

X 射线衍射 Rietveld 精修及其在锂离子电池正极材料中的应用

杨 卓, 卢 勇, 赵 庆, 陈 军

(南开大学 化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 新能源转化与存储交叉科学中心, 天津 300071)

摘 要: 2022 年是 X 射线衍射(XRD)发现的 110 周年。XRD Rietveld 精修作为材料结构分析的重要手段, 在建立材料“构-效”关系方面发挥着重要的作用。正极材料是锂离子电池的重要组成部分, 深入理解其晶体结构及原子分布规律有助于推动锂离子电池正极材料的发展。本文简要介绍了 XRD Rietveld 结构精修及其在锂离子电池正极材料中的应用, 围绕几类典型正极材料, 重点讨论了 Rietveld 结构精修在正极材料的合成、退化衰减及结构改性中的应用和研究进展。XRD Rietveld 精修可以得到物相比比例、晶胞参数、关键原子占比、原子坐标等结构信息, 对开发高性能锂离子电池正极材料具有重要的指导意义。最后, 本文展望了 X 射线衍射技术在锂电正极材料结构研究中的机遇与挑战。

关 键 词: X 射线衍射; Rietveld 精修; 锂离子电池; 正极材料; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

X-ray Diffraction Rietveld Refinement and Its Application in Cathode Materials for Lithium-ion Batteries

YANG Zhuo, LU Yong, ZHAO Qing, CHEN Jun

(Renewable Energy Conversion and Storage Center (RECAST), Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: 2022 marks the 110th anniversary of X-ray diffraction (XRD), which is a powerful technique used to find out the nature of materials. Rietveld refinement method, as an important means of extracting material structure information, plays a significant role in establishing the relationship between structure and performance of materials. Cathode materials are a vital part of lithium-ion batteries (LIBs). In-depth understanding of their crystal structure and atomic distribution is extremely helpful to promote the development of cathode materials for LIBs. Cathode materials for LIBs are generally the hosts of lithium. Studies on lithium occupation and transfer are inseparable from a deep understanding of its structural characteristics. This review summarizes XRD Rietveld structure refinement and its application in cathode materials for LIBs. XRD Rietveld structure refinement in synthesis, degradation, and structural modification of cathode materials are analyzed by using several types of typical cathode materials as examples. XRD Rietveld method could provide useful structural information of the cathode materials, including phase ratio in

收稿日期: 2022-06-14; 收到修改稿日期: 2022-12-28; 网络出版日期: 2023-01-11

基金项目: 国家自然科学基金(22121005, 22109075, 22020102002, 21835004)

National Natural Science Foundation of China (22121005, 22109075, 22020102002, 21835004)

作者简介: 杨 卓(1993-), 男, 博士研究生. E-mail: yzhuo94@outlook.com

YANG Zhuo (1993-), male, PhD candidate. E-mail: yzhuo94@outlook.com

通信作者: 陈 军, 教授. E-mail: chenabc@nankai.edu.cn

CHEN Jun, professor. E-mail: chenabc@nankai.edu.cn

composite and crystallographic parameters (e.g., cell parameters, key atomic occupation, and atomic coordinates). Therefore, exploring structure of cathode materials assisted with XRD Rietveld refinement method is of great significance for the development of high-performance cathode materials for LIBs. Finally, the opportunities and challenges in the field of X-ray diffraction technology in detecting structure of cathode materials for LIBs are prospected.

Key words: X-ray diffraction; Rietveld refinement; lithium-ion battery; cathode material; review

在国家“双碳”战略(碳达峰、碳中和)背景下,发展清洁能源,建立高效、清洁、经济、安全的能源体系具有重要意义^[1-3]。大规模推广和使用新能源离不开储能技术的发展,在众多的电化学能源存储技术中,锂离子电池具有较高的能量密度和输出电压等优点,受到了广泛的关注。正极材料作为锂离子电池的关键组成部分^[4-7],一般为锂的宿主材料。研究正极材料的稳定性、安全性及电化学性能需要明晰锂的存储及输运机制,而这离不开对其结构特征的深入理解^[8]。

X 射线衍射(XRD)是广泛用于分析锂离子电池正极材料组成和原子尺度结构的表征技术^[9]。然而原始 XRD 谱图得到的仅是简单粗略的结构信息,通过 XRD 结构精修可以从衍射数据中得到更详细和准确的结构信息。Rietveld 精修是应用较为广泛的 XRD 结构精修方法,是由荷兰 Petten 反应堆中心的研究员 Hugo M Rietveld^[10]在 1967 年用中子衍射数据精修结构参数时提出的一种全谱线性拟合数据处理方法。在锂离子电池正极材料的结构特征研究中,通过 XRD Rietveld 精修可以明确正极材料的详细结构信息,包括晶体结构类型、晶胞参数、关键原子的占位信息等,结合化学/电化学性能研究,明晰结构特征对性能的作用规律,进而建立结构与性能之间的“构-效”关系,为正极材料的改性研究提供指导,对推动锂离子电池正极材料的发展具有深远意义。

本文系统综述了 XRD Rietveld 精修的核心要点及其近年来在锂离子电池正极材料中的应用,主要围绕聚阴离子型、层状结构、尖晶石型、富锂锰基等典型正极材料论述了 XRD Rietveld 精修在正极材料合成、退化与衰减、结构改性中的应用,并总结了其在建立正极材料结构与性能间“构-效”关系方面发挥的作用。最后,讨论了 XRD Rietveld 精修在正极材料结构解析方面的不足及未来发展方向,包括与其他局域结构表征手段的高度有机结合,发展更高强度的 X 射线自由电子激光等,以及它们对深入研究高能锂电正极材料的贡献。

1 X 射线衍射技术

晶体的主要特征是原子的三维长程有序排列,1912 年德国物理学家劳厄(M von Laue)发现晶体的晶面间距与 X 射线的波长相近,X 射线入射到晶体上,满足布拉格定律时会发生衍射,即 X 射线衍射^[11]。晶体 X 射线衍射的发现,解决了物理、化学、生命、医学等领域的物质结构解析问题,对现代科学技术起到了极大的推动作用^[12]。

常规的实验室 X 射线衍射仪中,来自灯丝中的电子束轰击到靶上,产生 X 射线。X 射线波长与靶材的原子序数有关,原子序数越大,X 射线波长越短。锂离子电池正极材料的实验室级 XRD 测试中常见的靶材为 Cu,其他有 Mo、Fe、Ni、Co、Cr、Ag 和 W 等。

利用常规真空光电管所产生的 X 射线逐渐不能满足精细结构表征的需求,因而高强度的同步辐射 X 射线开始进入大家的视野^[13]。同步辐射光源具有高亮度、高准直性、高稳定性、宽波段覆盖范围、高偏振性和脉冲时间结构等诸多优异性能。与常规的旋转阳极 X 光源的 $K\alpha$ 线相比,同步辐射 X 射线光谱的亮度要高出 10 个数量级,使用与之相关的高性能探测器可以快速精确地获取高信噪比、高角分辨、高能量分辨的 XRD 谱图,每点的曝光时间为毫秒或更短^[14],因此其在时间分辨研究和原位环境中具有特殊优势。结合 Rietveld 结构精修方法,同步辐射 X 射线衍射技术可以更精确地解析锂离子电池正极材料的晶体结构信息,目前已经被广泛采用。

近年来,为了进一步解析物质的高精度结构,迫切需要一种更高强度的 X 射线。X 射线自由电子激光器(XFEL)是利用自由电子作为介质来产生 X 射线的激光器^[15]。自由电子激光(FEL)同时具有 X 射线和激光的优点,与前面提到的同步辐射光源相比,XFEL 的峰值亮度要高 9 个数量级,脉冲宽度窄 3 个数量级,相干性提高 3 个数量级以上^[16]。FEL 的波长能够覆盖从远红外到 X 射线波段的范围,并

且可以通过改变电子能量、磁场周期和强度来改变输出激光的波长。XFEL 的上述特点使其有望对锂离子电池正极材料晶体结构进行深度解析,成为下一代结构表征的分析手段。

任何晶态物质都有特定的物相组成及晶体学参数(空间群、晶胞大小、晶胞中原子类型、原子排布等)。XRD 图谱是晶态物质经过 X 射线照射时产生的特定衍射图谱,直观反映了衍射峰的峰强、峰位、峰宽等信息。一般来说衍射谱的任何信息变化都不是单因素的影响,其影响因素众多,总结见图 1^[17]。

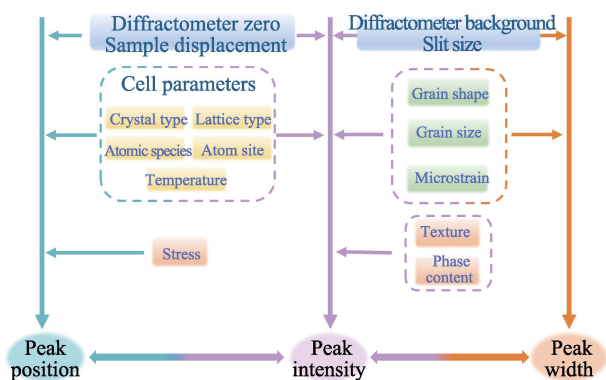


图 1 X 射线衍射谱图的影响因素

Fig. 1 Influencing factors of X-ray diffraction patterns

值得注意的是,材料的晶体结构在不同外场条件下会不断发生演化。锂离子电池正极材料在合成、电化学反应过程中均会发生晶体结构的演变,原位 XRD 技术可以实时跟踪材料在反应过程中的结构演变,特别是中间体和亚稳相的推断,可以深入地理解和认识反应机理,而这些信息很难通过普通 XRD 获取。1981 年,原位 XRD 技术首次应用于锂电正极材料的结构研究^[18],而后得到了快速发展^[19]。在锂离子电池正极材料的结构研究中涉及到的原位 XRD 技术主要包括用于跟踪充放电过程中结

构演变原位电化学 XRD^[20]以及跟踪合成过程中结构演变原位高温 XRD 技术^[21],其装置示意图如图 2 所示。

2 XRD Rietveld 结构精修

晶胞参数是影响衍射峰位和峰强的重要因素,已知物质的晶体结构(晶体类型、空间群、原子占比和原子坐标等),就可以计算该物质的 X 射线衍射谱的峰位和强度。在此基础上进一步赋予样品位移、背景线形状、温度影响(温度因子)以及择优取向(织构)等因素,计算得到的衍射图谱以一定的峰型函数(峰宽、峰形和歪斜因子)进行叠加,得到该物相的理论谱。然而实际测得的衍射数据往往受到仪器误差、样品状态等诸多因素影响,造成实测图谱与理论图谱存在差距,因此需要进行结构精修,使计算谱无限逼近实测图谱,最终获得样品的实际结构信息。

Rietveld 精修是以特定的晶体结构模型及峰型函数为基础,计算得到一定角度范围内的理论衍射图谱,然后计算“理论图谱”和“实测图谱”之间的“残差”(R)^[10]。一般认为 R 越小,拟合度越高,晶体结构的解析越准确。通常使用的 R 参数主要为图形剩余方差因子 R_p 与加权图形剩余方差因子 R_{wp} ,分别定义如下^[22]:

$$R_p = \sum |Y_{oi} - Y_{ci}| / \sum Y_{oi} \quad (1)$$

$$R_{wp} = \left[\sum W_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 / \sum W_i Y_{oi}^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

式中, W_i 为统计权重因子; Y_{oi} 为点 i 处的实测强度; Y_{ci} 是点 i 处的计算强度。

在精修过程中,常用 R_p 和 R_{wp} 评判 Rietveld 精修结果的可靠性, R_{wp} 的分子即是最小二乘法拟合中得到的极小量,可以反映拟合的优劣。一般情况下,当 $R_{wp} < 10\%$ 时,可以认为精修结果可靠。

