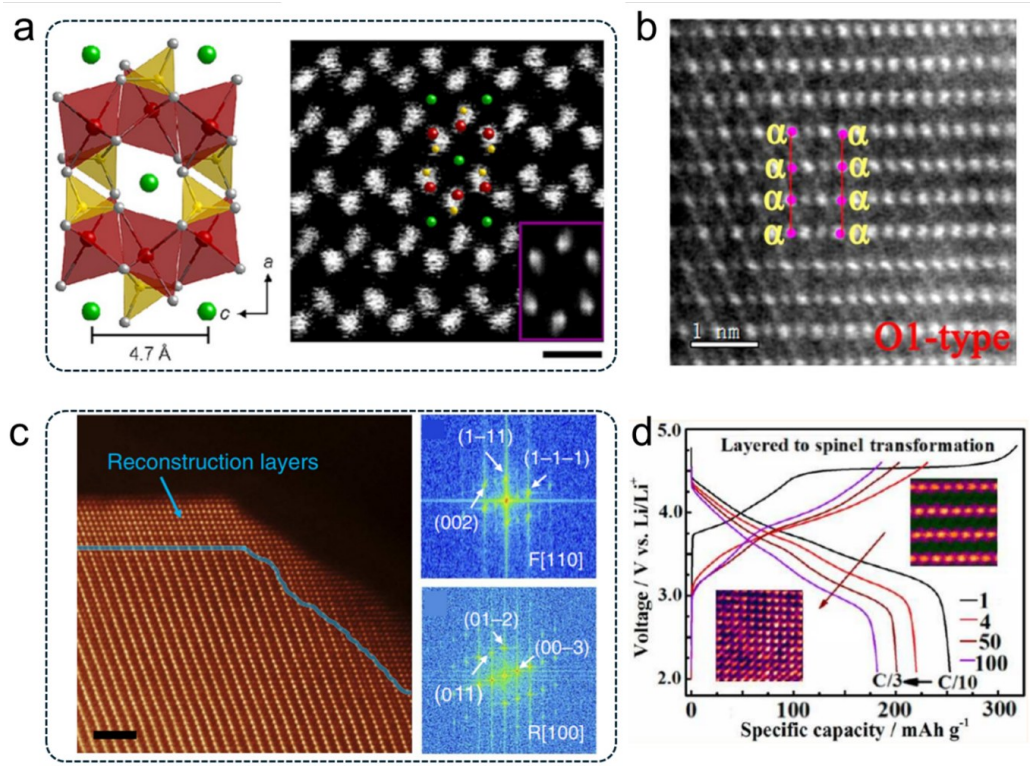


图2 HAADF-STEM在电池材料结构研究中的代表性应用。(a) 橄榄石型$LiFePO_4$的晶体结构及[010]方向HAADF-STEM图像[24]；(b) $LiCoO_2$充电至4.5 V后形成的O1型堆垛结构[25]；(c) 循环后NCM正极表面的层状—岩盐结构重构及对应FFT[26]；(d) 富锂层状正极循环过程中的层状—尖晶石结构转变[27]。

Fig. 2 Representative applications of HAADF-STEM in battery materials. (a) Crystal structure and [010] HAADF-STEM image of olivine $LiFePO_4$[24]; (b) O1-type stacking in $LiCoO_2$ charged to 4.5 V[25]; (c) layered-to-rock-salt surface reconstruction in cycled NCM and the corresponding FFT patterns[26]; and (d) cycling-induced layered-to-spinel transformation in a Li-rich layered cathode[27].

局部晶体结构。在含有Fe、Co、Ni和Mn等过渡金属的电极材料中，过渡金属原子柱通常表现为明亮衬度，而Li原子柱往往不可见，O等轻元素的信号也容易受到重元素掩盖。因此，HAADF-STEM在电池材料研究中的主要价值并不是直接观察Li和O，而是通过过渡金属骨架的排列及其变化，分析离子脱嵌引起的层滑移、阳离子混排、缺陷形成和相变过程。

图2a以橄榄石型$LiFePO_4$为例，展示了HAADF-STEM对电池材料基本晶体结构的识别能

力[24]。在选定的晶带轴方向上，实验图像中明亮原子柱的排列与$LiFePO_4$结构模型中的Fe和P相关原子柱相对应，其中图像衬度主要由原子序数较高的Fe贡献。相比之下，Li和O的高角散射能力较弱，在HAADF图像中通常不能被直接识别。通过将实验图像与晶体结构模型及多片层模拟结果进行比较，可以确定材料的晶体取向、主要原子柱位置和局部结构完整性。在此基础上，如果原本应当呈暗衬度的Li通道中出现异常亮点，则可进一步判断是否存在Fe占据Li位点的反位缺陷。由此可见，HAADF虽然不能直接显示Li原子，却能够通过检测进入轻元素亚晶格的重元素，对离子扩散通道中的阳离子缺陷进行原子尺度分析。

除点缺陷外，HAADF-STEM还可通过重元素原子层排列的变化揭示脱嵌锂引起的层滑移和堆垛转变。图2b显示了$LiCoO_2$充电至4.5 V后的局部HAADF图像[25]。由于Co原子柱具有较强的高角散射信号，CoO_2层的相对位置可以在图像中被直接识别。随着Li从层间脱出，相邻氧层之间的静电排斥增强，并可能驱动CoO_2层发生横向滑移，使初始O3型结构的堆垛序列发生变化。图中的Co原子柱呈现出O1型结构对应的重复排列，说明高电压脱锂不仅改变了Li含量，也引起了过渡金属氧化物层的协同位移。HAADF所记录的是Co骨架的重排，而不是Li本身，但这种重元素层滑移能够直接反映脱锂过程中的结构相变，并揭示部分层状结构在重新嵌锂后难以完全恢复的原因。

图2c进一步展示了HAADF-STEM对层状NCM正极表面结构重构的表征能力[26]。在颗粒内部，过渡金属层与Li层交替排列，HAADF图像表现出规则的层状结构；而在颗粒表面，原本清晰的层状周期逐渐转变为更接近岩盐结构的原子排列。对应区域的傅里叶变换结果分别显示层状相和岩盐相的特征衍射信息，从而确认表面重构层与内部主体结构之间的差异。该结构变化通常与过渡金属迁移进入Li层有关。当过渡金属逐渐占据原本属于Li的位点时，HAADF图像中Li层的暗衬度被新增的亮原子柱取代，层状结构的明暗交替特征随之减弱。表面岩盐化会阻碍Li跨越界面的迁移，并与高电压循环过程中的阻抗增加和容量衰减密切相关。由于不同晶面上的Li脱出和表面反应程度不同，重构层还可能表现出明显的取向依赖性。

