

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 161–169

Electrochemical Energetics, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 161–169

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-161-169>, EDN: VVLBGN

Научная статья

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ *OPERANDO* ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ФАЗОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ КАТОДА LiCoVO_4

К. С. Рыбаков[✉], А. В. Ушаков

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Рыбаков Кирилл Сергеевич, аспирант, rybakov-ks@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>

Ушаков Арсений Владимирович, кандидат химических наук, доцент, arsenivushakov@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

Аннотация. Определение характеристик методами *in situ* или *operando* очень важно для более глубокого понимания химических и электрохимических процессов, а также процессов деградации, происходящих во время работы литий-ионного аккумулятора.

Предложен вариант электрохимической ячейки *operando* для одновременного исследования структурного и электрохимического поведения электродных материалов. При проектировании ячейки особое внимание уделялось простоте сборки, а также использованию материалов, обеспечивающих высокую химическую и электрохимическую стабильность при циклировании в диапазоне потенциалов от 0 до 5 В vs. Li^+/Li .

В работе представлены первые результаты рентгенодифракционных исследований *operando* материала ванадата(V) кобальта(II)-лития LiCoVO_4 со структурой инвертированной шпинели. Новые результаты по структурному поведению LiCoVO_4 показали однофазный механизм де/интеркаляции лития с обратимым изменением объёма элементарной ячейки на первом цикле около 3.7%. Обратимость изменения снижается на втором цикле вместе с уменьшением циклируемой ёмкости, что объясняется нами перегруппировкой в катионных подрешётках инвертированной шпинели.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, катодный материал, ванадат(V) кобальта(II)-лития, LiCoVO_4 , дифракция рентгеновских лучей, *operando*

Благодарности. Авторы статьи выражают благодарность генеральному директору ОАО «НИТИ-Тесар» А. Хону и инженеру-конструктору ООО «Тесар-ЭКОГАЛЬ» А. О. Семенову за помощь в изготовлении электрохимической ячейки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10091).

Для цитирования: Рыбаков К. С., Ушаков А. В. Применение рентгеновской дифракции *operando* для выяснения фазовых трансформаций катода LiCoVO_4 // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 161–169. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-161-169>, EDN: VVLBGN

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Application of *operando* X-ray diffraction to evaluate phase transformations of a LiCoVO_4 cathode

K. S. Rybakov[✉], A. V. Ushakov

Saratov State University
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Kirill S. Rybakov, rybakov-ks@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>

Arseni V. Ushakov, arsenivushakov@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

Abstract. Characterization by *in situ* or *operando* methods is very important to deeper understand the chemical and electrochemical processes, as well as the degradation processes that occur during the operation of a lithium-ion battery.

A variant of the *operando* electrochemical cell for the simultaneous study of the structural and electrochemical behavior of electrode materials was proposed. In designing the cell, special attention was paid to the simplicity of assembly, as well as to the use of the materials that provide high chemical and electrochemical stability when cycling in the potential range from 0 to 5 V vs. Li⁺/Li.

The paper presents the first results of the X-ray diffraction studies of the *operando* material of cobalt (II)-lithium vanadate (V) (LiCoVO₄) with the inverted spinel structure. The new results concerning the structural behavior of LiCoVO₄ showed a single-phase mechanism of lithium de/intercalation with a reversible change of the unit cell volume in the first cycle of about 3.7%. The reversibility of the volume change decreases in the second cycle along with the decrease of the cycling capacity, which is explained by rearrangement in the cationic sublattices of the inverted spinel.

Keywords: lithium-ion battery, cathode material, cobalt(II)-lithium vanadate(V), LiCoVO₄, x-ray diffraction, *operando*

Acknowledgments. The authors of the article express their gratitude to the General Director of OJSC “SRTI-Tesar” Afanasiy Khon and design engineer of LLC “Tesar-EKOGAL” Andrei O. Semenov for assistance in the fabrication of the electrochemical cell.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-73-10091).