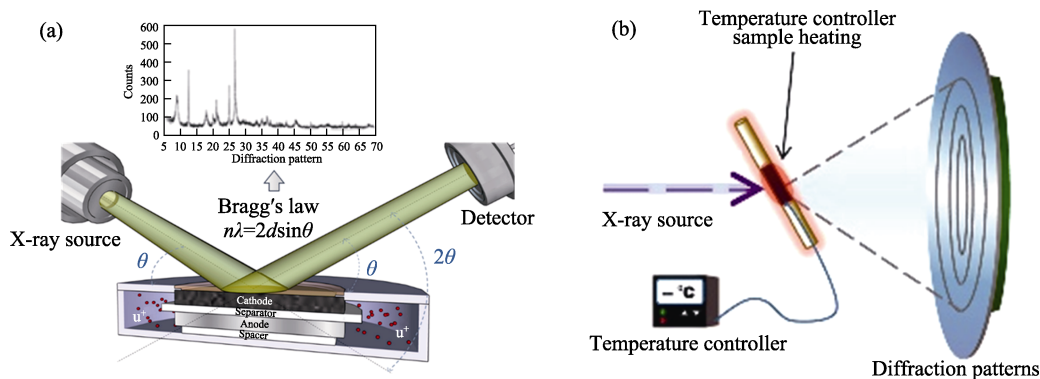


图 2 原位 X 射线衍射装置示意图^[20-21]

Fig. 2 Schemes of *in situ* X-ray diffraction^[20-21]

(a) Charge-discharge process (© 2020, MDPI)^[20], (b) Heating process (© 2015, Elsevier B.V.)^[21]

然而,只依据剩余方差因子(R_p 与 R_{wp})评判精修结果并不严谨,因为有时会出现“伪收敛”现象。在精修过程中还需要关注精修结构模型的化学合理性,如原子占比、原子坐标等。温度因子也是判断精修结果是否可靠的重要标准,一般精修得到的温度因子随原子序数增加而减小。

此外,还可以通过拟合优度来评价全谱拟合,定义为^[22]:

$$\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp})^2 = \sum W_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 / (N - P) \quad (3)$$

式中, R_{exp} 为 R_{wp} 的期望值, χ^2 反映了 R_{wp} 和 R_{exp} 的接近程度, N 为衍射谱上数据点的数目, P 为拟合过程中可变参数的数目。一般 χ^2 接近1时,精修结果可以认为是理想的。

Rietveld 精修函数包括峰型函数、峰宽函数及本底函数,其中选择合理的峰型函数对 Rietveld 精修过程至关重要^[23]。在锂离子电池正极材料的精修中应用较广泛的峰型函数为Pseudo-Voigt(P-V)函数,即高斯峰型和洛伦兹峰型的线性组合。

$$G_{i,k} = \eta L_{i,k} + (1 - \eta) g_{i,k} \quad (4)$$

式中, $L_{i,k}$ 为洛伦兹函数, $g_{i,k}$ 为高斯函数, η 为P-V函数中洛伦兹函数所占比例。此外,衍射峰的位置 θ_{hkl} 和衍射峰的半高宽 H_k 存在如下的关系:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_{hkl} + V \tan \theta_{hkl} + W \quad (5)$$

其中, U 、 V 、 W 为峰宽参数。各衍射峰的半高宽 H_k 因 θ_{hkl} 而异,一般较大的 θ_{hkl} 对应的 H_k 也大。

在锂离子电池正极材料的精修过程中,建立结构模型初期可以根据电感耦合等离子测试(ICP)结

果简单计算各个原子的含量,特别是掺杂原子含量,赋予初始结构模型中掺杂原子的占比。

3XRD Rietveld精修在锂离子电池正极材料中的应用

3.1 正极材料的结构与性能

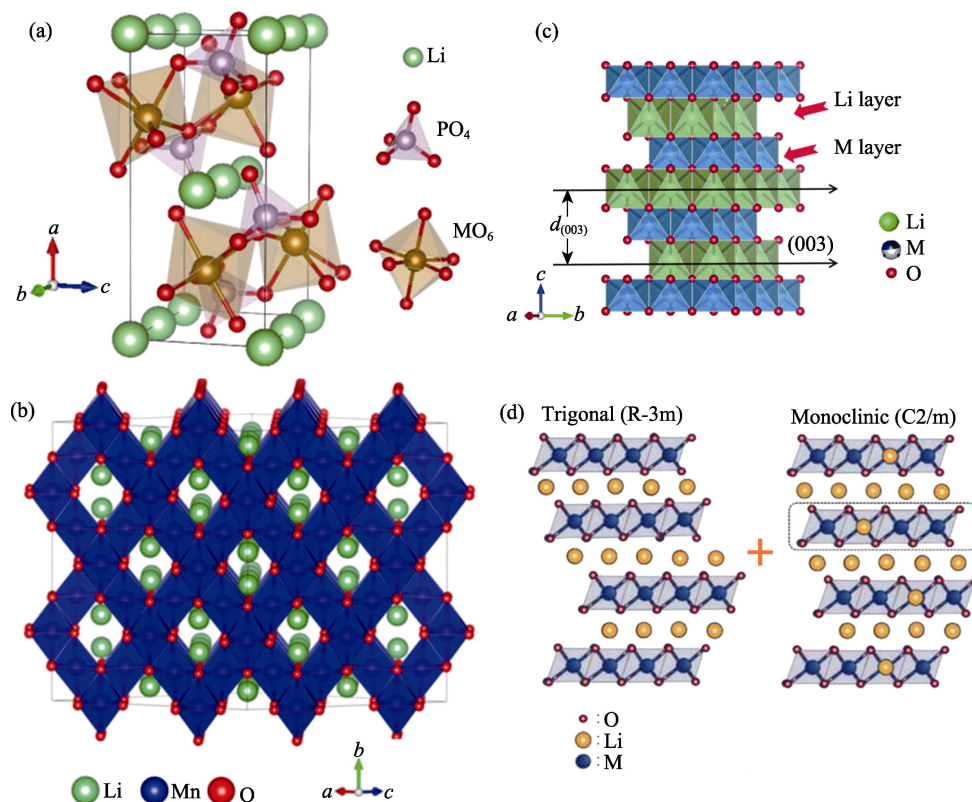
常见的锂离子电池正极材料根据其结构特征可以分为三类^[24-28]:第一类是聚阴离子型正极材料 LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}$),主要代表是 LiFePO_4 ;第二类是尖晶石型结构材料,典型代表是 LiMn_2O_4 ;第三类是具有层状结构的氧化物材料,包括具有六方层状结构的 LiMO_2 ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$),主要代表为钴酸锂(LiCoO_2)和三元镍钴锰(铝)酸锂 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y(\text{Mn}/\text{Al})_{1-x-y}\text{O}_2$;以及由单斜和六方层状结构组成的富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)。上述这些正极材料的结构特征信息如表1所示。

1997年,Goodenough课题组^[29]最早提出并研究了聚阴离子型正极材料 LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}$),其中 LiFePO_4 目前已经实现了商业化。 LiMPO_4 的结构特征如图3(a)所示, PO_4^{3-} 聚阴离子团把Li和M原子在 ac 面上形成的Z字形链连接在一起,构成 LiMPO_4 的骨架结构,锂离子脱嵌不会破坏其结构。一般,P-O键长决定了材料的结构稳定性,键长越短键能越强,结构越稳定,有助于改善材料的循环性能;另外,Li-O键强弱决定了Li的脱嵌难易程度,Li-O越弱,锂离子越容易脱嵌,有助于改善材料的倍率

表 1 常见的锂离子电池正极材料的结构及性能^[24-28]

Table 1 Structures and properties of common cathode materials for lithium-ion batteries^[24-28]

Cathode material	Crystal structure	Space group	Cell parameter	Atom site		Theoretical specific capacity/(mAh·g ⁻¹)	Working voltage/V (vs. Li ⁺ /Li)
LiFePO ₄	Olivine	Pnma	$a \neq b \neq c$	Li	4a	170	3.4
				Fe	4c		
				O	4c/8d		
LiMn ₂ O ₄	Spinel	Fd-3m	$a=b=c$	Li	8a	148	4
				Mn	16d		
				O	32e		
LiCoO ₂	Layer	R-3m	$a=b \neq c$	Li	3a	274	3.9
				Co	3b		
				O	6c		
LiNi _x Co _y (Mn/Al) _{1-x-y} O ₂	Layer	R-3m	$a=b \neq c$	Li	3a	273–285	3.8
				Ni/Co/Mn/Al	3b		
				O	6c		
$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$, $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)	Layer	R-3m+ C2/m	$a=b \neq c$	Li	2b/2c/4h	273–350	3.8
				Mn	4g		
				O	4i/4j		

图3 正极材料晶体结构示意图^[25-28]Fig. 3 Schematic diagram of the crystal structures of cathode materials^[25-28]

(a) LiMPO_4 ($M=\text{Fe, Mn}$)^[25]; (b) LiMn_2O_4 ^[26]; (c) LiMO_2 ($M=\text{Ni, Co, Mn, Al}$)^[27]; (d) $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni, Co, Mn}$)^[28]

Colorful figures are available on website

性能。因此,明确晶体结构中 P—O 键及 Li—O 键是其性能研究的关键。

尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料具有原料丰富、价格低廉等优点,其晶体结构如图 3(b)所示,空间群为 $\text{Fd-}3\text{m}$,锂原子占据四面体 8a 位,锰占据八面体 16d 位,四面体和八面体通过共面与共边相互连结,形成三维锂离子扩散通道,因此具有较高的锂离子扩散系数^[30]。但是, LiMn_2O_4 在充放电过程中由于存在 Mn^{3+} 而发生 Jahn-Teller 效应,即发生晶体结构扭曲,进而造成容量衰减^[31],因此明确晶体结构信息对改善其电化学性能具有重要意义。

层状正极材料是目前研究最广泛的锂离子电池正极材料之一^[32],其结构特征是六方层状结构,空间群为 $\text{R-}3\text{m}$,晶体结构如图 3(c)所示,锂离子和过渡金属离子分别占据 3a 和 3b 位置,氧离子占据 6c 位置。沿着 z 轴方向, Li—O 八面体和 M—O 八面体交替排列,形成了锂离子传输的二维通道。(003)晶面间距代表锂离子扩散通道,换言之, (003)晶面间距越大,锂离子扩散越容易^[33-34]。同时晶胞参数 c 也代表了锂层层间距的变化。而 c/a 反映了层状结构的有序度,当 c/a 大于 4.9 时,表明层状结构已

形成,数值越大表明层状结构越完整^[35-37]。富锂锰基正极材料是层状正极材料中的一种特殊结构,其结构如图 3(d)所示,空间群为单斜(C2/m)及六方层状($\text{R-}3\text{m}$),结构特征与层状正极材料相似^[38]。此外,在高镍层状正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y(\text{Mn/Al})_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x>0.5$) 中,由于 Ni^{2+} 半径(0.069 nm)与 Li^+ 半径(0.076 nm)接近,这极易导致 Ni^{2+} 占据 Li 位(3a)。XRD Rietveld 精修可以计算 Ni^{2+} 占据 3a 位置的含量,即“Li/Ni 反位”占比,“Li/Ni 反位”现象会导致锂离子扩散困难,影响材料的倍率性能^[39-40]。在层状正极材料的研究中,明确锂层层间距及“Li/Ni 反位”占比是研究层状正极材料的关键环节。

综上所述,正极材料的晶格结构与电池性能指标密切相关,如功率和能量密度、循环性能和安全性。因此,深入理解结构-性能关系对于优化当前正极材料体系以及开发具有优越电化学性能的新体系正极材料至关重要。这需要研究正极材料的结构特征及其在经历化学/电化学反应时的结构演变,包括晶格参数变化、相变和原子占位。XRD Rietveld 精修是研究正极材料结构信息的必要手段,下面重点介绍其在锂离子电池正极材料的合成、退化与衰减、结构改性研究中的应用进展,如图 4 所示。