对于富锂层状正极，过渡金属迁移还会推动更加广泛的结构转变。图2d展示了材料在不同循环阶段的电压曲线及相应原子结构变化，表明其在循环过程中逐渐发生由层状结构向尖晶石结构的转变[27]。初始材料中的过渡金属主要局限于过渡金属层，Li层在HAADF图像中保持较暗衬度；随着充放电循环进行，部分过渡金属迁移进入Li层中的八面体或四面体位点，使相邻原子层之间形成新的连接关系，并逐渐产生尖晶石型局部结构。不同取向的尖晶石纳米区域可以在原有层状颗粒内部形成，进一步循环后还可能伴随晶格应变、孔洞和裂纹。该过程改变了Li的占位环境和扩散路径，是富锂正极平均放电电压下降和结构不可逆的重要原因之一。

总体而言，HAADF-STEM能够从点缺陷、原子层滑移、表面重构到体相转变等不同层次揭示电池材料的结构演化。其优势在于重元素衬度明显、原子柱位置易于识别，并可直接追踪过渡金属在不同晶格位点之间的迁移；其局限则在于难以直接确定Li和O的位置、含量及化学状态。因此，对于涉及脱锂、氧损失或阴离子氧化还原的过程，HAADF图像通常需要与ABF、iDPC、EELS、衍射或理论模拟结合，才能建立重元素骨架变化与轻元素行为之间的可靠联系。

2.2 ABF-STEM：轻元素占位、氧亚晶格与离子输运缺陷

ABF-STEM的应用使电池材料中锂等轻元素的直接原子分辨观察成为可能，并将电极反应研究由重元素骨架变化推进至轻元素占位演化。Gu等首先利用ABF-STEM沿[010]晶带轴观察了不同荷电状态的$LiFePO_4$。如图3a-c所示，原始$LiFePO_4$中的Li、Fe-P和O原子柱能够在同一图像中得到分辨；完全充电形成$FePO_4$后，原有Li柱位置的衬度明显消失；而在半充电样品中，剩余Li在投影方向上呈现隔行有序占据，同时部分Fe-P原子柱出现局部无序[28]。该结果不仅直接证明了ABF对Li柱的成像能力，还揭示了部分脱锂$LiFePO_4$中的Li/空位分级结构，说明充电中间态并不一定能够简单描述为均匀固溶体或两个理想端元相的机械共存。

在能够识别单个轻元素原子柱的基础上，ABF-STEM进一步被用于解析离子占位变化及反应相界面。图3d展示了部分嵌钠$Li_4Ti_5O_{12}$颗粒中的三

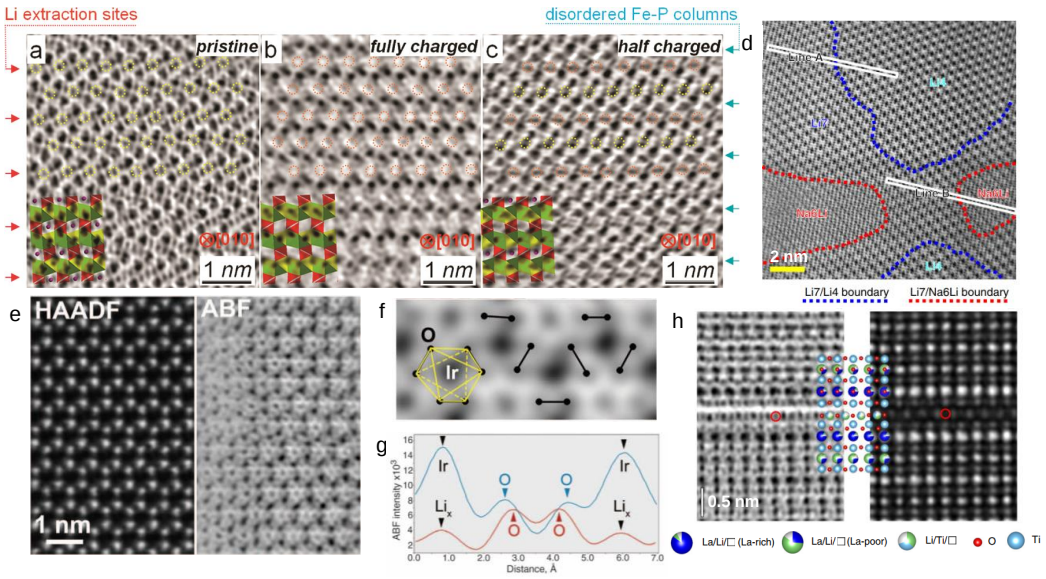


图3　ABF-STEM在离子电池材料轻元素表征中的代表性应用。(a-c) 原始$LiFePO_4$、完全充电$FePO_4$及半充电$Li_{0.5}FePO_4$的ABF-STEM图像[28]。(d) 部分嵌钠$Li_4Ti_5O_{12}$颗粒中$Li_4Ti_5O_{12}$（Li4）、$Li_7Ti_5O_{12}$（Li7）和$Na_6LiTi_5O_{12}$（Na6Li）三相共存及其相界面[29]。(e-g) 充电态$Li_{0.5}IrO_3$的HAADF/ABF-STEM图像、局部放大图及强度剖面[30]。(h) LLTO固态电解质中单原子层缺陷的HAADF和ABF图像[31]。

Fig. 3　Representative applications of ABF-STEM for light-element characterization in ion-battery materials. (a-c) ABF-STEM images of pristine $LiFePO_4$, fully charged $FePO_4$, and half-charged $Li_{0.5}FePO_4$[28]. (d) Coexistence of Li4Ti5O12 (Li4), $Li_7Ti_5O_{12}$ (Li7), and $Na_6LiTi_5O_{12}$ (Na6Li), together with their phase boundaries, in a partially sodiated $Li_4Ti_5O_{12}$ particle[29]. (e-g) HAADF/ABF-STEM images, an enlarged ABF image, and intensity profiles of charged $Li_{0.5}IrO_3$[30]. (h) HAADF- and ABF-STEM images of a single-atomic-layer defect in the LLTO solid electrolyte[31].