For citation: Rybakov K. S., Ushakov A. V. Application of *operando* X-ray diffraction to evaluate phase transformations of a LiCoVO₄ cathode. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 161–169 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-161-169>, EDN: VVLBGN

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, используемые в качестве электродов, в наибольшей степени влияют на общую ёмкость и составляют основу стоимости литий-ионного аккумулятора в сравнении с другими его компонентами [1]. Зачастую структурная стабильность электродных материалов в ограниченном диапазоне фазового состава неизбежно приводит к компромиссу между энергоёмкостью и другими проблемами, такими как безопасность, циклируемость и скорость заряда/разряда [2, 3]. По этой причине, например, реализуемое напряжение для коммерческого LiCoO₂ на ранней стадии его разработки было ограничено до 4.2 В [4, 5].

Глубокое понимание структурных изменений, происходящих в электродных материалах при работе, имеет важное значение при разработке и проектировании источников тока с высокой плотностью энергии [6, 7]. Однако, несмотря на очевидную важность, точное определение структурных трансформаций в работающем литий-ионном аккумуляторе представляет собой определенную

трудность, так как изменения вызываются сложными и одновременно протекающими электрохимическими и физическими процессами, происходящими в закрытой ячейке. В результате физические методы исследования *in situ* (непосредственно в ячейке) или *operando* (одновременно с функционированием) являются весьма информативными из-за их способности собирать данные в неравновесных состояниях. Латинская фраза «*in situ*» означает «на месте», т. е. в процессе электрохимических измерений фиксируется определённое состояние ячейки, затем измерения прекращаются и осуществляется, например, её рентгенодифракционный анализ, а термин «*operando*» означает «в работе», т. е. измерения проводятся при реалистичных условиях, когда одновременно ячейка реально работает, и осуществляется её непрерывный анализ. Использование метода *operando* позволяет собрать более достоверные данные так как он не имеет потенциальных проблем методов измерения *ex situ* и *in situ* таких как загрязнение образцов, структурные релаксации и несоответствия в результатах между различными

ячейками [8]. Проведение подобных исследований требует использования специально разработанных электрохимических ячеек для обнаружения активных материалов без их разборки. Обширные обзоры конструкций, принципа работы и разновидностей подобных ячеек приведены в работах [7–12].

В данной работе предложен вариант электрохимической ячейки для проведения рентгенодифракционных исследований *in situ* или *operando* с целью одновременного исследования структурного и электрохимического поведения электродного материала. При проектировании ячейки особое внимание уделялось простоте сборки, герметичности, а также использованию материалов, обеспечивающих высокую химическую и электрохимическую стабильность при циклировании электродных материалов в диапазоне потенциалов от 0 до 5 В (по сравнению с Li/Li^+). В качестве объекта исследования был выбран ранее разрабатываемый нами электродный материал на основе ванадат(V) кобальта(II)-лития [13].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изготовление рабочего электрода

Синтез образца (LiCoVO_4) проводился аналогично процедуре, описанной в ранее опубликованной нами работе [13]. Для изготовления катода синтезированный порошок LiCoVO_4 сначала тщательно смешивали с ацетиленовой сажей (электропроводная добавка) и поливинилиденфторидом (связующее), растворенном в N-метилпирролидоне (3.00 мас.%) в соотношении 80 : 10 : 10 соответственно для образования суспензии. Гомогенизацию суспензии проводили в ультразвуковой ванне CD-4810 (CODYSON, Китай) при частоте 28 кГц в течение 30 минут.

Полученную суспензию наносили на алюминиевую фольгу при помощи аппликатора (КТQ-200, Китай). Заготовки с нанесённой суспензией сушили в вакуумном термощафу (АКТАН ВТШ-К52-250, Россия) в течение 12 ч при температуре 110°C, затем

осуществляли прокатку заготовок электродов на вальцах ВП-6 (ООО Фирма «ЮМО», Россия). Плотность нанесения активного материала задавалась зазором аппликатора и составляла 2.5–3 мг·см⁻². После проката вырезались круглые заготовки электродов диаметром 20 мм, которые в дальнейшем использовались при сборке ячейки.