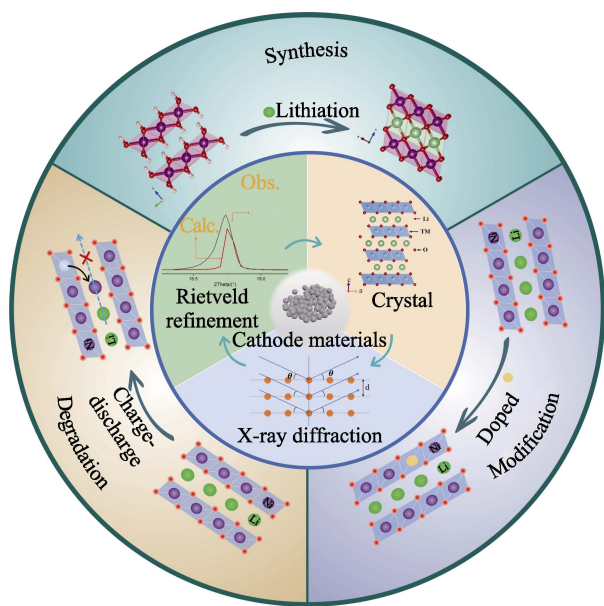


图 4 XRD Rietveld 精修在锂离子电池正极材料中的应用
Fig. 4 Application of XRD Rietveld refinement in cathode materials for lithium-ion batteries

3.2 在正极材料合成中的应用

高镍层状正极材料的合成路径往往是复杂的,特别是合成条件对高镍层状正极材料结构中阳离子有序度有明显影响,极易导致“Li/Ni 反位”。Zhao 等^[41]通过原位高温 XRD 及 Rietveld 精修研究了 Co 掺杂对层状正极材料 LiNiO_2 合成过程中阳离子有序度的影响,获得了与阳离子有序度相关的结构信息,如相含量、Li 占有率、局域键合。如图 5(a), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 在低温及高温时均存在 NiO 岩盐相,值得注意的是,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时已出现层状相,比合成 LiNiO_2 过程中的温度更低。图 5(b)给出了 c/a 随烧结温度的变化规律,可以看出层状结构的有序度随着温度升高表现出先升高后降低的趋势, Li 占据 3a 位的含量表现出同样的规律(图 5(c)),随着 3a 位上 Li 含量提高, Li-O 键增长, Li 层间距变大,同时, Ni-O 键缩短, Ni 层间距减小,这主要是由于在过渡金属层中 Ni^{2+} 含量降低。随着合成温度升高,层状结构的有序度表现出降低的趋势,如图 5(c, d)所示,这表明在高温($>850\text{ }^\circ\text{C}$)和低温($<750\text{ }^\circ\text{C}$)下, Li 层间距短,且存在较多的“Li/Ni 反位”现象。综上,在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 合成过程中,如图 5(e),随着温度升高,结构从岩盐相转变为层状结构,更多的 Ni^{2+} 被氧化成 Ni^{3+} ,层状结构更加有序。在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 可以保持最优的层状结构特征,然而进一步热处理则导致锂流失, Ni^{2+} 迁移到锂层,结构转变为无序岩盐相。随着对正极材料成本的要求不断提高,有研究者采用其他金属元素代替钴,并

研究其对合成温度的影响。例如, Weber 等^[42]合成了高镍无钴层状正极材料 LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,借助 XRD 精修对比了 Mg 掺杂和 Al 掺杂对合成层状正极材料 LiNiO_2 的影响。研究表明 Mg 掺杂有利于在较低的温度下获得完全锂化的正极材料,可以降低锂化温度。由以上两个例子可见,原位高温 XRD 及 Rietveld 精修能够揭示元素掺杂影响高镍层状正极材料的层状结构有序度及合成温度的机理。

同步辐射 X 射线可以提供足够高的时间分辨率和满足要求的穿透深度。进一步利用此优势,原位高温同步辐射 XRD 可以捕获正极材料在合成过程中的中间体,进而有助于清晰地理解材料的合成机理。Wang 等^[43]通过原位高温同步辐射 XRD 谱图研究了高镍层状正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) 在高温合成过程中的结构演变机理、长程结构特征及晶体生长动力学特性。他们首先通过原位高温同步辐射 XRD 跟踪了前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$ 与锂盐混合物在不同温度下的物相变化。图 6(a, b)为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$ 前驱体和氢氧化锂一水合物的混合物在空气中煅烧($25\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$)期间的温度分辨同步辐射 XRD 图谱,结合 Rietveld 精修结果(图 6(c, d))发现,在以 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$ 两种前驱体与锂盐煅烧合成完整层状结构 NCM622 的过程中均出现了无序岩盐相 $\text{Li}_m(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-m}\text{O}$ (空间群为 Fm-3m)和层状非化学计量比 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1+x}\text{O}_2$ 中间体,其结构演化过程如图 6(e)所示。为了更深入地理解完全无序的岩盐相 $\text{Li}_m(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-m}\text{O}$ (Fm-3m)到部分无序的层状相 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1+x}\text{O}_2$ (R-3m)的相变过程,通过 XRD 精修得到了无序岩盐相与部分无序相随温度变化的晶胞参数,如图 6(f)所示, $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1+x}\text{O}_2$ 的晶胞参数 a 和 c 在无序开始向有序转变($770\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$)时都迅速降低,说明层状结构中严重的长程阳离子无序(Li/TM)会导致平均晶胞体积和晶格参数(a 和 c)增加。此外,与氢氧化物 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 相比,碳酸盐 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$ 和锂盐需要更高的加热温度使 Li_2CO_3 分解。

原位同步辐射 XRD 可以研究超快固相反应过程的晶体结构演变规律,如应用于锂离子电池正极材料的微波合成,精准获取合成过程中的结构演变规律及晶体学参数对于设计合成有序结构的正极材料十分重要。Zhang 等^[44]利用原位同步辐射 XRD 跟踪层状正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111)的

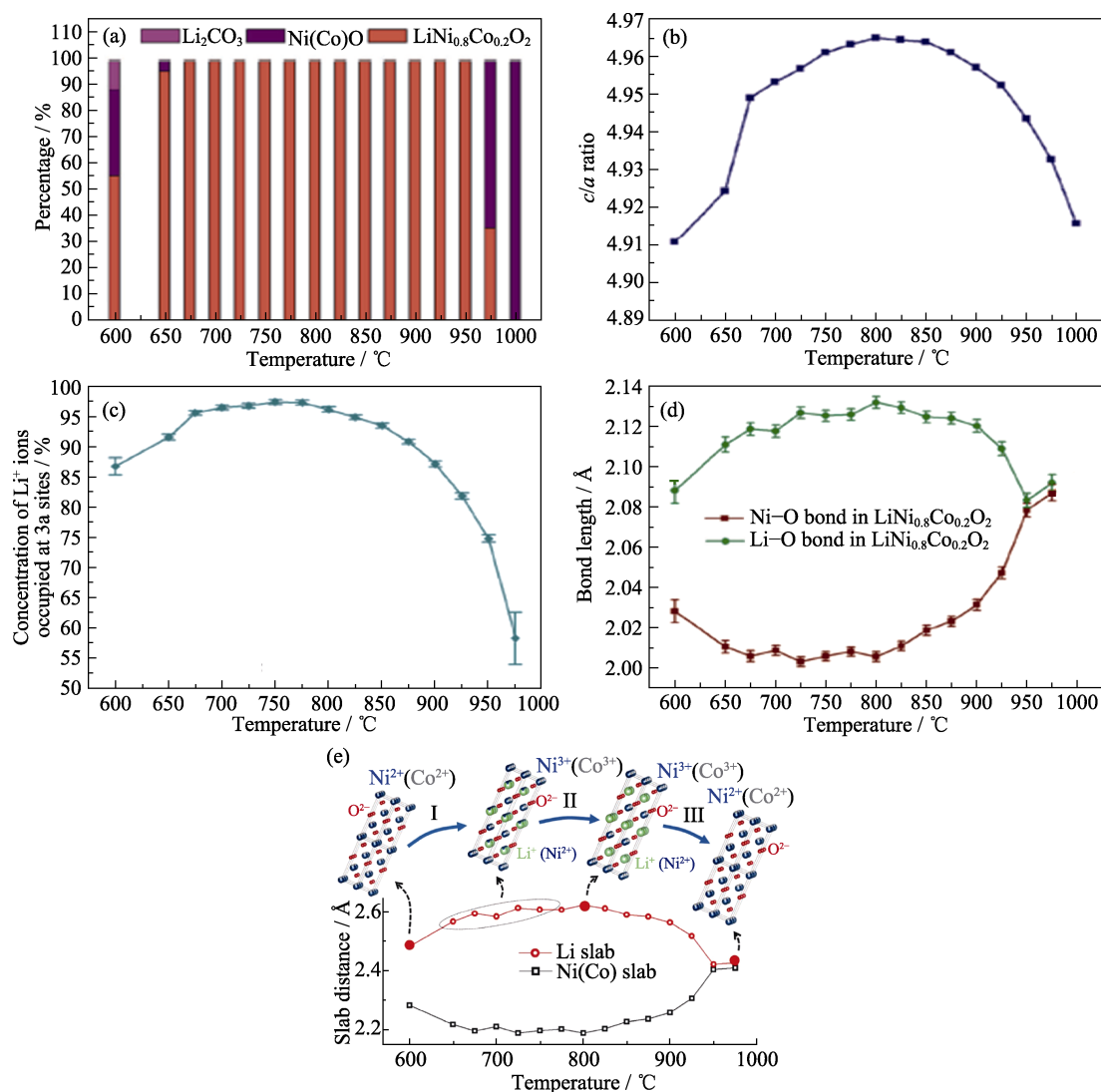
图5 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 合成过程中的结构演化^[41]

Fig. 5 Structural evolution during high temperature synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (© 2017, Wiley-VCH)^[41]
 (a) Concentration of the phases $\text{Ni}(\text{Co})\text{O}$, Li_2CO_3 , and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$; (b) Ratio unit cell parameters (c/a),
 (c) content of Li^+ occupying the 3a sites (Li sites), and (d) Ni-O and Li-O bond lengths as a function of temperature;
 (e) Schematic diagram of the structural evolution and variation of the interlayer distances of the Li and Ni(Co) slabs during the synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. 1 Å=0.1 nm. Colorful figures are available on website

微波水热合成过程中的相变规律,设计的微波水热合成过程原位 XRD 装置如图 7(a)所示。他们将原料置于聚四氟乙烯(PTFE)管中,通过改装的家用微波炉进行原位加热同步辐射 XRD 测试,采用预先测定的 PTFE 热膨胀系数作为内部标准确定反应温度分布。微波炉满功率运行 15 min,同时记录 XRD 数据,每次扫描 30 s。图 7(b)为不同温度下的 XRD 图谱,结果表明微波水热合成中氢氧化物前驱体在 160 °C, 240 s 的条件下就转变为层状氧化物产物。如图 7(c)所示,采用温度分辨 XRD 及 Rietveld 精修对比了固相合成、水热合成及微波水热合成正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 的晶胞参数 c 随温度的变化规律。水热合成和微波水热合成时, c 从 0.461 nm 变

化至 0.469 nm,但是微波水热合成比水热合成所需的温度明显更低。值得注意的是,固相合成的晶胞参数 c 在 350 °C 以内仍然较低,即固相反应合成正极材料需要更高的温度,表明微波水热合成的反应速率远高于固相合成和水热合成。这项研究通过原位同步辐射 XRD 及结构精修解析了微波超快合成的晶体结构变化规律,进一步揭示了微波水热合成过程中的靶向能量传输机制。

3.3 在正极材料退化与衰减研究中的应用

正极材料在理想的电化学过程中,随着锂离子的可逆嵌入和脱出,其晶格结构会周期性地收缩和扩张。然而,在实际应用中,晶格结构的可逆性会受到诸多因素影响,包括材料的内在性质、脱锂量、充放电电流密度等。原位电化学 XRD 谱图可以实