相共存区域[29]。由于$Li_4Ti_5O_{12}$、$Li_7Ti_5O_{12}$和$Na_6LiTi_5O_{12}$具有相近的Ti-O主体骨架，仅依靠HAADF图像难以准确区分不同的锂占位状态；ABF图像则可以通过8a和16c位点的衬度变化识别Li4、Li7和Na6Li三种结构区域，并直接显示Li7/Li4与Li7/Na6Li两类相界面。由此，局域离子分布、相组成和界面位置能够在同一颗粒中建立对应关系，为验证$Li_4Ti_5O_{12}$嵌钠过程中的三相反应机制提供了实空间证据，也说明ABF不仅能够回答“是否存在轻元素”，还可以进一步用于追踪轻元素在不同晶格位点之间的重新分布。

除Li离子外，ABF-STEM对氧原子柱的灵敏度也使其成为研究氧亚晶格响应的重要工具。图3e-g显示了充电态$Li_{0.5}IrO_3$中氧亚晶格的局域结构变化[30]。HAADF图像主要显示Ir原子柱，而ABF图像能够同时分辨Ir和O原子柱，并揭示IrO_6八面体由近似六重对称向三重对称发生畸变。局部放大图及强度剖面显示，氧柱之间存在长、短两类投影距离，其平均值分别约为1.83和1.56 Å；结合中子衍射和理论计算，这种氧原子位移被解释为与阴离子氧化相关的过氧样O-O二聚体形成。该工作表明，ABF可以将氧氧化还原与局域结构畸变联系起来，但图像中测得的是沿电子束方向投影后的原子柱间距，并不能直接等同于真实三维键长，其定量解释仍需结合图像模拟、衍射和理论计算。

ABF-STEM的应用还可由电极材料拓展至固态电解质及其缺陷结构。图3h比较了LLTO中单原子层缺陷的HAADF和ABF图像：在HAADF图像中，La和Ti等较重元素原子柱具有明显衬度，而纯氧柱几乎不可见；在ABF图像中，缺陷层内的氧柱得到清晰分辨，使实验图像能够与结构模型逐柱对应，并据此确定该缺陷具有类似γ-Li_2TiO_3单原子层的局域构型[31]。结合EELS和第一性原理计算，研究进一步表明这些缺陷可形成封闭的“单原子层陷阱”，阻碍Li离子跨越缺陷层并降低LLTO的整体离子电导率。需要指出的是，ABF在这里直接提供的是轻元素原子柱和缺陷构型，而离子迁移能力仍需借助能谱与计算加以判断。总体而言，ABF实现了从Li占位、相界面到氧亚晶格和固态电解质缺陷的直接观察，但其衬度容易受到样品厚度、离焦、晶

体倾斜、电子束损伤及图像处理方式的影响，因此由定性观察走向占位率、原子位移和键长的可靠定量仍然具有挑战。

2.3 iDPC-STEM：锂位点识别与局部脱锂相变

与以原子序数衬度为主的HAADF-STEM相比，iDPC-STEM对弱散射元素具有更高的成像效率，能够在保留过渡金属骨架信息的同时呈现Li、O等轻元素原子柱。由于电池材料中的Li通常与Mn、Ni、Fe等较重元素共存，且其占位容易受到脱嵌过程、阳离子混排和局部结构畸变的影响，因此仅依赖重元素骨架往往难以建立完整的原子结构模型。iDPC-STEM使轻、重元素的同步观察成为可能，从而将电池材料的原子尺度研究由“根据骨架推断Li的位置”推进到“直接识别Li位点及其局部占据状态”。

Thersleff等利用同步采集的HAADF和iDPC图像研究了Al掺杂富锂层状正极$Li_{1.1}Ni_{0.35}Mn_{0.54}Al_{0.01}O_2$中R相的阳离子占位[32]。如图4a所示，在HAADF图像中，富含过渡金属的3a位点表现出明显亮衬度，而以Li占据为主的3b位点由于散射能力较弱，其信号接近背景，难以被直接辨认。相比之下，iDPC图像及相应线强度分布在这些位置呈现出清晰的弱峰，从而将其归属为Li原子柱。部分相邻3b位点的衬度明显增强，表明该层并非完全由Li占据，而是存在一定程度的Li/过渡金属混排。HAADF与iDPC的互补不仅实现了Li柱的直接识别，也揭示了富锂层状氧化物中不同阳离子在特定位点上的非均匀分布，为理解掺杂引起的结构稳定化及Li迁移通道变化提供了原子尺度依据。

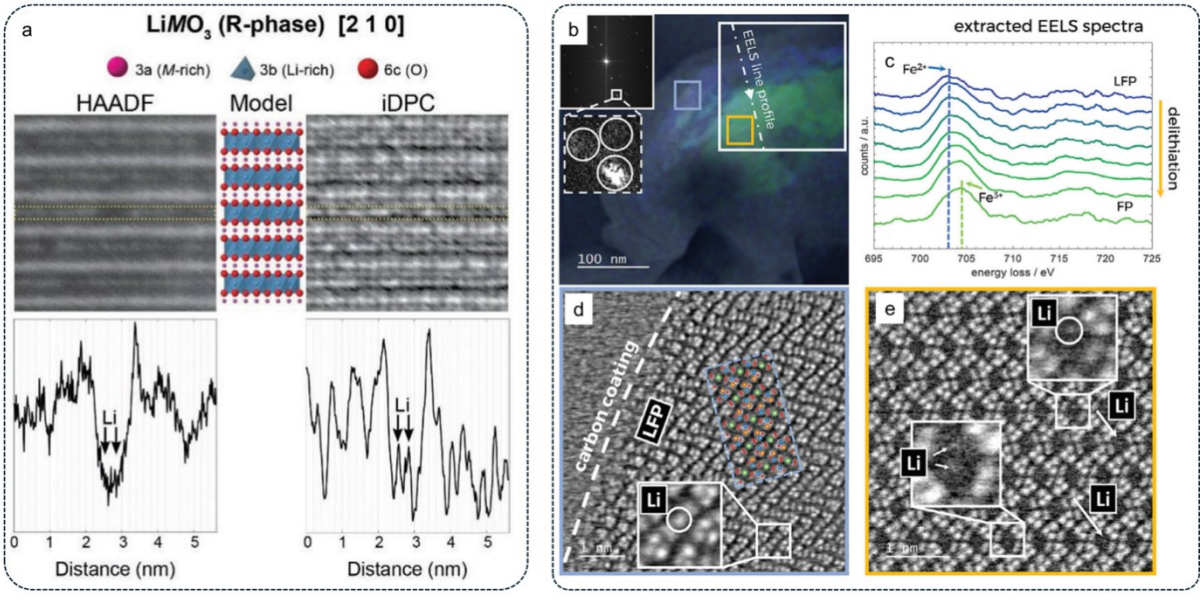


图4 iDPC-STEM对锂位点与局部脱锂行为的原子尺度表征。(a) Al掺杂富锂层状正极R相沿[210]晶带轴的HAADF、结构模型和iDPC图像及对应线强度分布[32]。(b-e) 脱锂$LiFePO_4$颗粒的相分布：(b) 相位图及EELS采集路径；(c) Fe-$L_{2,3}$边谱随脱锂程度的变化；(d,e) 富锂与贫锂区域的原子分辨iDPC图像，显示不同的Li通道占据状态[33]。

