

2013-12-28

## Application of Synchrotron Radiation Based Electrochemical In-Situ Techniques to Study of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries

Zheng-liang GONG

Wei ZHANG

Dong-ping LV

Xiao-gang HAO

Wen WEN

Zheng JIANG

Yong YANG

*School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China; State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces; Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China.; yyang@xmu.edu.cn*

---

### Recommended Citation

Zheng-liang GONG, Wei ZHANG, Dong-ping LV, Xiao-gang HAO, Wen WEN, Zheng JIANG, Yong YANG. Application of Synchrotron Radiation Based Electrochemical In-Situ Techniques to Study of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(6): 512-522.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130361

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss6/3>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130361

文章编号:1006-3471(2013)06-0512-11

# 电化学原位同步辐射技术在锂离子电池电极材料研究中的应用

龚正良<sup>1</sup>, 张 炜<sup>2</sup>, 吕东平<sup>2</sup>, 郝晓罡<sup>2</sup>, 文 闻<sup>3</sup>, 姜 政<sup>3</sup>, 杨 勇<sup>1,2\*</sup>

(1. 厦门大学能源研究院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204)

**摘要:** 同步辐射光源及其相关的谱学技术因其亮度高、单色性好及能量可调等突出特点, 为锂离子电池材料组成-结构-性能关系的解析, 尤其是其充放电循环过程的电化学反应机理、电极老化及失效的原位、实时动态研究提供了强有力的分析手段. 本文主要结合作者课题组的研究工作, 综述同步辐射的电化学原位技术在锂离子电池及其相关材料研究的应用. 重点总结、分析及评述了电化学原位 XRD 及 XAFS 等技术在电池充放电循环过程中结构演化、离子荷电态及反应动力学过程等研究中的应用.

**关键词:** 同步辐射; 电化学原位方法; 锂离子电池; X-射线衍射; X 射线吸收精细谱

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

锂离子电池电极材料的性能主要取决于其组成及结构. 系统研究材料的组成-结构-性能间构效关系, 尤其充放电过程材料的结构演化、离子及电子输运及电荷转移, 对深入了解电极材料的储锂机理、优化材料组成与结构以提高其性能及指导高性能新材料开发与应用均有十分重要意义. 近年, 同步辐射技术在锂离子电池电极材料的结构及机理研究得到广泛应用并解决了很多关键问题<sup>[1-5]</sup>. 与常规 X 射线源相比, 同步辐射光源有强度高、波长连续可调、单色性好、有偏振性和分辨率高等独特优点. 目前, 锂离子电池研究广泛应用的技术有同步辐射高分辨 X 射线衍射(XRD)与 X 射线吸收精细谱(XAFS)及其电化学原位技术. 同时, 一些新同步辐射技术, 尤其时间分辨和空间分辨技术也正在发展之中. 同步辐射光源强度高, 可获得高信噪比的高质量衍射谱图, 其精修还可获得材料结构的详细信息. 同步辐射 XAFS 技术可调节 X 射线能量, 分别研究电极材料各种元素的原子周围化学环境, 获取电极材料中组成元素的氧化态、局域结构、近邻配位原子等重要信息. 此外, 同步辐射技术还可实现锂离子电池充放电过程的原位研究, 获得电池充

放电过程电极材料的结构演化、过渡金属离子氧化态以及局域结构变化等信息, 精确揭示电池反应机理.

本文将主要结合作者课题组的研究工作, 综述国内外近年电化学原位同步辐射技术在电池材料研究的进展, 侧重介绍上海同步辐射光源所开展的电化学原位同步辐射技术及其在锂离子电池研究的应用实例.

## 1 电化学原位电池的设计

原位电池的设计对电化学原位研究有着重要意义, 是影响实验数据质量的关键因素之一. 原位谱学电化学实验电池除须确保具备常规的电化学性能外, 还应尽可能减少电池其它组分(包括窗口材料) 等对 X-射线的吸收. 目前报道的多种用于锂离子电池电化学原位 XRD 及 XAFS 研究的原位电池结构设计, 主要包括软包装、扣式与组装式电池, 均可测得较好的实验数据<sup>[2, 6-12]</sup>. 原位电池设计的窗口材料主要有 X-射线可穿透的金属铍、聚酰亚胺 Kapton 薄膜及 Mylar 薄膜等. 最简单的原位电池即以扣式电池为基础在不锈钢外壳开孔, 用 Kapton 膜密封安装, 而电池的密封性至关重要. 此外, 因同步辐射 X-射线对高分子聚合物膜有较强

收稿日期: 2013-06-21, 修订日期: 2013-08-09 \* 通讯作者, Tel: (86-592)2185753, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

国家重点基础研究发展计划“973”项目(No. 2011CB935903, No. 2007CB209702)和国家自然科学基金项目(No. 21233004, No. 21021002)及上海同步辐射光源(SSRF)光源开放课题资助

的穿透能力,软包装 "Coffee Bag" 电池也可直接用于同步辐射原位测试. 美国 Brookhaven 国家实验室 McBreen 课题组<sup>[7]</sup>设计了一款 Mylar 膜(250  $\mu\text{m}$ )作为窗口材料,两片开孔的铝片为电池容器的原位电池. 分别以铝和铜为正极和负极极流体,正负极间植入橡胶 O 圈隔绝封装电池(图 1). 最近,美国阿贡国家实验室 Borkiewicz 等<sup>[13]</sup>改进原位电池组件及结构,设计了一款多用途的 X-射线原位电池. 这一原位电池在多条同步辐射线站上进行广泛范围的同步辐射电化学原位 X-射线散射及光谱测试,取得了良好的实验效果.

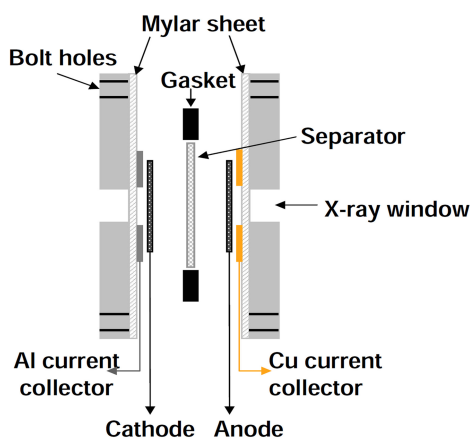


图 1 电化学原位同步辐射谱学电池<sup>[7]</sup>

Fig. 1 The synchrotron-based *in situ* spectroelectrochemical cell<sup>[7]</sup>

## 2 电化学原位同步辐射 X-射线衍射技术(XRD)

利用电化学原位同步辐射 XRD,深入研究层状氧化物  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$  等)正极材料过充电过程的结构演变过程及表面包覆材料在宽电位范围(2.5 ~ 4.8 V)充放电循环的稳定性机理<sup>[14-21]</sup>. 研究表明, $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  过充过程发生一系列相变过程,并观察到多个新相结构,如六方相(H1, H2a, H2, O1a 及 O1)及单斜相(M1 和 M2)等. Amatucci 等<sup>[14]</sup>报道了  $\text{LiCoO}_2$  充电到 5 V 以上形成 O1 结构相. Yang 等观察到,在  $x = 0 \sim 0.5$  范围, H1 和 H2 两相之外的一个新中间相 H2a; 在近乎  $x = 0.5$ , 有单斜相 M1 形成; 同时,确认终点相  $\text{CoO}_2$  属  $\text{CdI}_2$  型六方相结构<sup>[16]</sup>. Liao 等<sup>[20]</sup>研究表明,与  $\text{LiCoO}_2$  及  $\text{LiNiO}_2$  不同, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$  在整个充放电过程均无 H<sub>2</sub> 相形成,其脱锂过程以单相反应为主导. 首周期充电后,材料体积变化仅为 4%,与  $\text{LiCoO}_2$ 、