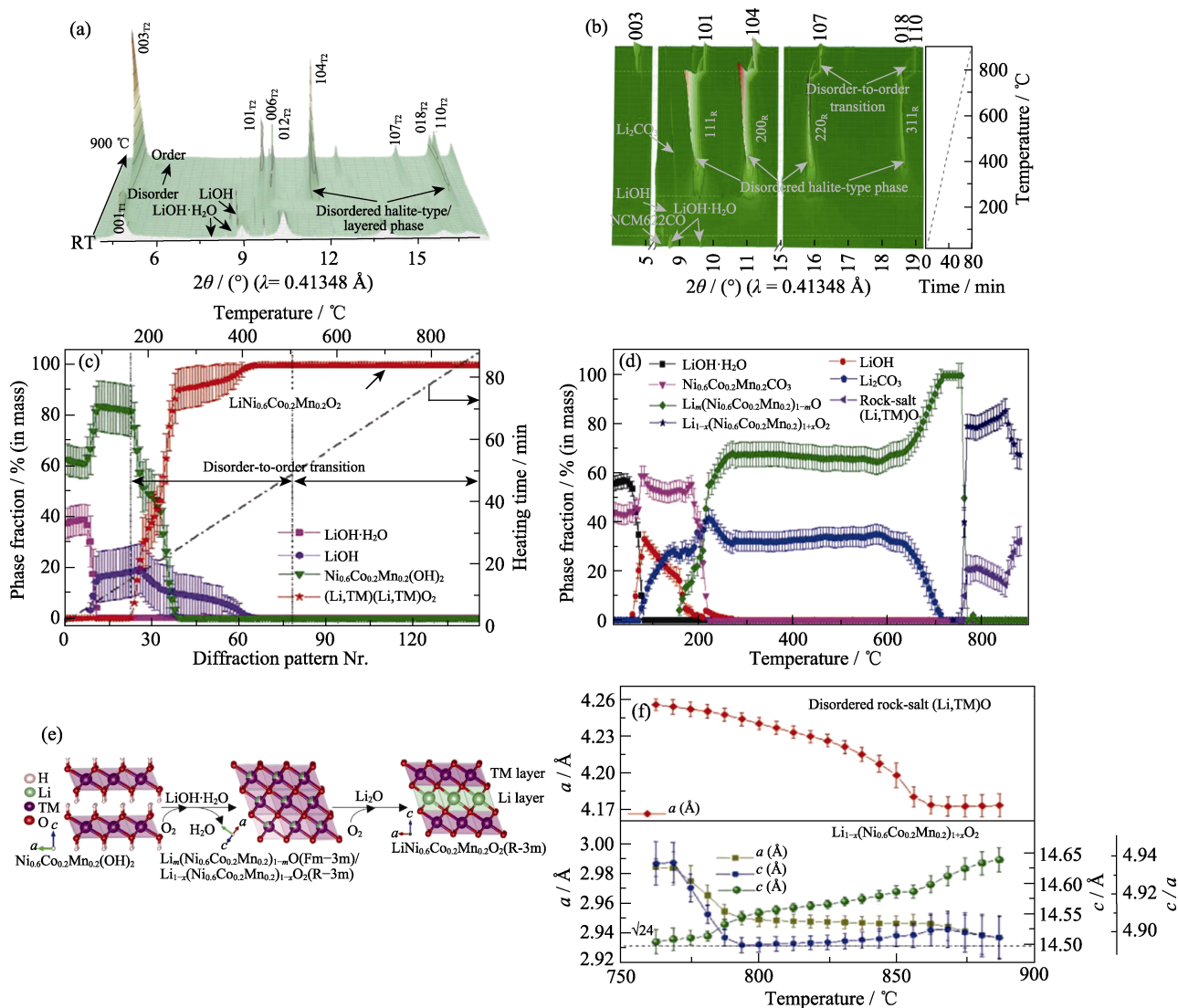


图 6 正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的合成过程温度分辨 XRD 表征结果^[43]

Fig. 6 Temperature-resolved XRD characterization of synthesis process of cathode material

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (© 2021, Wiley-VCH)^[43]

(a) *In situ* XRD patterns of the mixture of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ during heating and (c) corresponding weight fractions of different phases as a function of temperature; (b) 3D profiles of *in situ* XRD patterns, corresponding (d) evolution of phase fraction and (f) lattice parameters of the samples as a function of heating temperature starting from mixture of the $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$ and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; (e) Schematic illustration of structural evolution during synthesis of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$; In (a, b), the subscripts T1, T2 and R represent $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ (P-3m1, T1 phase), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (R-3m, T2 phase) and the rock-salt-type, respectively. 1 Å=0.1 nm

Colorful figures are available on website

时跟踪正极材料在充放电过程中晶格参数的变化规律, 有助于理解其退化和衰减机理, 本节讨论一些近期的相关实例。

对于锂离子电池层状正极材料在循环过程中结构稳定性的研究, 一般认为, 在深度脱锂, 即高电压下, c 轴的剧烈变化会导致循环过程中活性粒子开裂、颗粒间出现裂纹以及宏观应变, 这可能是高电压下电池循环性能较差的原因之一^[45-48]。Li 等^[49]通过原位 XRD 及 Rietveld 精修研究了高镍层状正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 的衰减机理, 首先对 NCM811/Li 半电池进行了原位 XRD 表征, 如

图 8(a) 所示, NCM811 的 (003) 峰在首次充电时先向低角度移动, 而后向高角度移动, 表明锂层间距先增大后减小, 放电过程则相反。在第二个充放电过程中衍射峰位的变化是可逆的。图 8(b) 为充放电过程中晶胞参数随容量及电压的变化规律, 在整个充电过程中, 随着电压增大, 晶胞参数 a 逐渐减小, c 则先增大后减小。值得注意的是晶胞参数随电压的变化是可逆的, 表明在充放电循环过程中晶胞沿 c 轴出现了反复的膨胀与收缩。同时, 他们对比了原始材料及循环后材料在不同充电状态下的晶胞参数变化, 研究了 NCM811/石墨软包电池在循环 200 个

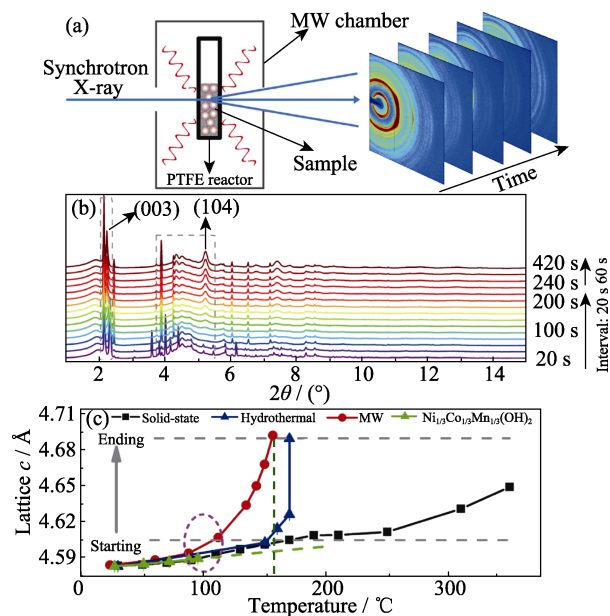


图 7 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) 的微波水热合成原位 XRD 表征结果^[44]

Fig. 7 *In-situ* XRD characterization of microwave (MW) hydrothermal synthesis of NCM111 (© 2020, AAAS)^[44]

(a) Schematic illustration of the experimental setup specialized for fast synchrotron X-ray probing of the microwave hydrothermal synthesis; (b) Time resolved synchrotron XRD patterns during MW hydrothermal synthesis of NCM111; (c) Lattice parameter c of the $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ precursor (green) as a function of temperature during solid-state synthesis (black), hydrothermal synthesis (blue), and MW hydrothermal synthesis (red). $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$. Colorful figures are available on website

周期后正极材料的晶体结构特征, 如图 8(c)所示。XRD 精修结果表明, 几种状态下的晶胞参数 c 接近, “Li/Ni 反位”也没有明显差异, 说明高镍层状正极材料在充放电过程中的晶体结构变化较小, 这可能不是导致高电压下循环性能变差的主要原因。

富锂层状正极材料的结构退化机理同样受到了研究者的广泛关注^[50-53]。Wang 等^[54]通过原位同步辐射 XRD 研究了富锂层状正极材料在首次及第 201 次充放电过程中的结构变化规律, 图 9(a)为 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 正极材料第 201 次充放电原位 XRD 图谱, XRD 数据的精修结果中(003)峰在充电初期逐渐向较低的角度偏移, 这说明锂离子脱出后过渡金属层之间的斥力增大导致晶胞参数 c 增大(图 9(b))。然而, 值得注意的是, 这一过程在 201 次充电中被推迟到更高的电压(图 9(b)), 这主要是由于在不断地充放电过程中“Li/Ni 反位”增加, 引起了更高的锂离子扩散势垒。此外, 第 201 次充放电过程与首次充放电过程相比, 晶胞参数 c 变化较小, 晶胞体积变化(2.0%)比首次充放电(1.1%)增加了近两倍。较大的体积变化可能会进一步加剧材料内部的应力, 导致循环性能变差。另外作者结合 X 射线吸收近边谱(XANES)结果分析表明, 富锂层状正极材料的电化学衰减主要是由不同过渡金属之间的

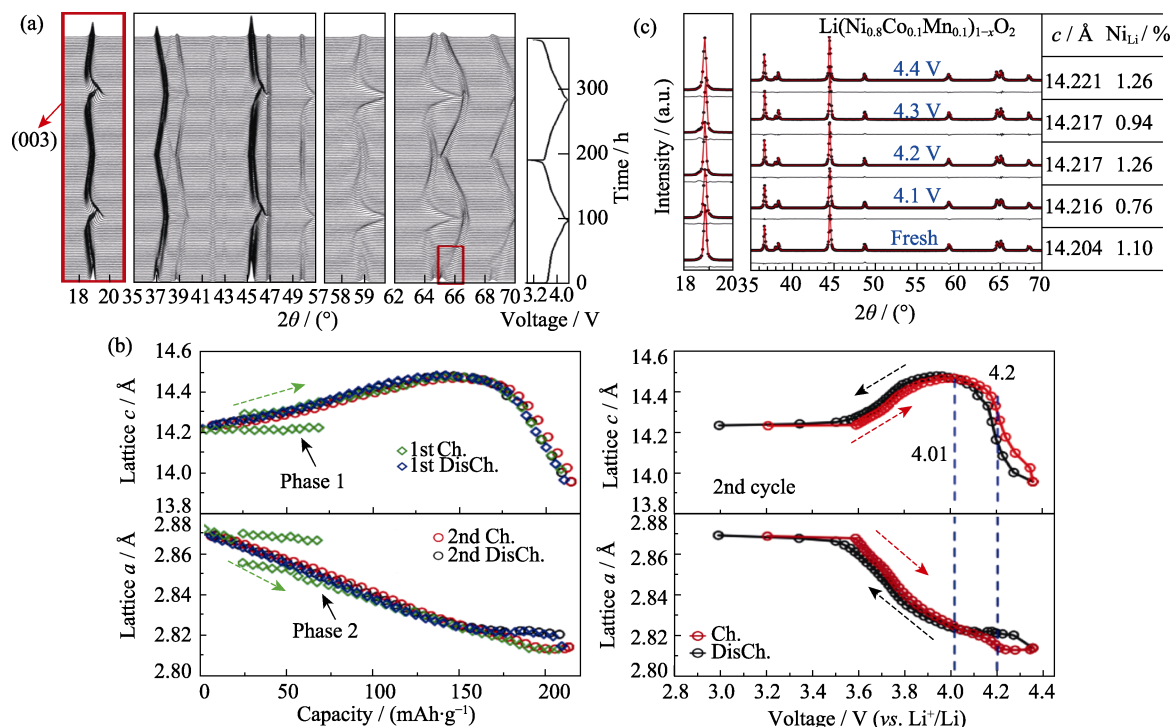


图 8 高镍正极 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的充放电原位 XRD 表征结果^[49]

Fig. 8 *In situ* XRD characterization of Ni-rich cathode $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) during charge-discharge (© 2015, ECS)^[49]