Figure 4 Atomic-scale characterization of lithium sites and local delithiation by iDPC-STEM. (a) HAADF image, structural model, iDPC image, and corresponding intensity profiles of the R phase in an Al-doped Li-rich layered cathode viewed along the [210] zone axis[32]. (b—e) Phase distribution in a delithiated $LiFePO_4$ particle: (b) phase map and EELS acquisition path; (c) evolution of the Fe-$L_{2,3}$ edge spectra with delithiation; and (d, e) atomic-resolution iDPC images of Li-rich and Li-poor regions, respectively, showing their different Li-channel occupancies[33].

iDPC对Li占位的灵敏响应还可用于分析充放电过程中颗粒内部不均匀的脱锂行为。Šimić等将相位分析、EELS与原子分辨iDPC成像相结合，对电化学脱锂后的$LiFePO_4$颗粒进行了多尺度研究[33]。如图4b所示，基于晶格周期差异得到的相分布图显示，同一颗粒内部存在多个锂化程度不同的区域，其中富锂相主要分布于颗粒边缘，而贫锂相集中于颗粒内部。沿颗粒提取的Fe-$L_{2,3}$边EELS谱

进一步显示，随着脱锂程度增加，Fe的价态由Fe^{2+}向Fe^{3+}转变，与相位图所揭示的空间分布相吻合（图4c）。这种光谱验证十分重要，因为它将iDPC图像中的弱Li衬度与局部电化学状态联系起来，降低了仅凭图像强度判断Li含量所带来的不确定性。

进一步的原子分辨iDPC图像直接展示了不同区域Li通道占据状态的差异。在颗粒边缘的富锂区域，Li通道内可观察到较为连续、清晰的Li柱衬度（图4d）；而在颗粒中心的贫锂区域，相应位置的衬度明显减弱，并出现不完全占据和局部偏离理想位点的现象（图4e）。这些结果说明，$LiFePO_4$的脱锂并不是整个颗粒同步、均匀地进行，而是在单颗粒内部形成多个锂含量不同的相区。富锂相和贫锂相的共存更接近非均匀的镶嵌式相变过程，而难以由简单的均匀收缩或单一移动界面模型完整描述。由此可见，iDPC-STEM的意义不仅在于“看见Li”，还在于将Li占位、局部相分布与过渡金属价态联系起来，为理解离子电池中的非均匀脱嵌和相变机制提供直接证据。不过，Li柱强度仍会受到样品厚度、晶体倾斜、残余像差、电子束损伤及投影重叠等因素影响，因此由图像衬度进一步获得可靠的Li占有率，仍需结合多重散射模拟、光谱分析和独立的结构表征进行验证。

2.4 电子叠层成像：锂位点定量与三维缺陷解析

电子叠层成像通过记录扫描探针在不同位置产生的二维衍射图样，并利用相邻照明区域之间的冗余信息重构样品的复透射函数。与直接积分特定角度散射信号的传统STEM模式相比，该方法能够更加充分地利用入射电子，在较低剂量下同时获得轻、重元素的原子分辨相位衬度，并可在数据处理阶段校正残余像差。更重要的是，随着重构算法由单层投影模型发展到多层模型，电子叠层成像正由二维轻元素成像逐步拓展至具有深度分辨能力的三维结构分析，为识别Li迁移中间位点、局部空位和深度方向的占位不均匀性提供了新的可能。

Song等利用聚焦探针电子叠层成像研究了富锂层状正极$Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$在首次充电至高压平台起始位置时的Li迁移行为[34]。如图5a和c所示，同步采集的ADF图像主要呈现过渡金属原子柱，而位于碱金属层中的轻元素位点难以直接辨认。相比之下，叠层重构相位图不仅显示了过渡金属和O原子柱，还在部分碱金属层的四面体位点观察到额外的弱衬度（图5b和d）。相应线强度分布进一步表明，这些信号位于相邻O层之间的四面体位置，而非初始结构中的八面体Li位点。由于这些位点在ADF图像中没有明显衬度，其由Ni、Mn或Co等较重元素占据的可能性较低；结合结构模型和第一性原理计算，可将其归属为由过渡金属层迁出的Li。

在该结构中，两个Li分别占据过渡金属层两侧相对的四面体位点，并跨越过渡金属层中的Li空位形成Li-Li哑铃构型（图5e）。这一结果为富锂层状氧化物中此前主要由理论计算推测的Li迁移中间态提供了直接实空间证据。研究进一步表明，四面体Li主要存在于保持O3堆垛的局部区域；当充电引起O3向O1转变或过渡金属迁入碱金属层时，相关四面体位点的稳定性下降。由此，电子叠层成像不仅能够确定Li是否存在，还可以区分八面体与四面体Li位点，并将局部Li构型与层间滑移、过渡金属迁移及高电压反应联系起来，使轻元素成像由结构显示进一步走向晶体学占位判定。

传统叠层重构获得的仍主要是沿电子束方向叠加的二维投影，因而难以判断Li衬度变化来自均匀的部分占据，还是来自样品内部某一深度范围的局部空位。为解决这一问题，Yoon等将多层电子叠层成像应用于NMC111正极，通过在重构过程中描述电子波在样品内部的逐层传播和多重散射，从一次二维扫描数据中恢复具有深度信息的原子结构[35]。图5f为各重构切片求和后的投影图像，其中Li、O和过渡金属原子柱可被同时分辨；蓝色箭头所示Li柱的相位强度明显低于周围完整占据的Li柱。沿绿色虚线提取的深度分布表明，该Li柱的异常并非贯穿整个样品，而是集中在约10 nm深度附近（图5g）。对应的单层重构结果显示，同一位置在6 nm深度处仍具有清晰的Li衬度，而在10 nm处出现明显的信号缺失，从而直接揭示了沿电子束方向局域分布的Li空位团簇（图5h）。

从四面体Li的二维定位到Li空位的深度分层，电子叠层成像显著扩展了原子分辨轻元素表征的维度。不过，叠层相位仍不能在所有条件下直接等同于原子种类或占有率。其定量结果依赖于样品厚度、晶体取向、电子剂量、探针相干性、重构模型和多重散射处理；对于多层重构，深度分辨率还受到会聚角、信噪比和正则化条件的制约。以当前实