$\text{LiNiO}_2$  及  $\text{LiMnO}_2$  相比,其体积变化甚少,因而, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$  的结构更稳定. Yoon 等<sup>[21]</sup>研究  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  首周期充电过程的结构变化,两者均在充电初期就发生 H1 → H2 的相转变,充电结束(5.2 V)时,形成 H3 相. 而与  $\text{LiNiO}_2$  相比,这些材料的 H3 相变过程明显被抑制,这可能是他们与  $\text{LiNiO}_2$  相比在过充电情况下具有更高热稳定性的重要原因. Yoon 等<sup>[23]</sup>利用时间分辨原位 XRD 研究了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  混合电极材料充放电过程动力学与结构行为. 结果显示,高倍率(高功率模式)放电过程该混合材料的层状结构组分利用率较低,而尖晶石结构组分性能可完全发挥,其容量的衰减可能是由层状结构组分的利用率较低所导致.

Yang 等<sup>[24-26]</sup>研究了表面包覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{ZrO}_2$  及原始  $\text{LiCoO}_2$  材料在较宽电压范围(2.5 ~ 4.8 V)多周期循环过程的结构变化, $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{ZrO}_2$  包覆  $\text{LiCoO}_2$  材料有着相似的结构变化特性. 其循环性能较好,这与其晶胞参数“c”保持着较大变化范围有密切关系.“c”轴变化范围标示着充放电循环过程相转变反应在  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{CoO}_2$  两个终端间的进展程度. 高电位循环过程  $\text{LiCoO}_2$  循环容量衰减与极化加大密切相关. 表面包覆层保护着  $\text{LiCoO}_2$  颗粒表面,提高  $\text{LiCoO}_2$  材料循环稳定性,减少了高电位下电解液的分解,而不是抑制循环过程中的结构变化. 富锂层状正极材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  需充电到高电位(> 4.6 V)才能实现其电化学活化,发挥其高容量特性. 该材料首周期充放电过程非常复杂,据原位 XRD 及电化学研究, Lu 等<sup>[27]</sup>推断  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$  材料( $x < 1/2$ )在 ~ 4.5 V 的不可逆平台来自结构晶格氧的不可逆损失.

通过电化学原位同步辐射 XRD,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在 4 V 左右平台的结构演变过程<sup>[28-29]</sup>、3.3 V 及 4.5 V 充放电台阶的起因<sup>[30]</sup>、循环容量衰退机理<sup>[31]</sup>以及不同离子取代的电化学性能<sup>[6, 32-34]</sup>等已开展深入研究. Mukerjee 等<sup>[28]</sup>研究表明,不同批次  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  充放电过程显示出不同的结构演变,这一明显差异对材料的稳定性和循环寿命等有着重要影响. Tarascon 等<sup>[6]</sup>研究表明, F 取代  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的  $\text{LiMn}_2(\text{O}_{3.74}\text{F}_{0.26})$  每分子式脱出 0.17 个锂即由原两相转变为单一立方相. 据嵌脱锂量, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  在 4 V 附近充放电平台  $\text{Li}^+$  嵌脱反应分为 3 个阶段:  $0.59 \leq x \leq 0.83$  的单相反应阶段,  $0.23 \leq x \leq 0.59$  在 4.122 V 平衡电位的

两相反应阶段, 及  $0.18 \leq x \leq 0.23$  较窄范围单相反应阶段. F 取代  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在 4 V 附近平台的电化学反应的主要特征与计量比  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  极相似. 电化学原位 XRD 结合 TEM 研究表明,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在 4 V 以外呈现的 3.3 及 4.5 V 充放电台阶即由锰离子从 16d 至 16c 位的可逆迁移引起材料由尖晶石向双层六方相的转变<sup>[30]</sup>. Chung 等<sup>[31]</sup>研究表明,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  循环初期的结构演变过程与充放电曲线相吻合. 充电过程, 材料主相结构从立方相 I 转变至立方相 II 最后至于立方相 III, 两个两相共存区域对应于充电曲线上两个平台; 放电过程即发生相反的转变过程. 然而, 随周期循环其容量衰退的增加, 相转变过程与充放电曲线出现明显偏离, 相转变过程滞后于充放电曲线, 充放电结束产生未完全转变的剩余相, 随容量衰退增加剩余相积累越严重. Ni、Cu、Fe 等部分取代 Mn 的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料电化学特性和循环性能有着显著的影响. Mukerjee 等<sup>[32]</sup>研究显示,  $\text{LiCu}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  在 4 ~ 5 V 范围循环具有单相固溶体反应特性, 而  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  显示出三相共存. Bhaskar 等研究表明,  $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (M = Fe, Co)<sup>[36]</sup> 两材料充放电反应过程均为单相固溶体机理,  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  放电过程 (锂含量  $0.09 \leq x \leq 0.53$ ) 范围存在着一个两相共存区域, 该两相共存区域可能因锂离子嵌入过程动力学较慢所致.

Shin 等<sup>[37]</sup>利用同步辐射原位 XRD 研究了  $\text{LiFePO}_4$  充放电过程中的非对称相变.  $\text{LiFePO}_4$  (Triphylite, 磷酸铁锂相) 和  $\text{FePO}_4$  (Heterosite, 磷酸铁相) 间的相转变有不同的反应速率, 与充电过程从磷酸铁锂相至磷酸铁相间的相转变相比, 放电过程从磷酸铁锂相至磷酸铁相间的相转变更缓慢. 而 Cr 掺杂可促进放电过程从磷酸铁相至磷酸铁锂相间的相转变, 从而改善  $\text{LiFePO}_4$  的倍率性能<sup>[38]</sup>. 原始材料  $\text{LiFePO}_4$  及其碳包覆材料在不同倍率及温度下充放电的原位 XRD 研究证明碳包覆是提高  $\text{LiFePO}_4$  不同温度 (尤其低温下) 电化学性能的有效方法<sup>[39]</sup>. 此外, 未包覆  $\text{LiFePO}_4$  高倍率或极低温度 ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) 充放电, 锂在  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  的分布更不均匀, 同时从磷酸铁锂相至磷酸铁相的局部相变发生于较浅度充电. Nam 等<sup>[40]</sup>观察到  $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$  充电过程中间相 (相 2) 的形成及相 2 和相 3 的固溶反应区域, 材料的相变过程取决于锂离子的扩散和材料主体框架结构的调整, 其滞后于电化学反应过程.