(a) *In-situ* XRD patterns of NCM811 cycled between 3.0–4.4 V at a rate of $C/100$ for two cycles; (b) Cell parameters c and a as functions of specific capacity and cell potential; (c) XRD refinement patterns, corresponding cell parameters and Li/Ni occupation information of fresh NCM811 electrode and the recovered electrodes that cycled 200 times to 4.1, 4.2, 4.3 and 4.4 V, respectively. $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$; Ch: Charged; DisCh: Discharged. Colorful figures are available on website

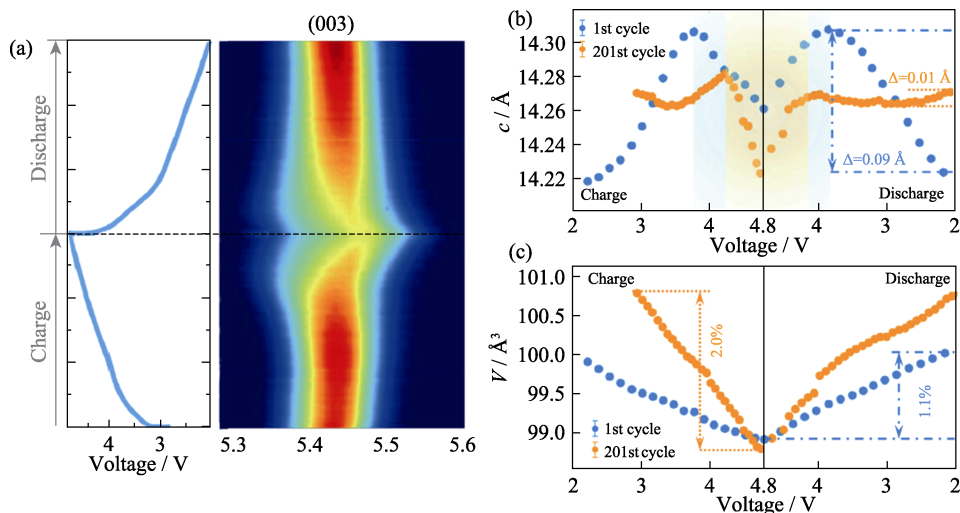


图 9 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的充放电原位同步辐射 XRD 表征结果^[54]

Fig. 9 *In-situ* XRD characterization of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ during charge-discharge process (© 2021, Springer Nature)^[54]
(a) Charge-discharge curve and corresponding contour plot of XRD pattern during the 201st cycle with the colour red to blue representing the decreasing peak intensity; (b, c) Lattice parameters (c and V) as functions of potential during the 1st and 201st cycles after the electrode activated at a rate of 0.1C. 1 Å=0.1 nm. Colorful figures are available on website

异步反应和化学-力学不稳定性所导致。

在锂离子电池的实际应用中,快速充电性能也是备受关注的重要指标之一。当设计高功率应用的电池材料时,电极材料的快速充放电过程可能与小倍率时的情况有很大不同,因此,深入理解其结构演变过程至关重要^[55-56]。而具有数据采集快、亮度高特点的原位同步辐射 XRD 是研究电极材料在大电流密度下快速动态特性的重要表征手段。Quilty 等^[57]利用原位同步辐射 XRD 研究了 NCM811/石墨电池中 NCM811 正极在不同充电倍率下的结构退化机理。他们首先对比了 NCM811 正极在充电倍率为 1C 和 4C 下的结构变化规律(1C=190 mA·g⁻¹)。分别选取四个不同状态的电池:不同的循环条件(初始与 150 次循环后)和充电倍率(1C 与 4C)。图 10 为 XRD 精修后的晶胞参数(a , c , V)随充放电的变化规律,晶胞参数 a 和 c 的变化趋势没有明显区别。但值得注意的是,无论是初始电极还是 150 次循环后的电极,1C 充电时的晶胞体积变化相比 4C 更大,循环过程中体积变化更大可能导致正极材料颗粒破碎,阻抗增大以及产生新的界面副反应,从而造成容量衰减。

锂离子电池正极材料除了在充放电过程中的动态结构衰退,还有在材料存储过程及电池静置过程中的静态结构降解行为,如高镍层状正极材料在空气中储存时容易受到 H₂O 的攻击,导致表面结构相转化、“Li/Ni 反位”等一系列严重影响电化学性能的问题^[21, 58]。Lü 等^[58]通过 XRD 精修建立了高镍层状正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)在储存过程中结构演变与电化学性能之间的“构-效”关系。XRD

精修结果表明,高镍层状正极材料 NCA 在储存过程中会形成岩盐相,并出现“Li/Ni 反位”增加的现象,这显著降低了 Li⁺的固相扩散动力。

尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料在高温下会发生严重的自放电行为,成为影响其大规模应用的主要因素之一^[59-60]。Tang 等^[61]通过原位 XRD 精修研究了 LiMn_2O_4 在高温自放电过程中的结构变化。结果表明, LiMn_2O_4 的电压逐步降低,主要经历了 $\text{Mn}_2\text{O}_4 + 0.5\text{Li}^+ + 0.5\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及固溶反应 ($\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 + 0.5\text{Li}^+ + 0.5\text{e}^- \rightarrow \text{LiMn}_2\text{O}_4$) 两个反应过程,证明了 LiMn_2O_4 正极材料的自放电过程与锂逐步嵌入晶格有关。

3.4 在正极材料结构改性中的应用

在锂离子电池正极材料的结构改性研究中,通过 XRD 精修可以确定晶胞参数、原子坐标等信息,特别是对于掺杂改性,可以明确掺杂原子占位信息,以及掺杂后晶体结构的变化情况,进而阐明材料性能改善机理。

在对聚阴离子型正极材料 LiMPO_4 (M=Fe, Mn) 的改性研究中,一般采用掺杂等方式改善结构稳定性和电化学性能。Yang 等^[62]合成了 LiFePO_4 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{PO}_4$ (M=Mg²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, V³⁺), 通过 XRD Rietveld 精修研究了阳离子掺杂对 LiFePO_4 结构特征的影响规律,进而明确了电化学性能改善的机理,结果如表 2 所示。掺杂原子进入了 Fe 位,掺杂元素较大的离子半径诱导 Li-O 键增长,导致键能降低,促进了锂离子传输,改善了电化学性能。其中 $\text{LiFe}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{PO}_4$ 的 Li-O 键最长,表现出最优的电化学性能,在 1C 电流密度下放电容量达到 136 mAh·g⁻¹。

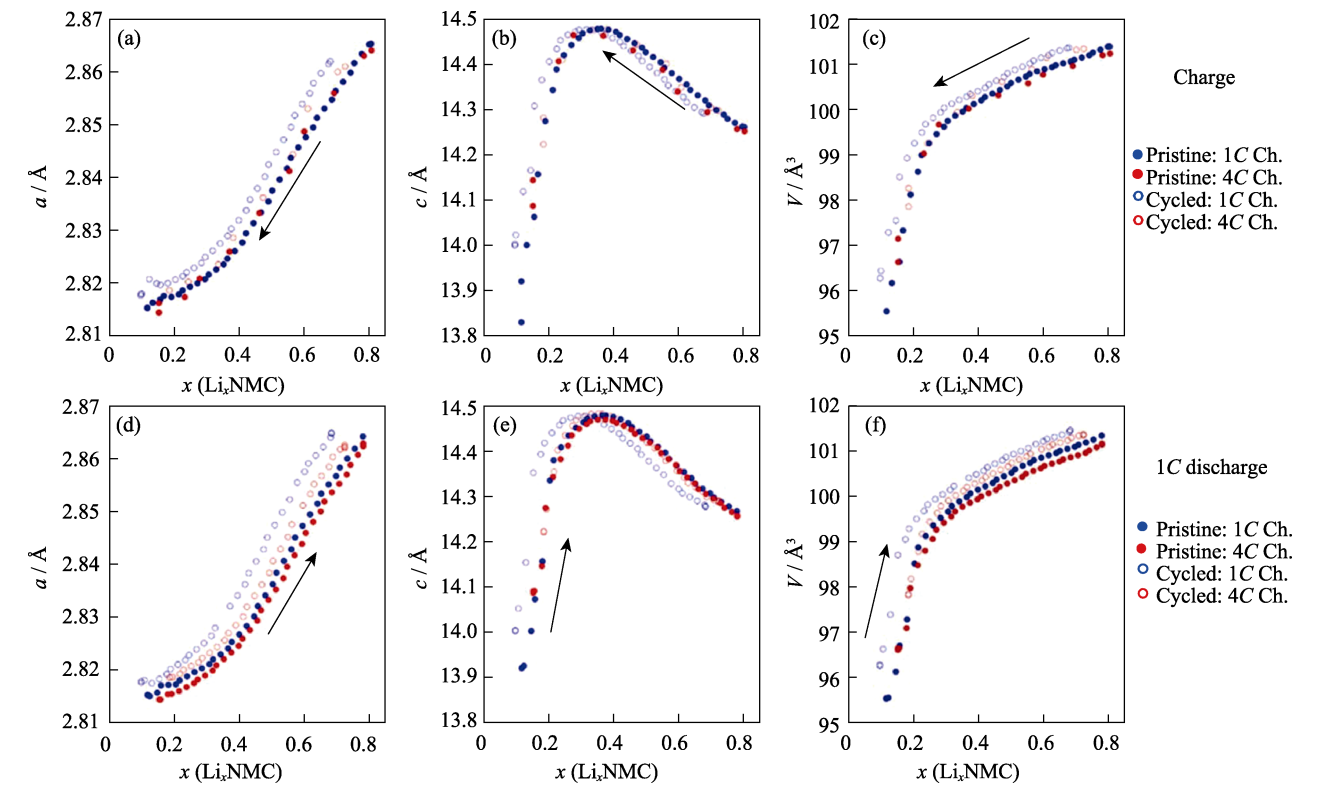


图 10 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的充放电原位 XRD Rietveld 精修结果^[57]
Fig. 10 *In-situ* XRD Rietveld refinement results of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials during charge and discharge process (© 2022, ECS)^[57]
(a, d) Lattice parameters a ; (b, e) Lattice parameters c ; (c, f) Unit cell volumes. 1 Å=0.1 nm.
Colorful figures are available on website

表 2 LiFePO_4 和 $\text{LiFe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{PO}_4$ 的结构精修结果^[62]

Table 2 Structure refinement result of LiFePO_4 and $\text{LiFe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{PO}_4$ (M=Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺ , V ³⁺) (© 2010, EC) ^[62]						
Sample	Doped atomic radius/nm	Displace ion radius/nm	Lattice constant/nm	Lattice volume/nm ³	Interatomic distance/nm	Reliability factor
LFP	$r_{\text{Fe}} = 0.172$	$r_{\text{Fe}^{2+}} = 0.074$	$a=1.031634$ $b=0.600129$ $c=0.469139$	0.29045	Li-O ₁ :0.21664 Li-O ₂ :0.20901 Li-O ₃ :0.21651 Li-O:0.214050	$R_{\text{wp}} = 7.72\%$ $R_{\text{p}} = 5.63\%$ $\chi^2 = 2.794$
LFMgP	$r_{\text{Mg}} = 0.172$	$r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.065$	$a=1.031583$ $b=0.600035$ $c=0.469090$	0.29036	Li-O ₁ :0.21712 Li-O ₂ :0.21041 Li-O ₃ :0.21665 Li-O:0.214720	$R_{\text{wp}} = 9.32\%$ $R_{\text{p}} = 6.79\%$ $\chi^2 = 2.878$
LFAIP	$r_{\text{Al}} = 0.182$	$r_{\text{Al}^{3+}} = 0.050$	$a=1.032204$ $b=0.600358$ $c=0.469072$	0.29068	Li-O ₁ :0.21670 Li-O ₂ :0.21001 Li-O ₃ :0.21747 Li-O:0.214730	$R_{\text{wp}} = 9.14\%$ $R_{\text{p}} = 6.60\%$ $\chi^2 = 2.989$
LFNiP	$r_{\text{Ni}} = 0.162$	$r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.072$	$a=1.031083$ $b=0.599820$ $c=0.468923$	0.29001	Li-O ₁ :0.21734 Li-O ₂ :0.20863 Li-O ₃ :0.21586 Li-O:0.213950	$R_{\text{wp}} = 8.26\%$ $R_{\text{p}} = 6.12\%$ $\chi^2 = 2.929$
LFVP	$r_{\text{V}} = 0.192$	$r_{\text{V}^{3+}} = 0.074$	$a=1.032223$ $b=0.600494$ $c=0.469485$	0.291	Li-O ₁ :0.21864 Li-O ₂ :0.21074 Li-O ₃ :0.21794 Li-O:0.215770	$R_{\text{wp}} = 9.86\%$ $R_{\text{p}} = 7.15\%$ $\chi^2 = 2.426$