Электрохимические и дифракционные измерения

Электрохимические и дифракционные исследования полученных образцов проводились в ячейке собственной конструкции, вдохновленной ячейкой EQ-STC-BEW (MTI Corporation, США) [14]. Конструкция и схематический рисунок пользовательской сборки показаны на рис. 1.

Сборка осуществляется последовательным соединением или установлением элементов сверху вниз согласно рис. 1. Нижняя и верхняя часть ячейки, прижимная шайба, прижимной болт и токоотвод для катода изготовлены из титана марки ВТ1-0. Держатель, изоляторы и уплотнительные кольца изготовлены из фторопласта марки Ф-4. Токоотвод для анода и прижимная пружина изготовлены из меди марки М1 и латуни соответственно. Токовыводы от нижней и верхней частей ячейки изготовлены из стали марки Ст3. В качестве рентгенопрозрачного материала может быть использован любой материал толщиной не менее 0.1 мм и не более 5 мм: бериллиевое стекло, каптон, полиэтилен или непосредственно сам электродный материал, нанесенный на алюминиевую подложку. Регистрация дифрактограмм возможна в диапазоне углов 2 θ от 25°.

Итак, наиболее значимыми отличиями применённой ячейки от аналогов являются:

- 1) титан вместо нержавеющей стали в качестве конструкционного материала – фрагменты конструкции можно применять в качестве токовыводов, контактирующих и с электродом, и с электролитом, не опасаясь электрохимического