Bramnik 等<sup>[41-42]</sup>研究表明,  $\text{LiCoPO}_4$  充放电曲

线的两个充放电平台对应着两个两相反应. 同步辐射原位 XRD 揭示电化学反应过程阶梯式出现两个新橄榄石相, 即  $\text{LiCoPO}_4$  先转变为  $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$  相, 充电结束再转变为  $\text{CoPO}_4$  相; 放电过程, 发生相反的锂离子嵌入过程. 完全脱锂相  $\text{CoPO}_4$  在空气中不稳定, 可变为非晶态, 因此只有在原位状态才能检测. 研究还表明,  $\text{LiCo}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{PO}_4$  (M = Mn, Fe, Ni)<sup>[43]</sup> 三种样品电化学反应过程中均显示出橄榄石磷酸盐材料的两相反应特征, 两个两相反应区域分别对应于  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  和  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  氧化还原对, 且两个两相反应区域之间存在着明显的固溶相区域.

作者课题组在合成优异电化学性能  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$  材料基础上, 利用电化学原位 XRD 结合固体核磁共振技术研究了其充放电过程结构演变<sup>[44]</sup>. 该材料在整个充放电过程遵循着固溶体嵌入-脱出反应机理, 因而材料具有良好的结构稳定性和可逆性. 充放电过程材料晶胞体积变化率仅为 1.89%, 其较小的体积变化可减少锂离子嵌入-脱出过程的应力, 提高材料结构稳定性 (图 2). 固体核磁共振研究还

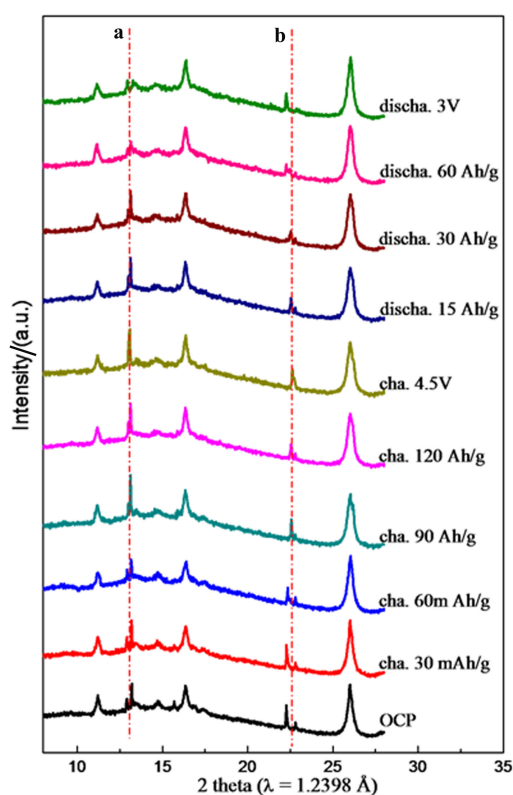


图 2  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  首周期充放电的同步辐射原位 XRD 谱图<sup>[44]</sup>

Fig. 2 *In-situ* XRD patterns of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  during the first charge-discharge cycle<sup>[44]</sup>

表明,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  与电解液接触后即与电解液的  $\text{Li}^+$  发生部分  $\text{Li}^+-\text{Na}^+$  交换形成  $\text{Li}_x\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . 首周期充电与  $\text{Na}^+$  交换进入晶格的  $\text{Li}^+$ , 随充电过程被全部脱出, 也伴随有部分  $\text{Na}^+$  从晶格中脱出; 随之放电过程  $\text{Li}^+$  和  $\text{Na}^+$  发生共嵌入反应, 而回嵌的  $\text{Li}^+$  量高于  $\text{Na}^+$  量. 周期循环数增加,  $\text{Li}_x\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  晶格中锂含量逐增, 而钠含量即递减.

正硅酸盐 ( $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$  等) 材料每分子允许 2 个  $\text{Li}^+$  可逆嵌脱, 因而具有较高理论比容量. 除  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  外, 其它正硅酸盐材料的电化学性能均不理想, 存在着严重的循环性能衰退, 锂离子脱嵌过程其结构严重恶化. 作者课题组<sup>[45-46]</sup> 制得高比容量的  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  纳米复合材料, 实现超出 1 个  $\text{Li}^+$  的可逆脱嵌(对应于  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  氧化还原对的部分利用). 在室温及小电流密度 ( $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 下,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  放电容量高达  $220 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 对应每分子 1.3 个电子交换, 且具有良好的循环稳定性. 原位 XRD 结果表明, 在 OCP  $\sim 4.8 \text{ V}$  的充电区间内发生两次两相转化过程: OCP  $\sim 4 \text{ V}$  发生两相反应, 与  $3.2 \text{ V}$  左右的充电平台相对应,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的对称性由  $P2_1/n$  转变为  $P2_1/c$ ;  $4 \sim 4.8 \text{ V}$  发生第二次两相转化, 与  $4.5 \text{ V}$  左右的电位平台相对应. 放电过程, 材料结构没有明显变化(图 3).

Novák 等<sup>[8]</sup> 用电化学原位同步辐射 XRD 研究了在  $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$  (1:1, by mass) 电解液中碳负极的嵌脱锂行为, 并观察到已脱溶剂化锂离子的嵌入过程; 而在 PC 基电解液, 只有不可逆的石墨层剥离, 无锂离子嵌入. Misra 等<sup>[47]</sup> 利用原位 XRD 研究了不同晶态硅纳米线 ( $\text{SiNW}$ ) 不同倍率周期循环的嵌脱锂机理, 在低电位下观察到介稳相  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  相的存在. 与无介稳相的  $\text{SiNW}$  相比, 介稳相  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  相可导致材料循环性能退化, 且介稳相  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  相的生成与  $\text{SiNW}$  的生长温度有关.

### 3 电化学原位同步辐射 X-射线吸收精细结构谱 (XAFS)

XAFS 技术可通过连续调节 X-射线的能量, 准确测量材料元素吸收边前到边后一定能量范围内 X-射线吸收 (如吸收系数) 与光子能量的关系. XAFS 的主要优点首先是有元素选择性, 可研究复合材料特定组成元素的化学环境; 其次对低浓度样品检测灵敏度高; 再者可探测原子周围短程有序结构, 因而可以用于无定形及纳米结构材料的结