表 3 XRD 精修得到 LiFePO_4 改性前后的晶胞参数^[63]Table 3 Cell parameters of LiFePO_4 before and after modification by XRD refinement (© 2021, RSC)^[63]

Sample	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm ³
LFP/C	1.03229	0.60061	0.46941	0.29104
LFP/C-YF-1	1.03054	0.59985	0.46903	0.28994
LFP/C-YF-2	1.03082	0.59977	0.46874	0.28980
LFP/C-YF-3	1.03069	0.59989	0.46892	0.28994

类似地, 通过 XRD Rietveld 精修确定阴离子协同掺杂时的聚阴离子型正极材料晶体结构信息也较为普遍。最近, Wang 等^[63]研究了 Y, F 协同掺杂的 LiFePO_4 正极材料的结构信息及电化学性能, 分别对 LiFePO_4/C (LFP/C)、 $\text{LiFe}_{0.995}\text{Y}_{0.005}\text{PO}_{3.996}\text{F}_{0.004}/\text{C}$ (LFP/C-YF-1)、 $\text{LiFe}_{0.994}\text{Y}_{0.006}\text{PO}_{3.991}\text{F}_{0.009}/\text{C}$ (LFP/C-YF-2) 和 $\text{LiFe}_{0.988}\text{Y}_{0.012}\text{PO}_{3.99}\text{F}_{0.01}/\text{C}$ (LFP/C-YF-3) 正极材料进行 XRD 精修, 如图 11(a, b)所示。XRD 精修结果见表 3, 掺杂后样品的晶胞参数 *a*、*b* 和 *c* 均变小, 从而导致整个晶胞体积缩小。F⁻占据 O²⁻位, Y³⁺占据 Fe²⁺位, F⁻离子的半径(0.133 nm)小于 O²⁻(0.14 nm), 导致单位晶胞体积缩小, 而 Y³⁺的半径(0.09 nm)大于 Fe²⁺(0.078 nm), 会导致单位晶胞体积膨胀。因此, 整个晶胞的体积收缩意味 F 已经掺入到 LiFePO_4 的晶格中。此外, Y³⁺占据 Fe²⁺位使得结构中形成更多的 Li 空位, 进而改善锂离子扩散能力。更值得注意的是,

如图 11(c, d)所示, 与未掺杂的材料相比, 掺杂后材料的 Li-O 键增长而 P-O 键缩短。Li-O 增长使 Li 离子更容易嵌入和脱出晶格, 进而表现出优异的高倍率充放电能力, LFP/C-YF-2 正极材料在 10C 电流密度(1C=170 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)下, 放电比容量可以达到 135.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

层状正极材料的掺杂改性一直是锂离子正极材料的研究热点, Wang 等^[64]将 Al、Ti 体相掺杂和 Mg 表面掺杂的策略应用于 LiCoO_2 正极, 对合成的材料进行 XRD Rietveld 精修, 结果如表 4 所示。Mg 占据晶胞中的 3a 位点, 即 Li 位, 而 Al、Ti 占据 Co 位(3b 位点)。另外, 掺杂后的晶胞参数 *c* 及晶胞体积变大, 这主要是由于 Ti⁴⁺的离子半径较大。晶胞参数 *c* 对应锂层间距, 较大的锂层间距有利于锂离子快速传输; 而较强的 Al-O 键使其结构更稳定。

近年来, 单晶层状正极材料引起了研究者的极大兴趣, 与多晶材料相比, 其主要优点在于优异的锂离子传输性能及结构稳定性^[65], 充分关注充放电过程中的晶体结构变化规律对于阐明单晶材料在电化学性能的优势必不可少。Yang 等^[66]借助原位同步辐射 XRD 及精修讨论了单晶与多晶富锂层状正极材料 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ (LLNMO)的结构稳定性, 通过精修获得了单晶(LLNMO-SC)和多晶材料(LLNMO-PC)的晶体结构信息, 如图 12(a, b)所示,

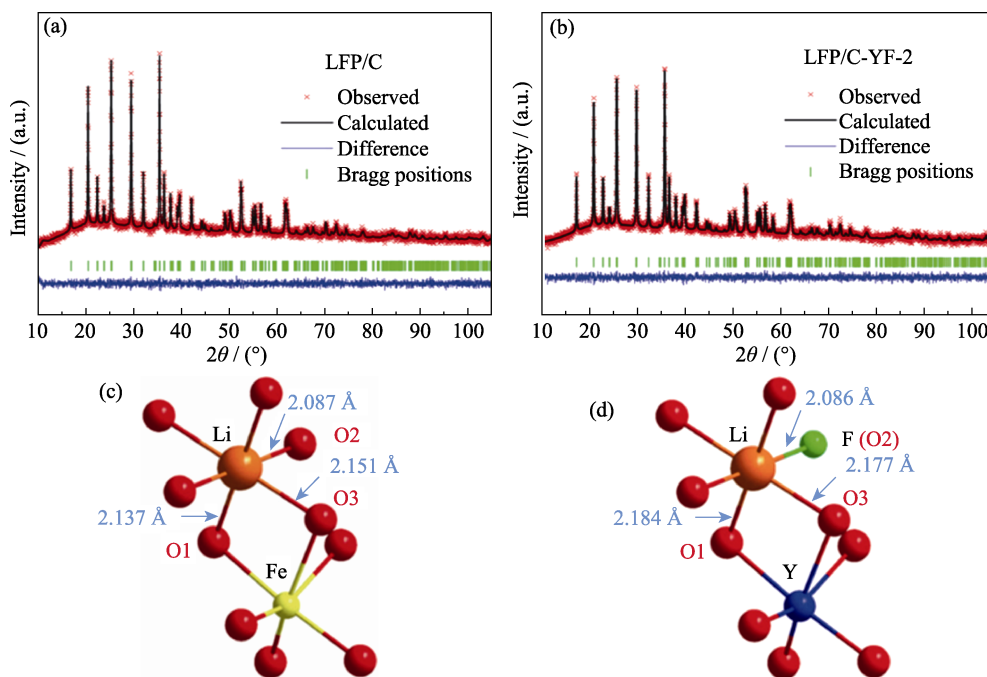
图 11 LiFePO_4 改性前后 XRD 精修结果^[63]

Fig. 11 XRD Rietveld refinement results of LiFePO_4 before and after modification (© 2021, RSC)^[63]
(a, b) XRD Rietveld refinement patterns of (a) LFP/C and (b) LFP/C-YF-2; (c, d) Schematic diagrams of change in Li-O bond length of (c) LFP/C and (d) LFP/C-YF-2. 1 Å=0.1 nm. Colorful figures are available on website

表 4 Al、Ti、Mg 共掺杂 LiCoO₂ 及纯 LiCoO₂ 的 XRD 结构精修结果^[64]
Table 4 XRD refinement result of Al, Ti, Mg co-doped LiCoO₂ and bare LiCoO₂ (© 2019, Wiley-VCH)^[64]

Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Occupancy	<i>U</i> _{iso}
Li ^a	3a	0	0	0	1.000	0.014(6)
Co ^a	3b	0	0	0.50000	1.000	0.023(8)
O ^a	6c	0	0	0.2300(6)	1.000	0.049(1)
Li ^b	3a	0	0	0	0.98(1)	0.020(1)
Mg ^b	3a	0	0	0	0.01(9)	0.020(1)
Co ^b	3b	0	0	0.50000	0.99(7)	0.001(2)
Al ^b	3b	0	0	0.50000	0.002(0)	0.001(2)
Ti ^b	3b	0	0	0.50000	0.001(0)	0.001(2)
O ^b	6c	0	0	0.2476(3)	1.000	0.068(5)

^a: Bare LiCoO₂ (*R*_{wp}=1.31%, *R*_p=0.86%, χ^2 =1.231); LiCoO₂ (space group: R-3m); Lattice parameters: *a*=*b*=0.28158(5) nm, *c*=1.40513(2) nm, α = β =90°, γ =120°; Volume = 0.0964869 nm³
^b: Al, Ti, Mg co-doped LiCoO₂ (*R*_{wp}=3.37%, *R*_p=1.70%, χ^2 =1.023); LiCoO₂ (space group: R-3m); Lattice parameters: *a*=*b*=0.28166(3) nm, *c*=1.40560(3) nm, α = β =90°, γ =120°; Volume=0.0965720 nm³

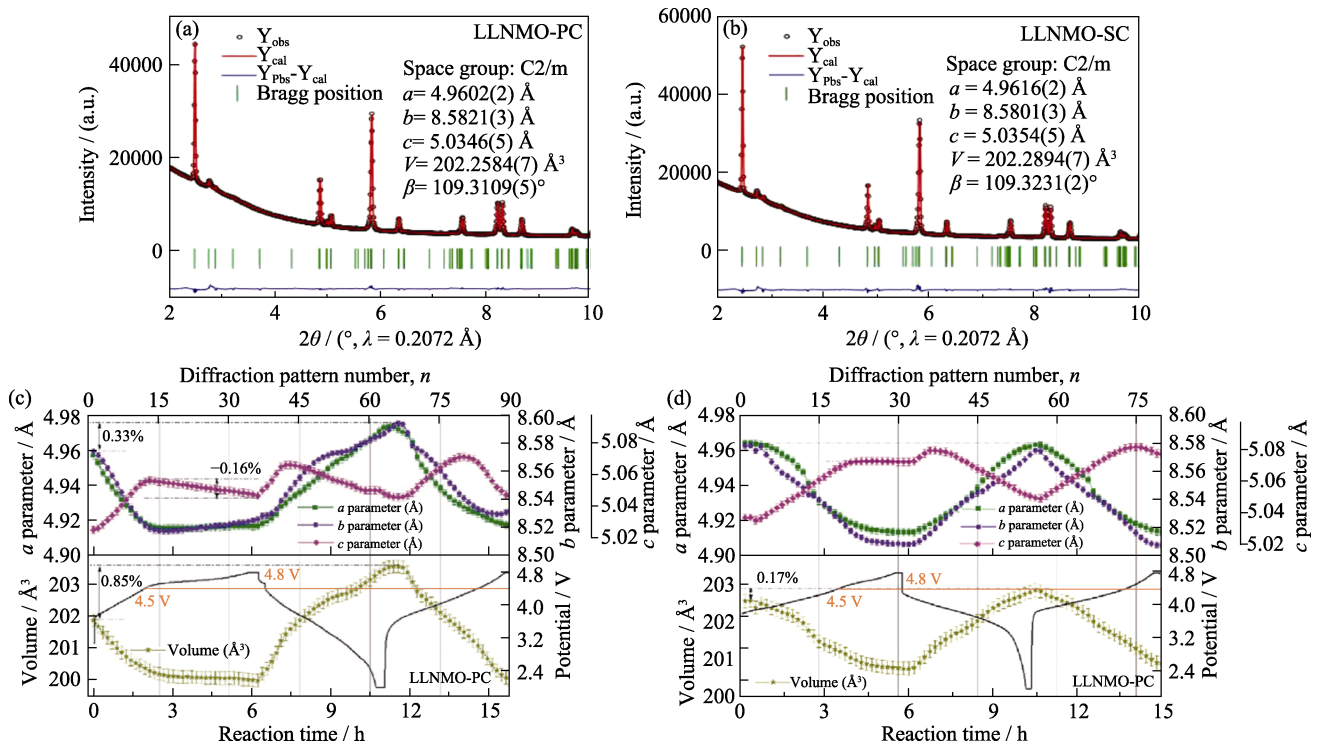


图 12 Li(Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6})O₂ 正极材料的 XRD 结构精修结果^[66]
Fig. 12 XRD Rietveld refinement results of Li(Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6})O₂ cathode materials (© 2022, Wiley-VCH)^[66]
(a, b) Experimental XRD patterns and Rietveld refinement results of (a) LLNMO-PC and (b) LLNMO-SC; (c, d) Changes of lattice parameters (*a*, *b*, *c*, and *V*) for (c) LLNMO-PC and (d) LLNMO-SC electrodes during charge and discharge
1 Å=0.1 nm. Colorful figures are available on website