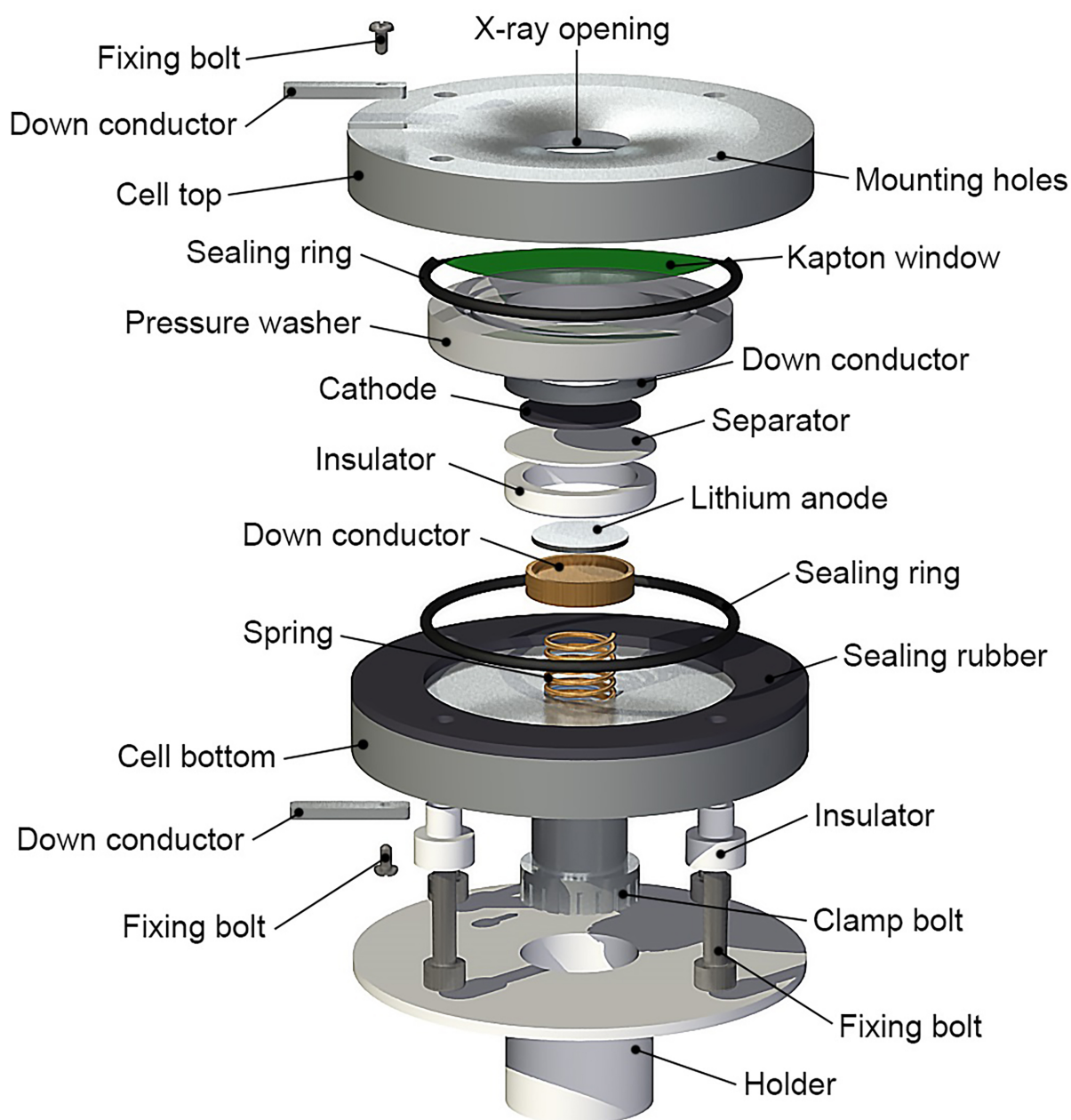


Рис. 1. Схематическое изображение конструкции электрохимической ячейки для проведения дифракционных исследований *in situ* или *operando*. Габаритные размеры ячейки 76x48. Диаметр отверстия для рентгеновского излучения 10 мм. Диаметр катода 20 мм, диаметр анода 16 мм, диаметр сепаратора 25 мм (цвет online)

Fig. 1. Schematic representation of the design of the electrochemical cell for *in situ* or *operando* diffraction studies. The overall dimensions of the cell are 76x48. The X-ray opening diameter is 10 mm. The cathode diameter is 20 mm, the anode diameter is 16 mm and the separator diameter is 25 mm (color online)

растворения металла при потенциалах выше 4 В vs. Li⁺/Li;

- 2) вокруг «окна» для дифракционных измерений с наружной стороны верхней части ячейки имеется фаска с малым углом скоса (12°5'), которая позволя-

ет проводить дифракционные измерения с заготовками электродов меньшего диаметра;

- 3) точная шлифовка и подгонка друг к другу деталей позволяет при необходимости отказаться от применения каптоно-

вого или иного слоя при герметизации ячейки – ячейка хорошо герметизируется уплотнением контакта алюминиевой фольги с конструкционным титаном, благодаря чему снижаются требования к мощности рентгеновского излучения и увеличивается интенсивность дифракционных максимумов исследуемого материала.

Катод представлял собой композит, в основе которого электрохимически активный материал LiCoVO_4 , а анод – металлический литий. Между катодом и анодом помещался сепаратор, который был пропитан 0.1 мл электролита, представляющим собой 1М раствор гексафторфосфата лития LiPF_6 в смеси диметилкарбоната и этиленкарбоната (с объемным соотношением 1:1). Финальный этап сборки ячейки, связанный с пропиткой сепаратора электролитом и установкой литиевого анода, проводили в перчаточном боксе с сухой инертной атмосферой (Ar).

Гальваностатическое циклирование проводилось с использованием УЗР 0.03-10 (ООО «АК Бустер», Россия). Ток задавался на основании результатов предварительных испытаний, чтобы время заряда и разряда составляло 10 часов. Ток заряда составлял 40 мкА, а ток разряда – 20 мкА (0.05С и 0.025С соответственно). Измерения проводились при комнатной температуре (20 ± 2)°С в диапазоне потенциалов от 3 до 4.5 В.

Рентгенодифракционный анализ выполнялся на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Т (АО «ИЦ «Буревестник», Россия). Съёмка дифрактограмм осуществлялась с применением $\text{CuK}\alpha$ излучения, параболического зеркала (АХО Dresden GmbH, Германия) и системы быстрой регистрации Mythen 2R1D с 640 каналами с дискретностью 00144° (Dectris, Швейцария) и запускалась одновременно с началом гальваностатического циклирования. Сканирование по углу 2θ осуществлялось в диапазоне углов от 25 до 70° с шагом $0.5\text{--}1^\circ$ и временем экспозиции от 10

до 30 с; диапазон углов, шаг и время экспозиции варьировались для оптимального компромисса между скоростью регистрации и качеством сведений, получаемых обработкой дифрактограммы. Обработка дифрактограмм осуществлялась аналогично процедуре, описанной нами в работе [13]. Качественный фазовый состав сверялся с базой данных PDF 2 версии 2021 года (ICDD, США).