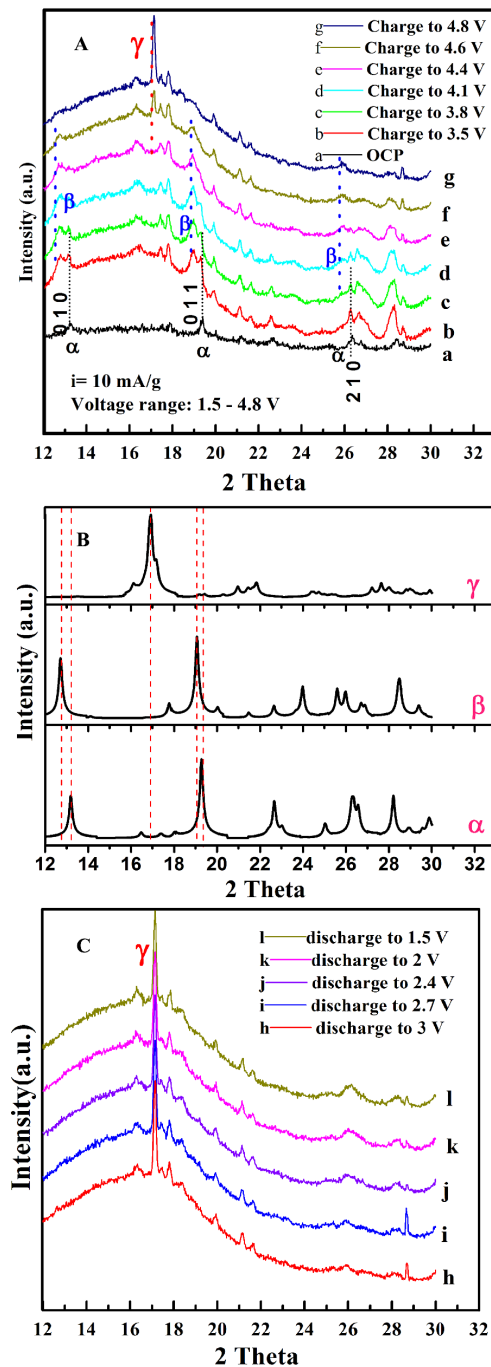


图 3 不同充电状态  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的原位 XRD 谱图(A); 原始  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、充电态  $\text{LiFeSiO}_4$  及  $\text{Li}_{0.5}\text{FeSiO}_4$  的计算谱 (B);  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  放电到不同状态的原位 XRD 谱图(C)<sup>[45]</sup>

Fig. 3 *In situ* XRD patterns of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  electrode at different preset voltages during charging process (traces a ~ g) (A); computational XRD patterns of pristine  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , charged  $\text{LiFeSiO}_4$ , and  $\text{Li}_{0.5}\text{FeSiO}_4$  (B); and *in situ* XRD patterns of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  electrode at different preset voltages during discharging process (traces h and i) (C)<sup>[45]</sup>

构.

XAFS 包括相互补充的两个部分: 吸收边前 -20 eV 到 50 eV 的一段称为近边结构 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES), 其为连续的强振荡包含着一些分离的吸收峰、肩峰及吸收主峰, 从 XANES 可得吸收元素的氧化状态及其电子结构等信息; 对扩展边结构 (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS), 能量范围从吸收边后 50 eV 到 1000 eV, 其连续缓慢的弱振荡, 可得吸收原子邻近配位原子的间距、数量和类型等信息. 电化学原位同步辐射 XAFS 已广泛应用于研究锂离子电池电极材料充放电过程电荷补偿机制、电子结构与局域结构演变.

Balasubramanian 等<sup>[7]</sup>利用原位 XAFS 研究  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  充放电过程电荷补偿机制. Co 和 Ni 的 K 边 XANES 显示充放电过程电荷补偿全部发生于 Ni 上, Co 氧化态不发生变化; Co 的 EXAFS 即显示 Co 随机分布于  $\text{NiO}_2$  层. 与  $\text{LiCoO}_2$  相比,  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  有更高能量密度和热稳定性. 原位 XAFS 还表明, 充放电过程过渡金属位置的电荷补偿主要发生在  $\text{Ni}^{2+}$  上, 而锰和钴离子氧化态基本维持于  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  不变<sup>[48-50]</sup>. EXAFS 显示, 充电过程第一配位壳层 Ni—O 键平均键长显著降低, 而 Co—O 和 Mn—O 键长变化很小. M—O 键长变化同样证明充放电过程电荷补偿主要发生于 Ni 位. 此外, 过渡金属离子的氧化及“a”轴的收缩, 第二配位壳层的 M—M 距离减少. 过渡金属 L 边非原位 XAFS 显示, 脱锂过程表面镍离子被氧化为  $\text{Ni}^{3+}$ , 而体相镍离子进一步氧化为  $\text{Ni}^{4+}$ . 此外, O K 边 XAFS 显示, 充电过程部分电荷补偿发生于 O 位. 与  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  体系相比, Yoon 等<sup>[48]</sup>将  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  氧化还原过程 O 的活性参与归因于该体系 Co 的存在. Ito 等<sup>[51]</sup>报道  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$  的原位 XAFS 研究, 显示富锂正极材料的高比容量与晶格氧参与的可逆充放电过程有关.

Mukerjee 等<sup>[34-35]</sup>利用原位 XAFS 研究了 Ni、Cu 及 Zn 等取代的  $\text{LiMn}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_4$  ( $0.59 \leq x \leq 0.83$ ) 5 V 尖晶石材料不同充放电平台对应的氧化还原过程. 结果表明,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  充电过程其比容量主要源于 Ni 氧化态变化 (+2 → +4 价), Mn 氧化态基本维持于 +4 价.  $\text{LiZn}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_4$  4 V 附近平台仍对应于  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  氧化还原对, 而 5 V 区域 Mn 和

Zn 的氧化态均未变化. Mn K-edge EXAFS 表明, 在 5 V 平台  $\text{O}^{2-}$  部分氧化为  $\text{O}^{\cdot}$ , 部分不稳定的  $\text{O}^{\cdot}$  在 5 V 阴极过程被还原为  $\text{O}^{2-}$ .

Fe K 边原位 XAFS 提供了  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  之间相变过程的重要信息<sup>[2, 40, 52-56]</sup>. 仔细分析 Fe K 边 XAFS, 充放电过程  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  始终处于  $\text{FeO}_6$  八面体位,  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  锂离子嵌脱的结构重排甚小, 故  $\text{LiFePO}_4$  具有优异的稳定性. Fe K 边 1s → 3d 边前特征峰确证  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  均为高自旋构型. 据  $\text{LiFePO}_4$  两相反应特征, 通过两个终端  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  谱图的线性组合可得充放电过程任意状态的 XANES 谱图, 其结果与电化学数据很好地吻合<sup>[54]</sup>. 多元过渡金属橄榄石磷酸盐,  $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$  在约 3.6、4.2 和 4.7 V 平台分别对应于  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  以及  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  氧化还原对, 4.9 V 以上的充电容量可能源于电解液的分解反应, 并非  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  氧化还原对<sup>[40]</sup>. 在 0.2C 倍率下, 因较低的电导率和严重的 Jahn-Teller 效应, Mn 取代的  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  不能充分发挥  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  氧化还原对的活性<sup>[53]</sup>.

Wang 等<sup>[55]</sup>结合原位 XRD 和 XAFS 技术, 系统研究了  $\text{LiFePO}_4$  纳米材料 (~ 600 nm) 充放电过程电子及晶体结构变化及其与充放电曲线的关系. 0.1C 首周期充电过程  $x = 0.3$  ( $\text{Li}_{0.3}\text{FePO}_4$ ) 时才观察到  $\text{FePO}_4$  相, 明显滞后于充电平台初始位置; 而 Fe 的平均氧化态显示  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  氧化过程与充电曲线基本同步. 最近, Yang 等<sup>[57]</sup>发展了时间分辨原位 XAFS 技术, 并研究  $\text{LiFePO}_4$  快速化学及电化学脱锂过程的反应机理及动力学, 1C、10C 及 30C 样品脱锂过程均按两相反应机理进行, 脱锂过程的表现  $\text{Li}^+$  扩散系数约  $1.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  数量级.