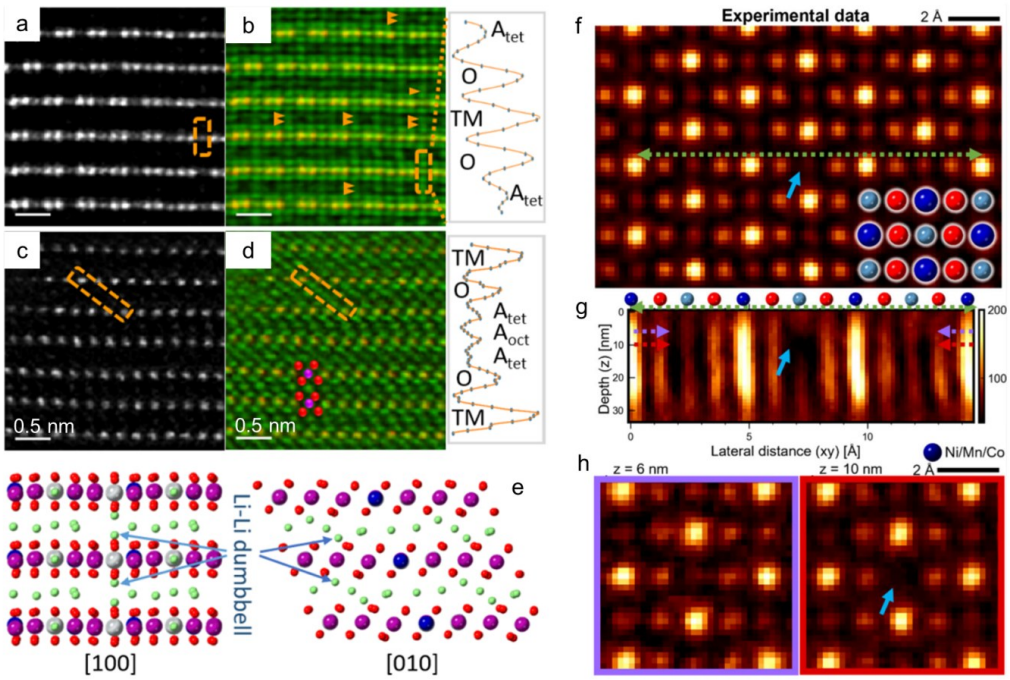


图5　电子叠层成像对Li迁移位点与三维空位的解析。(a-e) 富锂层状正极$Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$充电至高压平台起始状态的结构：(a,c) 分别沿混合晶带轴和[010]晶带轴获得的ADF图像；(b,d) 对应的叠层重构相位图及线强度分布；(e) 四面体Li-Li哑铃构型的结构模型[34]。(f-h) 沿[211]晶带轴获得的NMC111多层电子叠层重构结果：(f) 重构切片求和图像；(g) 沿绿色虚线所示原子柱提取的深度相位分布；(h) 6和10 nm深度处的重构切片[35]。

Figure 5　Electron ptychographic imaging of Li migration sites and three-dimensional vacancies. (a-e) Structure of $Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O_2$ charged to the beginning of the high-voltage plateau: (a, c) ADF images acquired along the mixed and [010] zone axes, respectively; (b, d) corresponding ptychographic phase images and intensity profiles; and (e) structural model of the tetrahedral Li-Li dumbbell configuration[34]. (f-h) Multislice electron ptychographic reconstruction of NMC111 viewed along the [211] zone axis: (f) sum of the reconstructed slices; (g) depth-dependent phase profile extracted along the atomic-column row marked by the green dashed line; and (h) reconstructed slices at depths of 6 and 10 nm[35].

验条件为例，Li空位通常需要在有限深度范围内形成一定规模的空位团簇，才能与噪声和束流损伤可靠区分。因此，将叠层重构与图像模拟、成分分析、理论计算及电化学结果结合，仍是实现Li占位和空位浓度可靠定量的必要途径。

3　方法局限性与定量化挑战

原子分辨图像中出现轻元素衬度，并不意味着其位置、占位率或浓度已经得到定量确定。不同成像方法的衬度形成机制、适用厚度范围和主要误差来源并不相同，实验图像通常同时受到样品结构、厚度、晶体取向、电子剂量、探针状态和数据处理模型等因素影响[36-37]。因此，轻元素定量表征需要首先明确各成像方法自身的局限，再评估厚度、倾转、多重散射和束流损伤所引入的不确定度[38]。

3.1　方法局限性

HAADF-STEM以高角散射信号形成近似原子序数衬度，对过渡金属骨架、层状堆垛、界面结构和阳离子混排具有较直观的识别能力。然而，其图像强度对原子序数具有较强依赖，在含Fe、Co、Ni和Mn等过渡金属的电池材料中，Li原子柱通常难以直接分辨，O、F等轻元素的弱散射信号也容易被邻近重元素原子柱掩盖[13,41]。因此，HAADF在轻元素研究中主要提供重元素结构参照，例如识别进入Li层的过渡金属、重元素骨架位移和伴随脱嵌过程发生的结构转变，并据此间接推断轻元素占位及扩散通道的变化。需要注意的是，HAADF强度也会受到样品厚度、电子通道效应、探测器角度、热振动和原子柱占位分布的影响，因而不能在缺少厚度标定和多片层模拟的情况下，将原子柱亮度简单换算为元素含量或占位率。

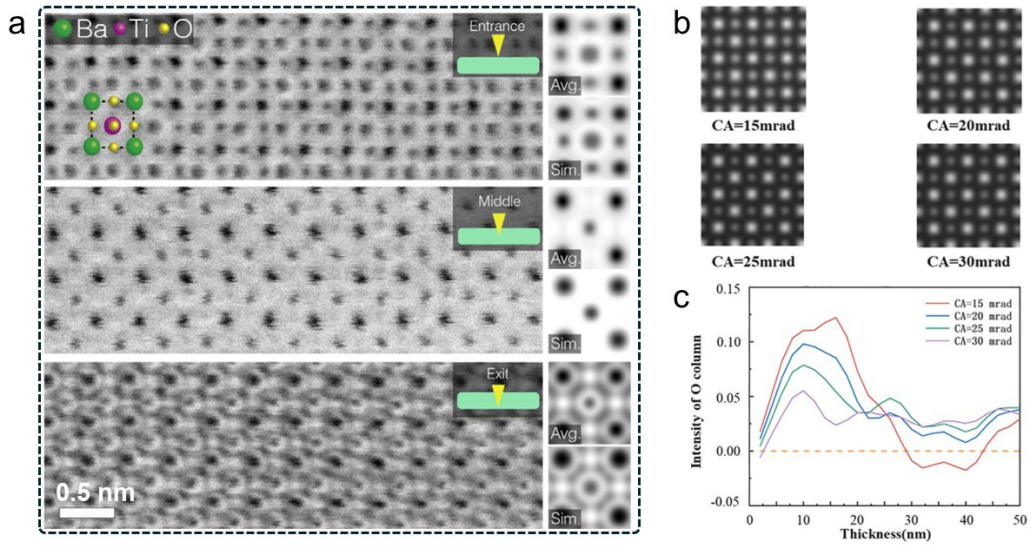


图6　ABF-STEM和iDPC-STEM成像中轻元素衬度的典型参数依赖。(a) $BaTiO_3$在探针分别聚焦于样品入口表面、中部和出口表面时的ABF-STEM图像、局部平均结果及相应模拟图像[39]。(b) 不同探针会聚半角（CA = 15、20、25和30 mrad）下的iDPC-STEM模拟图像；(c) 对应条件下O柱强度随样品厚度的变化[40]。