Визуализация полученных результатов в форме контурных диаграмм проводилась с использованием библиотеки Matplotlib на языке программирования Python. Используемый набор сценариев размещён в общедоступном репозитории GitHub (https://github.com/rybakov-ks/xrd_operando).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве подтверждения высокого качества рентгенодифракционных данных и надежности структурных параметров, которые могут быть извлечены из них, перед циклированием был выполнен полнопрофильный анализ по методу Ритвельда дифрактограммы порошка материала, на основе которого изготавливался электрод. Параметр элементарной ячейки составил 8.2781 \AA .

На рис. 2 представлен контурный график рентгенограммы *operando* для ванадата(V) кобальта(II)-лития, полученный во время первого цикла заряда/разряда с соответствующим профилем напряжения слева. Показаны только диапазоны углов 2θ с рефлексами, относящимися к фазе LiCoVO_4 (PDF #00-038-1396), по которым осуществлялось определение параметра элементарной ячейки (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). Более 6 брэгговских пиков LiCoVO_4 с фазовым сдвигом менее $\sim 0.1 \text{ \AA}$ в интервале d показывают хорошее отношение сигнал/шум и ограниченное перекрытие с пиками Ti (PDF # 00-044-1294) и Al (PDF # 00-004-0787), что достаточно для фазового анализа исследуемого материала. На полной дифрактограмме присутствуют пики конструктивных элементов ячейки, а именно титана, что, по всей види-

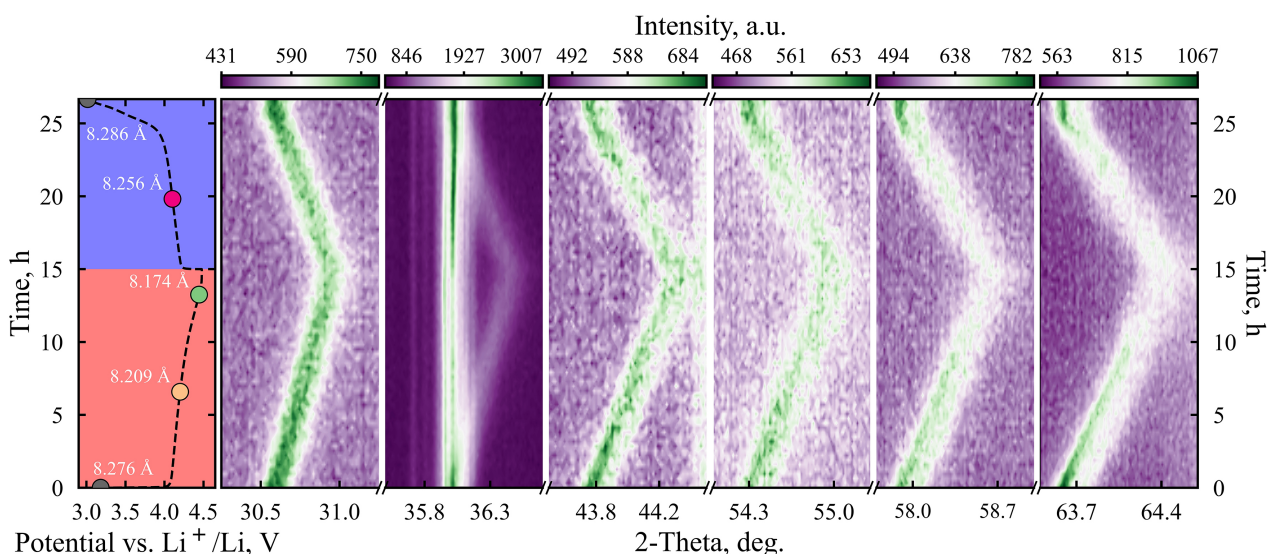


Рис. 2. Контурный график первого цикла заряда-разряда рентгенограммы *operando* катодного материала LiCoVO_4 вместе с соответствующим профилем напряжения и с данными по эволюции параметра элементарной ячейки слева (красная область соответствует заряду электрода, а синяя – разряду) (цвет online)