快速 XAFS 技术的发展将为锂离子嵌脱过程的高时间分辨率的动态研究提供新途径, 尤其设计适宜于 3 条 XAFS 光束线站的原位电池. Ouvrard 等<sup>[56]</sup>研究了  $\text{LiFePO}_4$  活性复合电极电化学反应过程的异质性, 直接观测了充放电过程电极的不均匀性, 与电极平均充电状态相比, 部分电极存在明显滞后, 而另外部分的电极反应状态则超前; 并通过控制活性材料电子供给速率的两个参数 (压力和充放电倍率), 提出了连接颗粒间离子和电子传输网络质量异质性关键参数的假设.

Dominko 等<sup>[58]</sup>采用原位 XAFS 观测到  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  充放电过程 Mn 离子周围局域化学环境的不可逆

变化, 对应于充放电循环容量的快速衰退. 作者课题组<sup>[45, 59]</sup>利用原位 XAFS 结合 Mössbauer 谱研究了  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  及  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$  充放电过程电荷补偿机制.  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  在整个充电区间 (OCP  $\sim 4.8$  V) 伴随锂离子的脱出, 铁离子价态逐升, 从  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  再经历  $\text{Fe}^{4+}$  的变化,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  充电至 4.0 V 以上区间, 伴随锂离子相继脱出, 发生  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$  的转化; 随之放电过程发生相反的反应. 首周期充放电过程, 伴随锂离子的脱嵌, 铁离子的近邻结构发生明显的变化, 铁离子的四面体配位未发生实质性的变化, 仅四面体的对称性发生了微调, 同时材料的长程有序性也有所削弱 (图 4).  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$  充电过程, 铁、锰离子的吸收边均随充电电位升高向高能区移动, 相应离子价态升高, 两种离子价态变化的次序范围与电位区间有密切关系, 并且 Fe 离子的价态变化范围更大, 是该材料实现超出 1 个电子交换的内在原因.  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$  经过首周期循环

充放电, Fe、Mn 离子所处的四面体配位环境未发生实质变化, 也未呈现类似  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的结构坍塌, 铁锰混合体系可有效稳定材料的结构. 据密度泛函理论研究同样表明<sup>[60]</sup>, 适量的  $\text{Fe}^{2+}$  部分取代可稳定  $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$  材料在高于一个锂脱嵌时的结构, 避免相分离.

转化反应材料是嵌脱材料之外的另一类重要锂离子电池电极材料, 近年备受关注. Lowe 等<sup>[61]</sup>利用原位 XRD 结合 XAFS 研究了  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  转化反应, 并指认材料电化学特性相应的特定反应 (包括  $\text{LiMn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}$ 、金属 Mn 的生成以及非金属中心), 阐明了首周期和随之电化学锂化过程的差异. 原位 XAFS 明确地显示部分电荷通过非 Mn 中心反应被储存. 作者课题组利用纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  原料制备不同粒径的  $\text{FeF}_3$  材料. 利用原位 XAFS 研究了  $\text{FeF}_3$  材料充放电过程电荷补偿机制、反应过程的相组成和结构变化 (图 5)<sup>[62]</sup>. XANES 谱提供了丰富的  $\text{FeF}_3$  材料放电或充电反应的信息, 据各放电态吸收谱呈现的共吸收点位, 并结合非原位 XRD, 可清楚地确证该电极材料不同的嵌锂阶段, 0  $\sim$  2.78 个 Li 范围的两个反应: 0  $\sim$  0.92 个 Li 的嵌脱型反应和 0.92  $\sim$  2.78 个 Li 的转化型反应. EXAFS 可较直观、定量地反映  $\text{FeF}_3$  与 Li 的反应过程 Fe—F、Fe—Fe 键长和配位数的变化规律; 通过拟合  $R$  空间 EXAFS 谱得到各个放电态的 Fe—F、Fe—Fe 键长和配位数.  $\text{Li}_{0.92}\text{FeF}_3$  的  $\text{CN}_{\text{Fe-F1}} \approx \text{CN}_{\text{Fe-F2}}$ , 而  $\text{R}_{\text{Fe-F1}} \neq \text{R}_{\text{Fe-F2}}$ ,  $\text{Li}_{0.92}\text{FeF}_3$  的空间群属  $R3c$ ; 另外,  $\text{Li}_{0.46}\text{FeF}_3$  的  $\text{CN}_{\text{Fe-F1}} \neq \text{CN}_{\text{Fe-F2}}$  且  $\text{R}_{\text{Fe-F1}} \neq \text{R}_{\text{Fe-F2}}$ ,  $\text{Li}_{0.46}\text{FeF}_3$  的空间群系  $R3$ . 在对称性较低  $R3$  结构的  $\text{Li}_{0.46}\text{FeF}_3$  (01-12) 晶面上其 Fe 并不全在同一个平面, 这可解释在 0  $\sim$  0.92 个 Li 范围的各个放电态非原位 XRD 谱其  $\text{Li}_{0.46}\text{FeF}_3$  (012) 衍射峰峰强最低. 据上述分析,  $\text{FeF}_3$  放电过程为两步机理:



#### 4 其它同步辐射的电化学原位技术

除了已广泛应用的原位 XRD 及 XAFS 技术外, 一些新的同步辐射原位技术正不断发展. Hirayama 等<sup>[11, 63-64]</sup>提出了原位 X-射线反射 (X-Ray Reflectometry) 技术研究  $\text{SrTiO}_3$  单晶上外延生长氧化物薄膜电极充放电过程电极/电解液界面的结构变化. 原位 X-射线反射结合 AFM 研究表明,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  薄膜电极的化学性能依据其生长方向

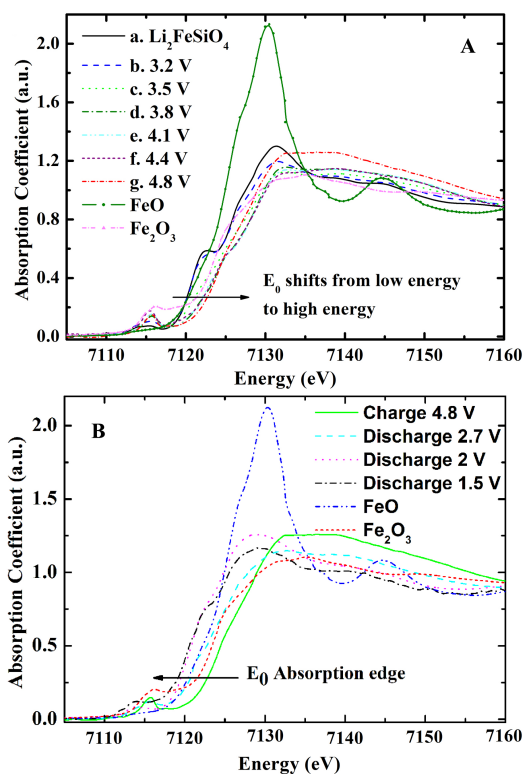


图 4 不同充放电状态  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的原位 XANES 及 FeO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  谱图, 充电过程(A), 放电过程(B)<sup>[45]</sup>