Figure 6　Typical parameter dependence of light-element contrast in ABF-STEM and iDPC-STEM imaging. (a) ABF-STEM images of $BaTiO_3$ obtained with the electron probe focused at the entrance surface, middle, and exit surface of the specimen, together with the corresponding locally averaged and simulated images. (b) Simulated iDPC-STEM images acquired using different probe convergence semi-angles (CA = 15, 20, 25 and 30 mrad). (c) Corresponding O-column intensity as a function of specimen thickness.

ABF-STEM能够同时显示轻、重元素原子柱，但其衬度来源于透射电子、低角衍射电子和电子通道效应之间的相干作用，对样品厚度和离焦较为敏感。图6a给出了$BaTiO_3$在探针分别聚焦于样品入口表面、中部和出口表面时的ABF-STEM图像及相应模拟结果[39]。随着聚焦深度改变，Ba、Ti和O原子柱的相对衬度发生显著变化，其中O柱衬度可能减弱、消失或发生反转，而重元素柱仍保持相对明显的衬度。这说明ABF图像中的弱暗点不能仅凭其空间位置直接解释为轻元素原子柱，某一原子柱衬度的降低也不能直接等同于空位增加或占位率下降。可靠判断需要在实测厚度、离焦、会聚角和探测器角度范围内进行多片层模拟，并比较不同结构模型能否同时解释轻、重元素柱的实验衬度。

iDPC-STEM提高了低角散射电子的利用效率，在薄样品条件下能够近似反映投影静电势，通常比HAADF更有利于显示Li和O等轻元素。然而，iDPC并不是与实验条件无关的线性定量成像方法。图6b展示了不同探针会聚半角下的iDPC-STEM模拟图像，图6c进一步给出了O原子柱强度随样品厚度的变化。模拟结果表明，会聚半角由15 mrad增加至30 mrad时，O原子柱的可见性和相对强度明显改变；随着厚度增加，O柱强度呈非单调变化，在部分会聚角和厚度组合下还可能接近零值或出现衬度反转[40]。因此，即使iDPC图像中轻元素柱具有较为直观的亮衬度，其强度也不能未经校准直接转化为轻元素数量或占位率。对于较厚晶体，电子通道效应和多重散射会使衍射图样的质心偏移偏离薄样品近似；此外，探测器响应不均匀、扫描漂移、积分边界条件以及缓变的厚度或污染衬度还可能形成低频背景。

电子叠层成像通过记录4D-STEM数据并计算恢复样品的振幅和相位，具有较高的电子利用效率，并可在重建过程中校正部分残余像差[22]。其局限不主要表现为固定探测器角度造成的信号损失，而表现为反演模型对实验数据和先验条件的依赖[23]。探针部分相干性、扫描位置误差、样品漂移、探测器动态范围和点扩散函数均可能降低重建精度；当样品较厚时，单层模型不能充分描述电子束在晶体中的传播和多重散射，需要采用多片层模型。与此同时，切片数量、切片间距、初始探针、正则化参数和迭代终止条件均可能影响重建结果。

因而，电子叠层图像虽然具有较高的轻元素衬度，但它本质上是模型约束下的计算重建结果，而非直接记录的实空间强度图像。定量应用时应比较单层与多层、单模与混合态探针模型，并通过不同初始条件和重建参数检验结果的稳定性[42-43]。

总体而言，HAADF的主要限制是轻元素散射信号弱且易被重元素掩盖；ABF的主要限制是衬度对厚度、离焦和晶体倾斜高度敏感；iDPC虽然提高了轻元素可见性，但其强度仍会随会聚角、厚度和多重散射发生非单调变化；电子叠层成像则受到数据质量、前向模型和重建参数的共同制约。图像中“能够看见”轻元素只是结构分析的起点，只有排除成像条件和模型选择引起的伪影后，才能进一步讨论原子位置、空位和占位率。

3.2 厚度、倾转与多重散射

轻元素原子柱的图像强度或相位不是只由元素种类决定，而是结构、厚度、取向、离焦、像差和探测几何共同作用的结果。尤其在ABF中，电子沿原子柱的通道效应和明场盘内相干干涉使Li/O衬度随厚度呈非单调变化。$LiFePO_4$在约30 nm、$Li_4Ti_5O_{12}$在30-60 nm模拟范围内均有直接观察Li原子柱的报道[29,41]。这些差异表明厚度窗口必须针对材料、晶带轴和仪器条件分别确定，不能从一种材料外推到另一种材料。

微小的样品倾转会改变会聚电子探针在晶体中的通道效应及其在不同原子柱之间的强度分配，从而产生衬度不对称和原子柱的表观位移。在25 nm厚$SrTiO_3$中，约6 mrad倾转可造成O柱相对Sr/TiO柱约11.9 pm的伪位移，超过约3.2 pm的扫描和漂移误差[14]。因而，涉及氧八面体畸变、Li偏心或键长变化的定量分析，应使用位置平均会聚束电子衍射（position-averaged convergent beam electron diffraction，PACBED）或会聚束电子衍射（convergent beam electron diffraction，CBED）检查取向，并通过PACBED匹配、电子能量损失谱厚度测量或其他独立方法确定局部厚度。图像模拟应覆盖实验可能存在的厚度、倾转、离焦、像差、源尺寸和探测器角度范围，而不应只选择与实验图像最相似的单组参数。只有当轻元素柱衬度、原子位移或占位差异在合理参数区间内保持稳定，并能够排除邻近替代结构模型时，才可将其解释为真实结构。