Fig. 2. The contour plot of the first charge-discharge cycle of the X-ray diffraction pattern of the *operando* LiCoVO_4 cathode material along with the corresponding voltage profile and with the data on the evolution of the unit cell parameter on the left (the red region corresponding to the electrode charge and the blue region corresponding to the discharge) (color online)

мости, указывает на несовершенство юстировки ячейки вдоль направления рентгеновского луча. Примеси Co_3O_4 (PDF # 00-042-1467) и LiCoO_2 (PDF # 00-044-0145), обнаруженные нами в работе [13], идентифицировать не удалось, так как каптон, алюминий и титан приводят к поглощению рентгеновского излучения и, как следствие, снижению интенсивностей рефлексов, поэтому подобные пики становятся неразличимы с фоном. Кривая напряжения ячейки *operando* хорошо согласуется с нашими предыдущими измерениями с использованием стеклянной трехэлектродной ячейки.

Как показали эксперименты с рентгеновской дифракцией *operando*, при делитровании все дифракционные пики смещаются к более высоким углам 2θ и происходит снижение их интенсивностей, поскольку ионы лития непрерывно извлекаются из структуры LiCoVO_4 , что, по всей видимости, приводит к снижению степени кристалличности материала. Образование неактивной фазы шпинели или новых фаз не наблюдается, что указывает на протекание реакции деинтер-

каляция/интеркаляция по однофазному механизму с образованием ряда твердых растворов с различным содержанием ионов лития. Отсутствие плато замедленного изменения потенциала на зарядно-разрядной кривой в соответствии с правилом фаз Гиббса также свидетельствует о наличии такого механизма [15].

На первой стадии заряда шпинель сразу проявляет активность, поскольку размер элементарной ячейки начинает резко изменяться в течение первых 5 часов заряда. Как только электрод был заряжен до ~ 4.2 В, скорость уменьшения параметра решетки снизилась. Этот результат показывает, что может быть делитировано 0.5Li из LiCoVO_4 , что соответствует $78\text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. При этом элементарная ячейка претерпела объемные изменения, объем уменьшился примерно на 3.7%. В процессе разряда было возвращено 0.23Li , что соответствует $34\text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при этом объем восстановился практически до исходного состояния с небольшим расширением на 0.4% относительно исходного. Возможно, это явление можно связать с перераспределением

катионов Li, Co и V между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями, аналогично тому, как это происходит в шпинели MgMn₂O₄ [16]. Прямое сравнение дифракционных картин, полученных в исходном состоянии и в конце разряда, показывает, что положения, интенсивности и ширина пиков фазы шпинели статистически неразличимы.

Для второго цикла (рис. 3) также характерно, что рефлексы смещаются к более высоким углам 2θ и происходит снижение их интенсивностей. Во время заряда объём элементарной ячейки уменьшился примерно на 3.5% и при этом было извлечено около 0.28 Li, что в два раза меньше, чем на первом цикле. При разряде было интеркалировано 0.18 Li и объём элементарной ячейки остался уменьшенным на 0.4%. По всей видимости, такая тенденция, приводящая к снижению размеров элементарной ячейки на каждом последующем цикле и сопровождающее этот процесс перераспределение катионов, приводит к потере ёмкости. Это хорошо

коррелирует с наблюдаемыми нами ранее [13] процессами деградации при циклировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели применение *operando* рентгеновской дифракции для характеристики работающего электродного материала на основе LiCoVO₄. Дифракция рентгеновских лучей *operando* предоставляет информацию о средних изменениях кристаллической структуры электрода во время циклирования и приводит к пониманию изменений структуры и ее стабильности, которые имеют важное значение для производства аккумуляторов.