Fig. 4 *In situ* Fe K-edge XANES spectra of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  electrode at different preset voltages and *ex situ* Fe K-edge XANES spectra of FeO and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  during the charging process (A) and during the discharging process (B)<sup>[45]</sup>

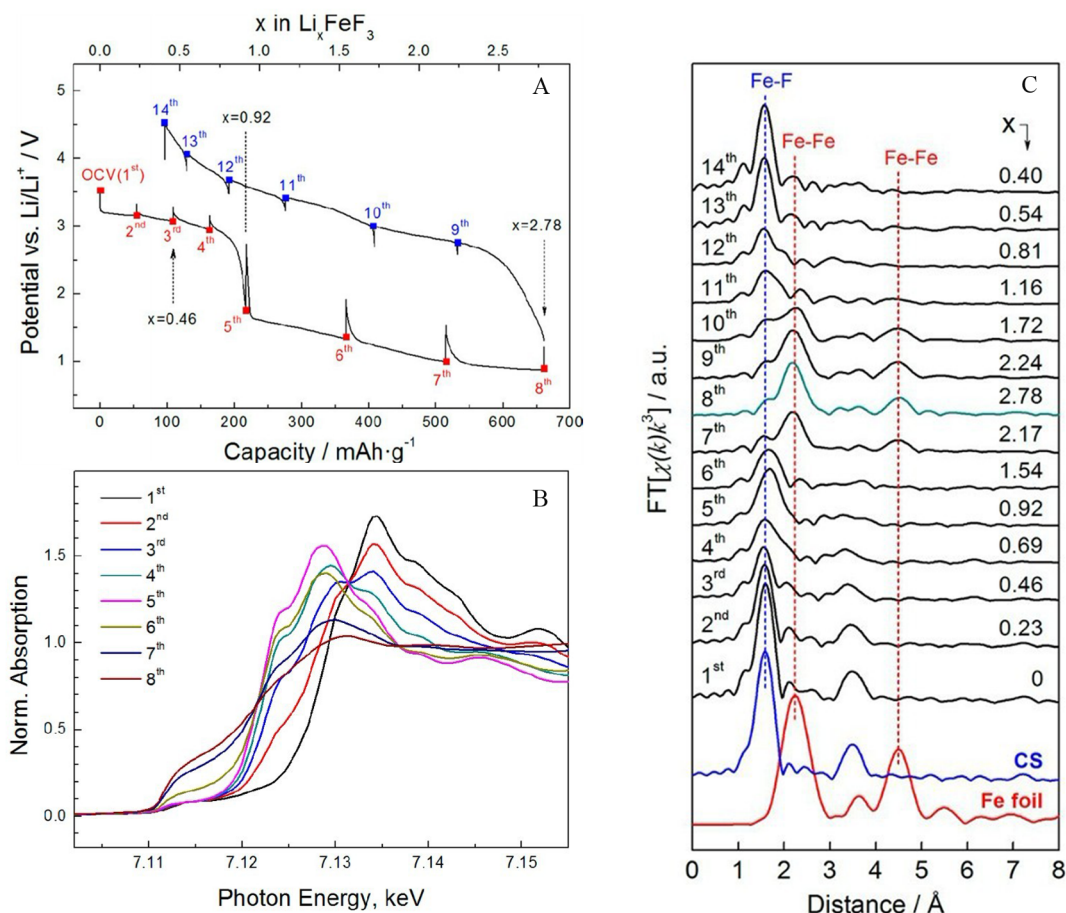


图 5 FeF<sub>3</sub> 充放电曲线(数字标注原位测试取点位置,见图 B,C)(A);不同放电状态 FeF<sub>3</sub> 的 Fe K 边原位 XANES 谱图(B);不同充放电状态 FeF<sub>3</sub> 的 Fe K 边 EXAFS 的径向结构谱图(C)<sup>[62]</sup>

Fig. 5 Voltage profiles for the *in situ* discharge/charge of the FeF<sub>3</sub> cathode. A total of eight XAFS spectra were collected during discharge, and an additional six spectra were collected during the charging process (labeled as 1<sup>st</sup> ~ 8<sup>th</sup> and 9<sup>th</sup> ~ 14<sup>th</sup>, respectively) (A); XANES spectra of the lithiated FeF<sub>3</sub> cathode at various points during discharge (B); Fourier transformed k<sup>3</sup>-weighted XAFS spectra of the FeF<sub>3</sub> cathode during the first cycle (C)<sup>[62]</sup>

的各向异性特性, 电极/电解液界面的形貌变化取决于薄膜的取向. (110)晶面的电化学反应观察到固体电解质界面层(Solid Electrolyte Interface, SEI)的形成, 而(003)晶面的电化学反应表面显得粗糙, 无 SEI 层. Robert 等<sup>[65]</sup>利用原位微束 X-射线荧光成像(X-Ray Fluorescence Imaging, XRF)技术结合选区微聚焦 XRD 及 XANES 研究了层状氧硫化物 Sr<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>Cu<sub>3.5</sub>S<sub>3</sub> 的电化学锂化过程, 其成像可用于电极组份元素分析, 而 XRD 及 XANES 分别提供相组成分布和 Cu 氧化态相关信息. Sr<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>Cu<sub>3.5</sub>S<sub>3</sub> 电化学锂化过程结合了嵌入/置换反应机理, 其反应初期阶段(嵌锂量,  $x \leq 1$  mol 时), Cu 元素分布均匀且氧化态非常接近原始材料. 进一步嵌锂

( $x \geq 1$  mol 时), Cu 金属析出, 出现了金属 Cu 和 Sr<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>Cu<sub>3.5-x</sub>Li<sub>x</sub>S<sub>3</sub> 的两相分离现象. 原位 X-射线荧光成像显示 Cu 和 Mn 元素的分布图与材料颗粒的取向密切相关, 当颗粒取向平行或垂直与入射光束时可给出不同结果. 充电过程的原位成像在 Sr<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>Cu<sub>3.5</sub>S<sub>3</sub> 发生了锂嵌入/Cu 析出的可逆过程.

## 5 总结与展望

近年同步辐射的多种电化学原位技术快速发展, 在锂离子电池电化学反应机理及电极/电解液界面过程研究中发挥了极其重要作用, 这不仅深化了对材料结构与性能相关性的认识, 也有助于精确了解与分析相关的电极反应机理及其电极过程动力学. 今后, 同步辐射光源应向高能量及高时、空分



辨的谱学技术发展. 如二维面探测器的应用及 Quick XAFS 技术的发展, XRD 和 XAFS 已实现秒级、甚至更高的时间分辨; 通过光斑微聚焦, 同步辐射 X-射线实现微米级的空间分辨 (如 X-Ray Reflectometry, X-Ray Tomography 等). 这些方法必将逐步应用于锂离子电池体系研究. 另外, 发展同步辐射技术与其它技术的联用: 如发展原位 XRD 技术与质谱技术联用 (即 *In-situ* XRD-MS 技术), 或多种同步辐射的原位表征技术 (如 Infrared Spectroscopy、Raman Spectroscopy 与 Sum-Frequency Generation Spectroscopy 等) 或“流水线”式的分析检测, 这些技术必将有助于认识、设计及控制锂离子电极材料和电池体系.