3.3 电子剂量与束流损伤

高荷电态层状正极、锂盐、锂金属、硫化物固态电解质和界面相对电子束尤为敏感。辐照可能引起脱锂、氧损失、过渡金属还原和迁移、表面岩盐化及非晶化，其表观结构与真实电化学退化相似。已有剂量序列实验给出的NMC临界累计剂量约为$6\times10^6\ e^-\ Å^{-2}$，而Li_2CO_3可低约四个数量级，说明临界剂量必须按材料和实验条件实测，不能沿用统一经验值[9]。

应在低倍或非目标区完成调焦和像差校正，使用束闸、快速多帧和非刚性配准，在满足目标统计精度的前提下停止曝光。每幅原子分辨图应记录加速电压、束流电流、驻留时间、像素尺寸、帧数、总扫描面积、累计剂量和剂量率。通过连续帧或不同剂量区域比较Li/O衬度、晶格间距和价态是否随剂量系统变化。对于无法建立无损剂量窗口的样品，应采用低温、惰性转移或剂量效率更高的iDPC/电子叠层成像，并明确结论仅适用于首帧或外推到零剂量的结果。

3.4 检测限误差量级与占位定量

定量检测限不是“图中能否看到暗点或亮点”，而是在给定厚度、剂量、模型和噪声条件下，目标结构与最接近替代模型能够被可靠区分的最小差异。对于占位率，应以多片层或多层前向模型把候选占位、厚度、倾转、像差和部分相干性映射到预期图像，再利用多个原子柱和多个区域进行参数拟合。误差应同时包含计数噪声、扫描畸变、厚度/倾转不确定度、探针与探测器校准误差和模型失配，而不应只报告拟合标准差。误差量级可用文献实例说明，但不应被视为通用指标：ABF中6 mrad倾转造成的11.9 pm伪位移已大于常见扫描/漂移误差[14]；混合态电子叠层成像在相同分辨率下曾实现相对常规STEM最高约50倍的剂量降低[22]；对NMC111的电子叠层研究报告了低至4个Li空位的检测灵敏度[35]。这些结果说明计算成像具有提高轻元素检测灵敏度的潜力，但其检测限仍取决于材料组成、投影方向、样品厚度、电子剂量、探测器性能和重建模型，不能脱离具体实验条件直接引用。具体技术与科学问题的对于关系如表2所示。

表2　技术与科学问题对于关系

Tale 2 Relationship between Technology and Scientific Problems

科学问题	首选方法	必要验证	不宜单独下结论的情形
过渡金属骨架、层滑移、阳离子混排	HAADF	结构模型、多片层模拟；必要时EELS/EDS	不能仅凭Li层变亮推断Li含量或氧损失
Li原子柱位置、有序化和相界面	ABF或iDPC，HAADF同步参照	厚度和倾转测量、模拟、剂量序列	弱点衬度未经参数扫描即归属为Li，或用单幅图定量占位率
氧亚晶格位移、O-O投影距离	ABF或iDPC	衍射/中子、EELS和DFT；三维几何校正	把二维投影距离直接写成真实键长
高荷电态或界面中的束敏结构	低剂量iDPC或电子叠层；必要时低温	零剂量外推、首帧比较、价态光谱	在未给剂量和损伤检查时把岩盐化视为本征结构
非常规Li位点或低占位缺陷	电子叠层成像	同步ADF、不同模型重建、DFT或中子/PDF	只展示单组重建参数，不报告探针、重叠率和不确定度
沿束方向的Li空位分布	多层电子叠层成像	厚度、切片间距、深度分辨率和模拟注入测试	把投影强度降低直接解释为某一深度的空位

4　结　论

本文从信号采集方式与成像机理出发，比较了HAADF、ABF、iDPC和电子叠层成像在锂离子电池材料轻元素表征中的适用范围。四种方法分别提供重元素骨架参照、轻元素明场盘内衬度、近似投影势相位衬度和基于4D-STEM的相位重建，因此应围绕具体科学问题组合使用，不能仅以“是否看见Li或O”判断方法优劣。

可靠定量的关键是把图像强度或相位与结构参数之间的非线性成像过程纳入误差分析：记录厚度、倾转、会聚/收集角、离焦、像差与电子剂量，以多片层模拟或多层重建进行前向验证，用剂量序列排除束流损伤，并报告检测限、置信区间和跨区域统计。低剂量像素化探测、低温/原位方法和多层电子叠层重构将推动轻元素成像由二维定性识别走向三维占位与迁移的可验证定量，但结果仍需与HAADF、光谱、衍射、核磁/中子和计算相互印证。

参 考 文 献

[1] Manthiram, A. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology[J]. *ACS Central Science*,2017, 3(10): 1063-1069.

[2] Lu, J., Wu, T. & Amine, K. State-of-the-art characterization techniques for advanced lithium-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17011.

[3] Qian, D., Ma, C., More, K. L., Meng, Y. S. & Chi, M. Advanced analytical electron microscopy for lithium-ion batteries[J]. *NPG Asia Materials*,2015, 7(6): e193-e193.

[4] Manthiram, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry[J]. *Nature Communications*,2020, 11: 1550.

[5] Gent, W. E., Lim, K., Liang, Y. *et al.* Coupling between oxygen redox and cation migration explains unusual electrochemistry in lithium-rich layered oxides[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 2091.

[6] Li, Y., Li, Y., Pei, A. *et al.* Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo–electron microscopy [J]. *Science*,2017, 358: 506-510.

[7] Shao-Horn, Y., Croguennec, L., Delmas, C., Nelson, E. C. & O'Keefe, M. A. Atomic resolution of lithium ions in LiCoO2[J]. *Nature Materials*,2003, 2(7): 464-467.

[8] Krivanek, O. L., Chisholm, M. F., Nicolosi, V. *et al.* Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy[J]. *Nature*,2010, 464(7288): 571-574.

[9] Lin, F., Markus, I. M., Doeff, M. M. & Xin, H. L. Chemical and structural stability of lithium-ion battery electrode materials under electron beam[J]. *Scientific Reports*,2014, 4: 5694.

[10] PENNYCOOK, S. J. Z-Contrast STEM for Materials Science[J]. *Ultramicroscopy* 1989, 30: 58-69.

[11] Yucelen, E., Lazic, I. & Bosch, E. G. T. Phase contrast scanning transmission electron microscopy imaging of light and heavy atoms at the limit of contrast and resolution[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 2676.

[12] Okunishi, E., Ishikawa, I., Sawada, H. *et al.* Visualization of Light Elements at Ultrahigh Resolution by STEM Annular Bright Field Microscopy[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2009, 15(S2): 164-165.

[13] Findlay, S. D., Shibata, N., Sawada, H. *et al.* Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy[J]. *Ultramicroscopy*,2010, 110(7): 903-923.