两种材料的晶体结构均为 C2/m 空间群, 且具有相似的晶胞参数。充放电过程中晶胞参数的变化规律如图 12(c, d)所示, 结果表明在第一次充电至 4.5 V 的过程中, LLNMO-PC 与 LLNMO-SC 的晶胞参数具有相同的变化规律, 但充电至 4.8 V 的过程中, LLNMO-PC 的晶胞参数 *c* 变化较明显, 而 LLNMO-SC 几乎保持恒定, 证明了单晶材料在 4.5~

4.8 V 范围内的结构稳定性。值得一提的是, 在第一次循环前后, LLNMO-SC 的晶胞参数 *a*、*b*、*c* 和晶胞体积 *V* 的变化分别为 0.00012、0.00039、0.00104 nm 和 0.0003441 nm³, 远远小于 LLNMO-PC 的变化 (0.00112、0.00189、0.00221 nm 和 0.0014018 nm³), 有力地证明了单晶材料在循环过程中具有优异的结构可逆性和稳定性。

高镍层状正极材料中“Li/Ni 反位”导致锂离子扩散困难,原子掺杂是抑制“Li/Ni 反位”的常见改性手段。而 XRD 精修可以精确计算高镍层状正极材料“Li/Ni 反位”占比。最近, Tan 等^[67]利用 XRD 精修证明了 Pr 掺杂对高镍层状正极材料 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 中“Li/Ni 反位”的抑制作用,结果表明 Pr 占据了晶格中的 Ni 位,通过计算不同 Pr 掺杂量的材料中“Li/Ni 反位”比例,发现随着 Pr 掺杂量增大,“Li/Ni 反位”比例降低,证明 Pr 掺杂有利于抑制“Li/Ni 反位”,进而改善材料的锂离子扩散能力。由于“Li/Ni 反位”比例较低,掺杂后材料在循环过程中的结构稳定性得到了明显改善,充放电 100 圈后容量保持率从 78.7%提升至 90.8%。另外, Zhang 等^[68]同样通过 XRD 精修证明 Mg 与 Al 共同掺杂对高镍层状正极材料 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 中的“Li/Ni 反位”有明显抑制作用。Mg, Al 共掺杂高镍层状正极材料的“Li/Ni 反位”占 6.49%,而仅 Mg 掺杂、未掺杂的高镍层状正极材料中“Li/Ni 反位”占比分别为 7.39%、9.12%。“Li/Ni 反位”占比较低,使材料具有优异的大倍率放电能力,在 10C ($1\text{C}=180\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 电流密度下放电容量可以达到 $172.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

在尖晶石型正极材料 LiMn_2O_4 的研究中,许多研究者聚焦于通过掺杂的方式解决 Jahn-Teller 效应以改善材料的电化学性能,并借助 XRD 结构精修

揭示掺杂原子在稳定结构方面的作用。Cai 等^[69]研究了 Al 掺杂的 LiMn_2O_4 结构特征。对合成的样品 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.10, 0.16$) 进行 XRD 结构精修,结果如表 5 所示。随着 Al 掺杂量增大,晶胞体积随之变小, Al^{3+} 占据尖晶石结构八面体中 Mn^{3+} 的 16d 位置。在尖晶石结构中晶胞体积较小,使锂离子传输路径缩短,进而改善了锂离子的扩散行为。另外,随着 Al^{3+} 占据 Mn^{3+} 位,晶胞中 Mn^{3+} 的占比降低,缓解了 Jahn-Teller 效应,从而改善了 LiMn_2O_4 的电化学性能。

复相正极材料兼具各相正极材料的优势, XRD 结构精修不仅可以明确相组成、晶胞参数等结构信息,还可以确定复相正极材料的相比比例,以阐明复相材料中各个物相在电化学性能改善方面发挥的作用。Zuo 等^[70]通过 XRD 精修计算了所合成的富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$, XRD 精修图谱如图 13(a)所示。结果表明,所制备的材料由 O2 型 Li_2MnO_3 、O2 型 LiCoO_2 和 O4 型 LiCoO_2 组成,各相质量分数分别为 68.176%、17.163%和 14.461%,表明成功合成了含有 O2 结构型富锂锰基正极材料,具有这种结构的正极材料展现出优异的电化学性能,放电比容量达到 $400\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。同样地, Cao 等^[71]通过 XRD Rietveld 精修确定了锂离子电池复相正极材料 $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (LMVP/C) 的晶体结构和相含量,如图 13(b)。 LiMnPO_4 (LMP) 相和

表 5 Al 掺杂 LiMn_2O_4 的 XRD 结构精修结果^[69]
Table 5 XRD structure refinement result of Al doped LiMn_2O_4 (© 2019, Elsevier Ltd.)^[69]

Formula	Calculated				Experimental	
	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³	a/nm	V/nm ³
$\text{Li}_8\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}$	0.886205	0.886205	0.886205	0.695990	—	—
$\text{Li}_8\text{Mn}_{15}\text{AlO}_{32}$	0.826725	0.826725	0.826725	0.567617	0.82507	0.561658
$\text{Li}_8\text{Mn}_{14}\text{Al}_2\text{O}_{32}$	0.831493	0.831493	0.799071	0.552416	0.82466	0.560821
$\text{Li}_8\text{Mn}_{13}\text{Al}_3\text{O}_{32}$	0.814375	0.826337	0.820583	0.551780	0.82110	0.553590

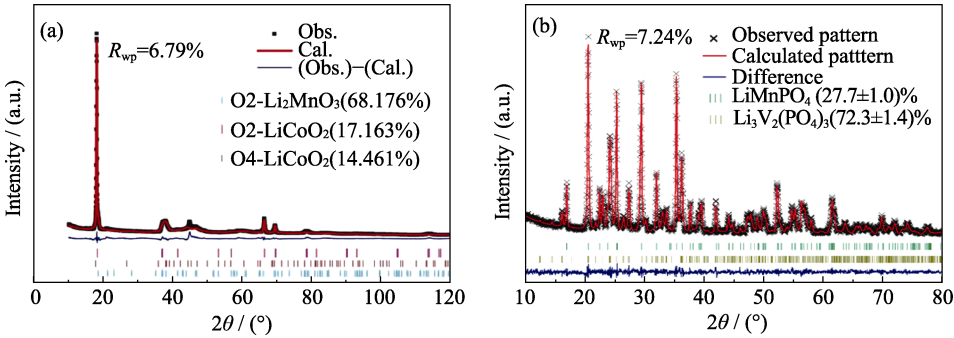


图 13 复相正极材料的 XRD 精修图谱
Fig. 13 Refined XRD patterns of multiphase materials
(a) $\text{Li}_{1.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ (© 2018, Wiley-VCH)^[70]; (b) $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (© 2016, American Chemical Society)^[71]

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP)相的 Rietveld 精修分别基于正交(空间群 Pb nm)和单斜晶(空间群 P21/n)晶体结构。对比 LMVP/C 与单相 LMP 及 LVP 的晶胞体积变化,结果表明 LMVP 的晶胞体积大于 LMP,而小于 LVP,因此,可以认为 LMVP 中存在 LMP 与 LVP 互相掺杂的现象,这有利于提高其电导率及锂离子扩散系数。同时通过 Rietveld 精修计算了 LMP 和 LVP 的质量分数分别为 $(27.7\pm 1.0)\%$ 和 $(72.3\pm 1.4)\%$ 。近年来,关于通过 XRD Rietveld 精修确定层状/尖晶石复相正极材料结构特征的报道也较为常见。Lu 等^[72]研究了 $\text{Li}_{0.87}\text{Mn}_{0.80}\text{O}_{1.81}\text{F}_{0.19}$ (LMOF)正极材料的结构特征。XRD Rietveld 精修结果表明, LMOF 是由层状相(R-3m)和尖晶石相(Fd-3m)两相组成,其相含量分别为 86.56%和 13.44%。此外,精修结果表明 F 占据 O 位,形成较强的 Mn-F 键,抑制了 Mn 向 Li 空位迁移,进而稳定层状结构。

4 结论与展望

综上所述,锂离子电池正极材料的结构不同,导致锂的配位环境也出现差别,进而表现出不同的化学稳定性及锂离子传输特征,XRD Rietveld 结构精修是研究正极材料结构信息的强有力工具。本文首先介绍了 XRD 技术及 Rietveld 精修策略,然后围绕几类典型正极材料,重点讨论了 XRD Rietveld 精修在正极材料合成、退化衰减和结构改性中的应用。XRD Rietveld 精修可以揭示正极材料在合成过程中的结构演变规律,为有序结构的定向合成提供指导,以及可以明确正极材料在退化与衰减过程中的晶胞参数变化,深入理解衰减机理,进一步指导正极材料的结构改性,对建立材料结构特征与性能间的“构-效”关系具有重要意义。

在未来科学研究中,发展高能 X 射线技术对正极材料的结构研究意义重大,如 X 射线自由电子激光(XFEL), XFEL 产生的飞秒 X 射线使其表现出纳米尺度空间分辨率和飞秒尺度时间分辨率,有益于对锂电正极材料的动态行为进行快速时间分辨研究,结合 Rietveld 精修,可以深入研究非平衡状态下的结构演变^[73],如精准跟踪化学/电化学过程中亚稳态中间相的形成,快速充电下的动态失效模式等实际问题,这将为正极材料退化和失效以及正极材料的定向合成机制提供清晰的见解。然而,XRD 技术一般反馈正极材料内部平均结构信息,对于局部精细结构信息的解析略显不足,特别是对于轻元素(Li、O)的识别能力有限,以及无法区分相邻原子序

数元素(如 Ni、Co、Mn)。因此还需要和其他多种技术手段相结合来深入理解正极材料的精细结构。利用光子与物质相互作用的原理对正极材料的结构表征除了常见的 X 射线衍射外,还有用于分析局域结构的扩展 X 射线吸收精细谱、识别晶格畸变的拉曼光谱等。当然,除了利用光子与物质的相互作用外,还有利用电子与物质的相互作用,如电子衍射,分析纳米尺度正极材料局部原子排列;利用中子与物质相互作用的中子衍射,精确区分邻近原子及 Li 等轻原子的占位信息。未来发展高能 XRD Rietveld 精修与其他结构表征手段的高度有机结合,对推动锂离子电池正极材料的结构解析及发展具有重要意义。

参考文献:

- [1] 郑琼,江丽霞,徐玉杰,等. 碳达峰、碳中和背景下储能技术研究进展与发展建议. 中国科学院院刊, 2022, **37**(4): 529.
- [2] TARASCON J, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861): 359.
- [3] ZENG H, HANG F. Energy materials in new era. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(2): 113.
- [4] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, **451**(7179): 652.
- [5] XIANG J, WEI Y, ZHONG Y, *et al.* Building practical high-voltage cathode materials for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2022, **34**(52): 2200912.
- [6] WANG L, QIU J, WANG X, *et al.* Insights for understanding multiscale degradation of LiFePO_4 cathodes. *eScience*, 2022, **2**(2): 125.
- [7] ASSAT G, TARASCON J M. Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries. *Nature Energy*, 2018, **3**(5): 373.
- [8] CHEN Z, ZHANG W, YANG Z. A review on cathode materials for advanced lithium ion batteries: microstructure designs and performance regulations. *Nanotechnology*, 2020, **31**(1): 012001.
- [9] 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. *RSC Advance*, 2022, **12**(31): 20360.
- [10] RIETVELD H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 1967, **22**(1): 151.
- [11] BRAGG W L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 1913, **89**(610): 248.
- [12] CULLITY B D. Elements of X-ray diffraction. Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 1978: 102.
- [13] HULBERT S L, WILLIAMS G P. I. Synchrotron Radiation Sources. In: SAMSON J A R, EDERER D L. Experimental Methods in the Physical Sciences. Salt Lake City: Academic Press, 1998: 1-25.
- [14] MORCRETTE M, CHABRE Y, VAUGHAN G, *et al.* In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials. *Electrochimica Acta*, 2002, **47**(19): 3137.