### 参考文献(References):

- [1] McBreen J. The application of synchrotron techniques to the study of lithium-ion batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009, 13(7): 1051-1061.
- [2] Deb A, Cairns E J. *In situ* X-ray absorption spectroscopy—A probe of cathode materials for Li-ion cells [J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 241(1/2): 4-19.
- [3] Nam K W, Bak S M, Hu E Y, et al. Combining *in situ* synchrotron X-ray diffraction and absorption techniques with transmission electron microscopy to study the origin of thermal instability in overcharged cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(8): 1047-1063.
- [4] Bak S M, Nam K W, Chang W, et al. Correlating structural changes and gas evolution during the thermal decomposition of charged  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode materials [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(3): 337-351.
- [5] Wang X J, Chen H Y, Yu X Q, et al. A new *in situ* synchrotron X-ray diffraction technique to study the chemical delithiation of  $\text{LiFePO}_4$  [J]. Chemical Communications, 2011, 47(25): 7170-7172.
- [6] Palacin M R, Le Cras F, Seguin L, et al. *In situ* structural study of 4V-range lithium extraction insertion in fluorine-substituted  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 144(2): 361-371.
- [7] Balasubramanian M, Sun X, Yang X Q, et al. *In situ* X-ray diffraction and X-ray absorption studies of high-rate lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001, 92(1/2): 1-8.
- [8] Novak P, Goers D, Hardwick L, et al. Advanced *in situ* characterization methods applied to carbonaceous materials [J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1/2): 15-20.
- [9] Baehtz C, Buhrmester T, Bramnik N N, et al. Design and performance of an electrochemical *in-situ* cell for high resolution full-pattern X-ray powder diffraction [J]. Solid State Ionics, 2005, 176(17/18): 1647-1652.
- [10] Liu R S, Wang C Y, Drozd V A, et al. A novel anode material  $\text{LiVMoO}_6$  for rechargeable lithium-ion batteries [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2005, 8(12): A650-A653.
- [11] Hirayama M, Sonoyama N, Ito M, et al. Characterization of electrode/electrolyte interface with X-ray reflectometry and epitaxial-film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(11): A1065-A1072.
- [12] Renner F U, Kageyama H, Siroma Z, et al. Gold model anodes for Li-ion batteries: Single crystalline systems studied by *in situ* X-ray diffraction [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(21): 6064-6069.
- [13] Borkiewicz O J, Shyam B, Wiaderek K M, et al. The AMPIX electrochemical cell: A versatile apparatus for *in situ* X-ray scattering and spectroscopic measurements [J]. Journal of Applied Crystallography, 2012, 45: 1261-1269.
- [14] Amatucci G G, Tarascon J M, Klein L C.  $\text{CoO}_2$ , the end member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  solid solution [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1996, 143(3): 1114-1123.
- [15] Tarascon J M, Vaughan G, Chabre Y, et al. *In situ* structural and electrochemical study of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  metastable oxides prepared by soft chemistry [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 147(1): 410-420.
- [16] Yang X Q, Sun X, McBreen J. New phases and phase transitions observed in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  during charge: *In situ* synchrotron X-ray diffraction studies [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2(2): 100-103.
- [17] Albertini V R, Perfetti P, Ronci F, et al. *In situ* studies of electrodic materials in Li-ion cells upon cycling performed by very-high-energy X-ray diffraction [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(1): 27-29.
- [18] Sun X, Yang X Q, McBreen J, et al. New phases and phase transitions observed in over-charged states of  $\text{LiCoO}_2$ -based cathode materials [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98(S1): 274-276.
- [19] Gross T, Buhrmester T, Bramnik K G, et al. Structure-intercalation relationships in  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  [J]. Solid State Ionics, 2005, 176(13/14): 1193-1199.
- [20] Liao P Y, Duh J G, Sheu H S. *In situ* synchrotron X-ray studies of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$  cathode materials [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2007, 10(4): A88-A92.
- [21] Cook J B, Kim C, Xu L P, et al. The effect of Al substitution on the chemical and electrochemical phase stability

- of orthorhombic  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(1): A46-A52.
- [22] Yoon W S, Chung K Y, McBreen J, et al. A comparative study on structural changes of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  during first charge using *in situ* XRD [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(8): 1257-1262.
- [23] Yoon W S, Nam K W, Jang D, et al. The kinetic effect on structural behavior of mixed  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials studied by *in situ* time-resolved X-ray diffraction technique [J]. Electrochemistry Communications, 2012, 15(1): 74-77.
- [24] Chung K Y, Yoon W S, McBreen J, et al. *In situ* X-ray diffraction studies on the mechanism of capacity retention improvement by coating at the surface of  $\text{LiCoO}_2$  [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 619-623.
- [25] Chung K Y, Yoon W S, Lee H S, et al. *In situ* XRD studies of the structural changes of  $\text{ZrO}_2$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  during cycling and their effects on capacity retention in lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 2006, 163(1): 185-190.
- [26] Liu L J, Chen L Q, Huang X J, et al. Electrochemical and *in situ* synchrotron XRD studies on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  cathode material [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(9): A1344-A1351.
- [27] Lu Z H, Dahn J R. Understanding the anomalous capacity of  $\text{Li/LiNi}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2$  cells using *in situ* X-ray diffraction and electrochemical studies [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(7): A815- A822.
- [28] Mukerjee S, Thurston T R, Jisrawi N M, et al. Structural evolution of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  in lithium-ion battery cells measured *in situ* using synchrotron X-ray diffraction techniques [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1998, 145(2): 466-472.
- [29] Thurston T R, Jisrawi N M, Mukerjee S, et al. Synchrotron X-ray diffraction studies of the structural properties of electrode materials in operating battery cells [J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(2): 194-196.
- [30] Palacin M R, Chabre Y, Dupont L, et al. On the origin of the 3.3 and 4.5 V steps observed in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based spinels [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2000, 147(3): 845-853.
- [31] Chung K Y, Lee H S, Yoon W S, et al. Studies of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  capacity fading at elevated temperature using *in situ* synchrotron X-ray diffraction [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153(4): A774-A780.
- [32] Mukerjee S, Yang X Q, Sun X, et al. In solid state ionics V [M]. Nazri G A, Julien C, Rougier A, Eds., Materials Research Society: Warrendale, 1999, 548: 149-160.
- [33] Ein-Eli Y, Urian R C, Wen W, et al. Low temperature performance of copper/nickel modified  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinels [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(9): 1931-1937.
- [34] Wen W, Kumarasamy B, Mukerjee S, et al. Origin of 5 V electrochemical activity observed in non-redox reactive divalent cation doped  $\text{LiM}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) cathode materials - *In situ* XRD and XANES spectroscopy studies [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(9): A1902-A1911.
- [35] Mukerjee S, Yang X Q, Sun X, et al. *In situ* synchrotron X-ray studies on copper-nickel 5 V Mn oxide spinel cathodes for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(20): 3373-3382.
- [36] Bhaskar A, Bramnik N N, Trots D M, et al. *In situ* synchrotron diffraction study of charge-discharge mechanism of sol gel synthesized  $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (M = Fe, Co) [J]. Journal of Power Sources, 2012, 217: 464-469.
- [37] Shin H C, Chung K Y, Min W S, et al. Asymmetry between charge and discharge during high rate cycling in  $\text{LiFePO}_4$  - *In situ* X-ray diffraction study [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(4): 536-540.
- [38] Shin H C, Bin Park S, Jang H, et al. Rate performance and structural change of Cr-doped  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  during cycling [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(27): 7946-7951.
- [39] Shin H C, Nam K W, Chang W Y, et al. Comparative studies on C-coated and uncoated  $\text{LiFePO}_4$  cycling at various rates and temperatures using synchrotron based *in situ* X-ray diffraction [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3): 1182-1189.
- [40] Nam K W, Wang X J, Yoon W S, et al. *In situ* X-ray absorption and diffraction studies of carbon coated  $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4$  cathode during first charge [J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(4): 913-916.
- [41] Bramnik N N, Nikolowski K, Baetz C, et al. Phase transitions occurring upon lithium insertion-extraction of  $\text{LiCoPO}_4$  [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(4): 908-915.