[14] Gao, P., Kumamoto, A., Ishikawa, R. *et al.* Picometer-scale atom position analysis in annular bright-field STEM imaging[J]. *Ultramicroscopy*,2018, 184: 177-187.

[15] Lazic, I., Bosch, E. G. T. & Lazar, S. Phase contrast STEM for thin samples: Integrated differential phase contrast[J]. *Ultramicroscopy*,2016, 160: 265-280.

[16] Ophus, C. Four-Dimensional Scanning Transmission Electron Microscopy (4D-STEM): From Scanning Nanodiffraction to Ptychography and Beyond[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2019, 25(3): 563-582.

[17] Lozano, J. G., Martinez, G. T., Jin, L., Nellist, P. D. & Bruce, P. G.

Low-Dose Aberration-Free Imaging of Li-Rich Cathode Materials at Various States of Charge Using Electron Ptychography[J]. *Nano Letters*,2018, 18(11): 6850-6855.

[18] Gao, S., Wang, P., Zhang, F. *et al.* Electron ptychographic microscopy for three-dimensional imaging[J]. *Nature Communications*,2017, 8: 163.

[19] Chen, h., Jiang, Y., Shao, Y. -T. *et al.* Electron ptychography achieves atomic-resolution limits set by lattice vibrations[J]. *Science*,2021, 372: 826-831.

[20] Lebeau, J. M. & Stemmer, S. Experimental quantification of annular dark-field images in scanning transmission electron microscopy[J]. *Ultramicroscopy*,2008, 108(12): 1653-1658.

[21] Brown, H. G., Shibata, N., Sasaki, H. *et al.* Measuring nanometre-scale electric fields in scanning transmission electron microscopy using segmented detectors[J]. *Ultramicroscopy*, 2017, 182: 169-178.

[22] Chen, Z., Odstrcil, M., Jiang, Y. *et al.* Mixed-state electron ptychography enables sub-angstrom resolution imaging with picometer precision at low dose[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2994.

[23] Maiden, A. M., Humphry, M. J., Sarahan, M. C., Kraus, B. & Rodenburg, J. M. An annealing algorithm to correct positioning errors in ptychography[J]. *Ultramicroscopy*,2012, 120: 64-72.

[24] Chung, S. Y., Choi, S. Y., Yamamoto, T. & Ikuhara, Y. Atomic-scale visualization of antisite defects in LiFePO4[J]. *Physical Review Letters*,2008, 100(12): 125502.

[25] Lu, X., Sun, Y., Jian, Z. *et al.* New insight into the atomic structure of electrochemically delithiated O3-Li((1)-x)CoO(2) (0 < = x <= 0.5) nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(12): 6192-6197.

[26] Lin, F., Markus, I. M., Nordlund, D. *et al.* Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3529.

[27] Gu, M., Belharouak, I., Zheng, J. *et al.* Formation of the Spinel Phase in the Layered Composite Cathode Used in Li-Ion Batteries[J]. *ACS Nano*,2013, 7: 760-767.

[28] Gu, L., Zhu, C., Li, H. *et al.* Direct observation of lithium staging in partially delithiated LiFePO4 at atomic resolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2011, 133(13): 4661-4663.

[29] Sun, Y., Zhao, L., Pan, H. *et al.* Direct atomic-scale confirmation of three-phase storage mechanism in Li4Ti5O12 anodes for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*,2013, 4: 1870.

[30] McCalla, E., Abakumov, A. M., Saubanère, M. *et al.* Visualization of O-O peroxo-like dimers in high-capacity layered oxides for Li-ion batteries[J]. *Science*,2015, 350: 1516-1521.

[31] Zhu, F., Islam, M. S., Zhou, L. *et al.* Single-atom-layer traps in a solid electrolyte for lithium batteries[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1828.

[32] Thersleff, T., Biendicho, J. J., Prakasha, K. R. *et al.* Exploring the Nanoscale Origin of Performance Enhancement in Li1.1Ni0.35Mn 0.55O2 Batteries Due to Chemical Doping[J]. *Advanced Energy Materials*,2023, 13(16): 2203889.

[33] Šimić, N., Jodlbauer, A., Oberaigner, M. *et al.* Phase Transitions and Ion Transport in Lithium Iron Phosphate by Atomic - Scale Analysis to Elucidate Insertion and Extraction Processes in Li-Ion Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*,2024, 14(34): 2304381.

[34] Song, W., Perez-Osorio, M. A., Chen, J. *et al.* Visualization of Tetrahedral Li in the Alkali Layers of Li-Rich Layered Metal Oxides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(34): 23814-23824.

[35] Yoon, D., Kp, H., Richard, E. *et al.* Atomic-Scale Imaging of Lithium Vacancies in a Battery Cathode by Multislice Electron Ptychography[J]. *Nano Letters*,2026, 26(23): 7535-7542.

[36] De Backer, A., van den Bos, K. H. W., Van den Broek, W., Sijbers, J. & Van Aert, S. StatSTEM: An efficient approach for accurate and precise model-based quantification of atomic resolution electron microscopy images[J]. *Ultramicroscopy*, 2016, 171: 104-116.

[37] Jones, L., Yang, H., Pennycook, T. J. *et al.* Smart Align—a new tool for robust non-rigid registration of scanning microscope data [J]. *Advanced Structural and Chemical Imaging*,2015, 1(8): 1-16.

[38] Yang, H., Rutte, R. N., Jones, L. *et al.* Simultaneous atomic-resolution electron ptychography and Z-contrast imaging of light and heavy elements in complex nanostructures[J]. *Nature Communications*,2016, 7: 12532.

[39] Seki, T., Takanashi, N. & Abe, E. Integrated contrast-transfer-function for aberration-corrected phase-contrast STEM[J]. *Ultramicroscopy*,2018, 194: 193-198.

[40] Liang, Z., Song, D. & Ge, B. Optimizing experimental parameters of integrated differential phase contrast (iDPC) for atomic resolution imaging[J]. *Ultramicroscopy*,2023, 246: 113686.

[41] He, X., Gu, L., Zhu, C. *et al.* Direct Imaging of Lithium Ions Using Aberration-Corrected Annular-Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy and Associated Contrast Mechanisms[J]. *Materials Express*,2011, 1(1): 43-50.

[42] Pelz, P. M., Griffin, S. M., Stonemeyer, S. *et al.* Solving complex nanostructures with ptychographic atomic electron tomography [J]. *Nature Communications*,2023, 14: 7906.

[43] Romanov, A., Cho, M. G., Scott, M. C. & Pelz, P. Multi-slice electron ptychographic tomography for three-dimensional phase-contrast microscopy beyond the depth of focus limits[J]. *Journal of Physics: Materials*,2025, 8(1): 015005.