- [15] HUANG N, DENG H, LIU B, *et al.* Features and futures of X-ray free-electron lasers. *The Innovation*, 2021, **2(2)**: 100097.
- [16] ISHIKAWA T. Accelerator-based X-ray sources: synchrotron radiation, X-ray free electron lasers and beyond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2019, **377(2147)**: 20180231.
- [17] WELZEL U, MITTEMEIJER E J. Laboratory Instrumentation for X-Ray Powder Diffraction: Developments and Examples// MITTEMEIJER E J, WELZEL U. *Modern Diffraction Methods*. San Francisco: John Wiley and Sons, 2012: 359–398.
- [18] DAHN J R, HAERING R R. Anomalous Bragg peak widths in Li_xTiS_2 . *Solid State Communications*, 1981, **40(3)**: 245.
- [19] XIA M, LIU T, PENG N, *et al.* Lab-scale *in situ* X-ray diffraction technique for different battery systems: designs, applications, and perspectives. *Small Methods*, 2019, **3(7)**: 1900119.
- [20] LLEWELLYN A V, MATRUGLIO A, BRETT D J L, *et al.* Using *in-situ* laboratory and synchrotron-based X-ray diffraction for lithium-ion batteries characterization: a review on recent developments. *Condensed Matter*, 2020, **5(4)**: 75.
- [21] MUHAMMAD S, LEE S, KIM H, *et al.* Deciphering the thermal behavior of lithium rich cathode material by *in situ* X-ray diffraction technique. *Journal of Power Sources*, 2015, **285**: 156.
- [22] MCCUSKER L B, VON DREELE R B, COX D E, *et al.* Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 1999, **32(1)**: 36.
- [23] YOUNG R A. The Rietveld method. New York: Oxford University Press, 1993: 1.
- [24] THOMAS M G S R, BRUCE P G, GOODENOUGH J B. AC impedance analysis of polycrystalline insertion electrodes: application to $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. *Journal of The Electrochemical Society*, 1985, **132(7)**: 1521.
- [25] ASTUTI F, MAGHFIROHTUZZOIMAH V L, INTIFADHAH S H, *et al.* Local structure and electronic structure of LiFePO_4 as a cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, **1951(1)**: 012007.
- [26] YU F, WANG Y, GUO C, *et al.* Spinel LiMn_2O_4 cathode materials in wide voltage window: single-crystalline *versus* polycrystalline. *Crystals*, 2022, **12(3)**: 317.
- [27] LÜ Y, HUANG S, ZHAO Y, *et al.* A review of nickel-rich layered oxide cathodes: synthetic strategies, structural characteristics, failure mechanism, improvement approaches and prospects. *Applied Energy*, 2022, **305**: 117849.
- [28] NIE L, CHEN S, LIU W. Challenges and strategies of lithium-rich layered oxides for Li-ion batteries. *Nano Research*, 2023, **16**: 391.
- [29] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, **144(4)**: 1188.
- [30] RADZI Z I, ARIFIN K H, KUFIAN M Z, *et al.* Review of spinel LiMn_2O_4 cathode materials under high cut-off voltage in lithium-ion batteries: challenges and strategies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, **920**: 116623.
- [31] THACKERAY M M. Exploiting the spinel structure for Li-ion battery applications: a tribute to John B. Goodenough. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11(2)**: 2001117.
- [32] GRENIER A, REEVES P J, LIU H, *et al.* Intrinsic kinetic limitations in substituted lithium-layered transition-metal oxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142(15)**: 7001.
- [33] LIU J, WANG J, NI Y, *et al.* Recent breakthroughs and perspectives of high-energy layered oxide cathode materials for lithium ion batteries. *Materials Today*, 2021, **43**: 132.
- [34] YOON C S, PARK K J, KIM U H, *et al.* High-energy Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ cathodes *via* compositional partitioning for next-generation electric vehicles. *Chemistry of Materials*, 2017, **29(24)**: 10436.
- [35] 朱先军, 詹晖, 周运鸿. $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 合成和结构与电化学性能关系. *化学学报*, 2002, **10(60)**: 1742.
- [36] NI L, GUO R, FANG S, *et al.* Crack-free single-crystalline Co-free Ni-rich $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ layered cathode. *eScience*, 2022, **2(1)**: 116.
- [37] HUA W, YANG X, CASATI N P M, *et al.* Probing thermally-induced structural evolution during the synthesis of layered Li-, Na-, or K-containing 3D transition-metal oxides. *eScience*, 2022, **2(2)**: 183.
- [38] ZHAO S, YAN K, ZHANG J, *et al.* Reaction mechanisms of layered lithium-rich cathode materials for high-energy lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60(5)**: 2208.
- [39] YE Z, QIU L, YANG W, *et al.* Nickel-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries. *Chemistry*, 2021, **27(13)**: 4249.
- [40] ZHENG J, YE Y, LIU T, *et al.* Ni/Li disordering in layered transition metal oxide: electrochemical impact, origin, and control. *Accounts of Chemical Research*, 2019, **52(8)**: 2201.
- [41] ZHAO J, ZHANG W, HUQ A, *et al.* *In situ* probing and synthetic control of cationic ordering in Ni-rich layered oxide cathodes. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(3)**: 1601266.
- [42] WEBER R, LI H, CHEN W, *et al.* *In situ* XRD studies during synthesis of single-crystal LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, **167(10)**: 100501.
- [43] WANG S, HUA W, MISSYUL A, *et al.* Kinetic control of long-range cationic ordering in the synthesis of layered Ni-rich oxides. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(19)**: 2009949.
- [44] ZHANG M J, DUAN Y, YIN C, *et al.* Ultrafast solid-liquid intercalation enabled by targeted microwave energy delivery. *Science Advances*, 2020, **6(51)**: eabd9472.
- [45] LEE E J, CHEN Z, NOH H J, *et al.* Development of microstrain in aged lithium transition metal oxides. *Nano Letters*, 2014, **14(8)**: 4873.
- [46] XU C, MARKER K, LEE J, *et al.* Bulk fatigue induced by surface reconstruction in layered Ni-rich cathodes for Li-ion batteries. *Nature Materials*, 2021, **20(1)**: 84.
- [47] PUSHNITSKA K A, KIM A E, POPOVICH A A, *et al.* Structural transformation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material during cycling with overcharge investigated by *in situ* X-ray diffraction. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48(10)**: 6694.
- [48] DE BIASI L, SCHIELE A, ROCA-AYATS M, *et al.* Phase transformation behavior and stability of LiNiO_2 cathode material for Li-ion batteries obtained from *in situ* gas analysis and operando X-ray diffraction. *ChemSusChem*, 2019, **12(10)**: 2240.
- [49] LI J, DOWNIE L E, MA L, *et al.* Study of the failure mechanisms of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, **162(7)**: A1401.
- [50] LIU J, WU Z, YU M, *et al.* Building homogenous Li_2TiO_3 coating

- layer on primary particles to stabilize Li-rich Mn-based cathode materials. *Small*, 2022, **18**(10): 2106337.
- [51] LIU T, LIU J, LI L, *et al.* Origin of structural degradation in Li-rich layered oxide cathode. *Nature*, 2022, **606**(7913): 305.
- [52] ZHANG S, CHEN J, TANG T, *et al.* A novel strategy to significantly enhance the initial voltage and suppress voltage fading of a Li-and Mn-rich layered oxide cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(8): 3610.
- [53] CHERNYAVSKY V, KIM A, KOSHTYAL Y, *et al.* Structural features of complete and partial activation of Li-rich cathodes studied by *in-situ* XRD. *Electrochimica Acta*, 2022, **414**: 140237.
- [54] WANG L, LIU T, DAI A, *et al.* Reaction inhomogeneity coupling with metal rearrangement triggers electrochemical degradation in lithium-rich layered cathode. *Nature Communications*, 2021, **12**(1): 5370.
- [55] YANG Z, CHARALAMBOUS H, LIN Y, *et al.* Extreme fast charge aging: correlation between electrode scale and heterogeneous degradation in Ni-rich layered cathodes. *Journal of Power Sources*, 2022, **521**: 230961.
- [56] SU Y, CHEN G, CHEN L, *et al.* High-rate structure-gradient Ni-rich cathode material for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(40): 36697.
- [57] QUILTY C D, WEST P J, WHEELER G P, *et al.* Elucidating cathode degradation mechanisms in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)/graphite cells under fast charge rates using operando synchrotron characterization. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, **169**(2): 020545.
- [58] LÜ C, LI Z, REN X, *et al.* Revealing the degradation mechanism of Ni-rich cathode materials after ambient storage and related regeneration method. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(7): 3995.
- [59] BLYR A, PASQUIER A D, AMATUCCI G, *et al.* Origin of self-discharge mechanism in LiMn_2O_4 -based Li-ion cells: a chemical and electrochemical approach. *Ionics*, 1997, **3**: 321.
- [60] ZHANG C, SU J, WANG T, *et al.* Significant improvement on electrochemical performance of LiMn_2O_4 at elevated temperature by atomic layer deposition of TiO_2 nanocoating. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**(6): 7890.
- [61] TANG X, ZHOU J, BAI M, *et al.* Investigation of the self-discharge behaviors of the LiMn_2O_4 cathode at elevated temperatures: *in situ* X-ray diffraction analysis and a co-doping mitigation strategy. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(21): 13364.
- [62] YANG M R, KE W H. The doping effect on the electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}^{2+}$, Ni^{2+} , Al^{3+} , or V^{3+}) as cathode materials for lithium-ion cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155**(10): A729.
- [63] WANG H, LAI A, HUANG D, *et al.* Y-F co-doping behavior of LiFePO_4/C nanocomposites for high-rate lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 2021, **45**(12): 5695.
- [64] WANG L, MA J, WANG C, *et al.* A novel bifunctional self-stabilized strategy enabling 4.6 V LiCoO_2 with excellent long-term cyclability and high-rate capability. *Advanced Science* 2019, **6**(12): 1900355.
- [65] GE M, WI S, LIU X, *et al.* Kinetic limitations in single-crystal high-nickel cathodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(32): 17350.
- [66] YANG X, WANG S, HAN D, *et al.* Structural origin of suppressed voltage decay in single-crystalline Li-rich layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ Cathodes. *Small*, 2022, **18**(25): 2201522.
- [67] TAN Z, LI Y, XI X, *et al.* Lattice engineering to refine particles and strengthen bonds of the $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode toward efficient lithium ion storage. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, **10**(11): 3532.
- [68] ZHANG Y, LIU J, XU W, *et al.* Gradient doping Mg and Al to stabilize Ni-rich cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2022, **535**: 231445.
- [69] CAI Z, MA Y, HUANG X, *et al.* High electrochemical stability Al-doped spinel LiMn_2O_4 cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 2020, **27**: 101036.
- [70] ZUO Y, LI B, JIANG N, *et al.* A high-capacity O2-type Li-rich cathode material with a single-layer Li_2MnO_3 superstructure. *Advanced Materials*, 2018, **30**(16): 1707255.
- [71] CAO X, PAN A, ZHANG Y, *et al.* Nanorod-nanoflake interconnected $\text{LiMnPO}_4\cdot\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite for high-rate and long-life lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(41): 27632.
- [72] LU J, CAO B, HU B, *et al.* Heavy fluorination via ion exchange achieves high-performance Li-Mn-O-F layered cathode for Li-ion batteries. *Small*, 2022, **18**(6): 2103499.
- [73] HATSUI T, GRAAFSMA H. X-ray imaging detectors for synchrotron and XFEL sources. *IUCrJ*, 2015, **2**(3): 371.