- [42] Bramnik N N, Bramnik K G, Baetz C, et al. Study of the effect of different synthesis routes on Li extraction-insertion from  $\text{LiCoPO}_4$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 145(1): 74-81.
- [43] Bramnik N N, Trots D M, Hofmann H J, et al. Mixed  $\text{LiCo}_0.6\text{M}_{0.4}\text{PO}_4$  (M = Mn, Fe, Ni) phosphates: Cycling mechanism and thermal stability[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(17): 3271-3277.
- [44] Hao X G(郝小罡), Liu Z G(刘子庚), Gong Z L(龚正良), et al. *In situ* XRD and solid state NMR characterization of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  as cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Scientia Sinica Chimica (中国科学: 化学)*, 2012, 42(1): 38-46.
- [45] Lv D, Bai J, Zhang P, et al. Understanding the High Capacity of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ : *In situ* XRD/XANES study combined with first-principles calculations [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(10): 2014-2020.
- [46] D'Arienzo M, Ruffo R, Scotti R, et al. Layered  $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ : A powerful candidate for viable and high performance Na-batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(17): 5945-5952.
- [47] Misra S, Liu N, Nelson J, et al. *In situ* X-ray diffraction studies of (De)lithiation mechanism in silicon nanowire anodes[J]. *Acs Nano*, 2012, 6(6): 5465-5473.
- [48] Yoon W S, Balasubramanian M, Chung K Y, et al. Investigation of the charge compensation mechanism on the electrochemically Li-ion deintercalated  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  electrode system by combination of soft and hard X-ray absorption spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(49): 17479-17487.
- [49] Liao P Y, Duh J G, Lee J F. Valence change and local structure during cycling of layer-structured cathode materials[J]. *Journal Of Power Sources*, 2009, 189(1): 9-15.
- [50] Liao P Y, Duh J G, Lee J F, et al. Structural investigation of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$  by *in situ* XAS and XRD measurements[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(4): 1850-1857.
- [51] Ito A, Sato Y, Sanada T, et al. *In situ* X-ray absorption spectroscopic study of Li-rich layered cathode material  $\text{LiNi}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$  [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6828-6834.
- [52] Haas O, Deb A, Cairns E J, et al. Synchrotron X-ray absorption study of  $\text{LiFePO}_4$  electrodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(1): A191-A196.
- [53] Chen Y C, Chen J M, Hsu C H, et al. *In-situ* synchrotron X-ray absorption studies of  $\text{LiMn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$  as a cathode material for lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180(20/22): 1215-1219.
- [54] Leriche J B, Hamelet S, Shu J, et al. An electrochemical cell for operando study of lithium batteries using synchrotron radiation[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(5): A606-A610.
- [55] Wang X J, Jaye C, Nam K W, et al. Investigation of the structural changes in  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  upon charging by synchrotron radiation techniques [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11406-11411.
- [56] Ouvrard G, Zerrouki M, Soudan P, et al. Heterogeneous behaviour of the lithium battery composite electrode  $\text{LiFePO}_4$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 229: 16-21.
- [57] Yu X Q, Wang Q, Zhou Y N, et al. High rate delithiation behaviour of  $\text{LiFePO}_4$  studied by quick X-ray absorption spectroscopy[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(94): 11537-11539.
- [58] Dominko R, Arcon I, Kodre A, et al. *In-situ* XAS study on  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 51-58.
- [59] Lv D P, Wen W, Huang X K, et al. A novel  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  composite: Synthesis, characterization and high storage capacity[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(26): 9506-9512.
- [60] Kokalj A, Dominko R, Mali G, et al. Beyond one-electron reaction in Li cathode materials: Designing  $\text{Li}_2\text{MnxFe}_{1-x}\text{SiO}_4$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(15): 3633-3640.
- [61] Lowe M A, Gao J, Abruna H D. In operando X-ray studies of the conversion reaction in  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  lithium battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(6): 2094-2103.
- [62] Zhang W, Duchesne P N, Gong Z, et al. *In situ* electrochemical XAFS studies on an iron fluoride high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(22): 11498-11505.
- [63] Hirayama M, Sonoyama N, Abe T, et al. Characterization of electrode/electrolyte interface for lithium batteries using *in situ* synchrotron X-ray reflectometry - A new experimental technique for  $\text{LiCoO}_2$  model electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 168(2): 493-500.
- [64] Hirayama M, Sakamoto K, Hiraide T, et al. Characterization of electrode/electrolyte interface using *in situ* X-ray reflectometry and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  epitaxial film electrode synthesized by pulsed laser deposition method[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 871-881.
- [65] Robert R, Zeng D L, Lanzirotti A, et al. Scanning X-ray fluorescence imaging study of lithium insertion into copper based oxysulfides for Li-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(14): 2684-2691.

## Application of Synchrotron Radiation Based Electrochemical *In-Situ* Techniques to Study of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries

GONG Zheng-liang<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>2</sup>, LV Dong-ping<sup>2</sup>, HAO Xiao-gang<sup>2</sup>, WEN Wen<sup>3</sup>,  
JIANG Zheng<sup>3</sup>, YANG Yong<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces; Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 3. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

**Abstract:** Due to its merits of high brightness and high intensity, high level of polarization and wide tunability in energy, etc., synchrotron radiation technique provides an unique platform for analysis of the relationship among composition-structure-performance of materials for lithium ion batteries, especially for *in-situ*, real time dynamic investigation of the electrochemical reaction mechanism, aging process and failure mechanism during charge-discharge cycling. In this paper, we review the latest developments in application of synchrotron based electrochemical *in-situ* experimental methods to studies of lithium ion batteries. The paper mainly focuses on the application of electrochemical *in-situ* XRD and XAFS techniques to the investigations of material structure evolution, charge compensation mechanism and reaction kinetics of batteries during charge-discharge cycling.

**Key words:** synchrotron; electrochemical *in-situ* methods; lithium ion batteries; X-ray diffraction; X-ray absorption fine structure