Новые результаты по структурному поведению LiCoVO₄ во время заряда-разряда показали, что деинтеркаляция и интеркаляция лития происходит по однофазному механизму через образование ряда твердых растворов. При этом на первом цикле происходит обратимое уменьшение объёма элемен-

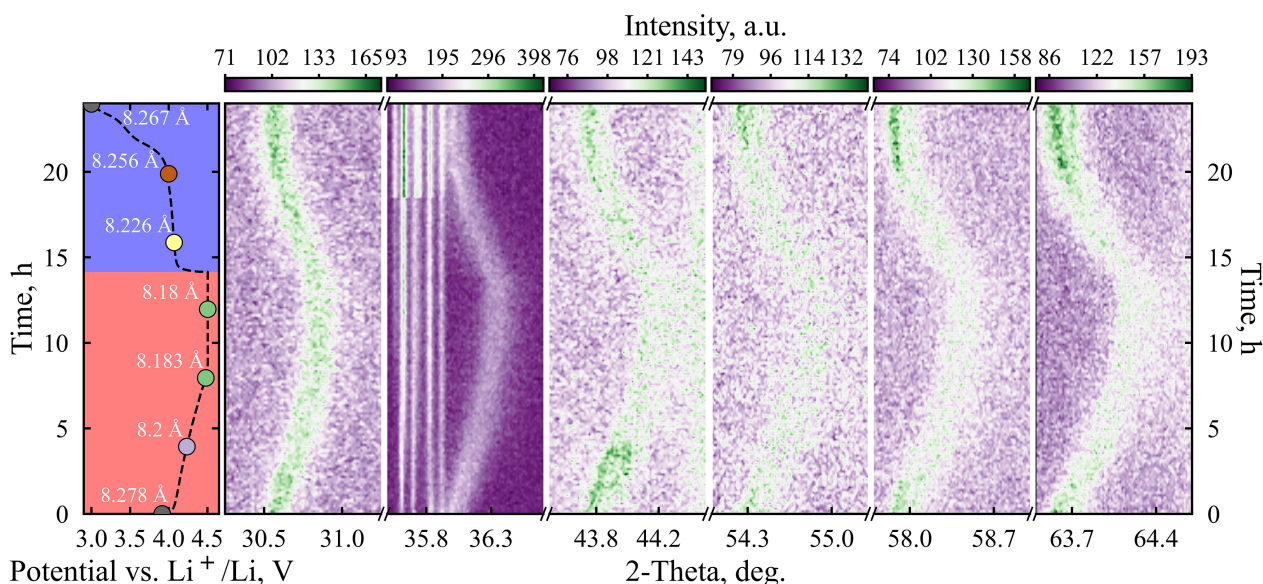


Рис. 3. Контурный график второго цикла заряда-разряда рентгенограммы *operando* катодного материала LiCoVO₄ вместе с соответствующим профилем напряжения и с данными по эволюции параметра элементарной ячейки слева (красная область соответствует заряду электрода, а синяя – разряду) (цвет online)

Fig. 3. The contour plot of the second charge-discharge cycle of the X-ray diffraction pattern of the *operando* LiCoVO₄ cathode material along with the corresponding voltage profile and with the data on the evolution of the unit cell parameter on the left (the red region corresponding to the electrode charge and the blue region corresponding to the discharge) (color online)

тарной ячейки примерно на 3.7%, на последующем цикле снижается обратимость объёмных изменений и это коррелирует с деградацией ёмкости. Неравновесные эффекты, о которых свидетельствует гистерезис в структуре и электрохимических свойствах между зарядом и разрядом в зависимости от степени литирования и номера цикла, связываются нами с катионным беспорядком, характерным для инвертированной шпинели с инверсией катионов Li, Co и V в процессе работы электродного материала, а также со структурными ограничениями.

Нами предложен вариант электрохимической ячейки для проведения исследований *in situ* или *operando* с целью одновременного исследования структурного и электрохимического поведения электродного материала. При проектировании особое внимание уделялось простоте сборки ячейки на каждом этапе, универсальности в использовании рентгенопрозрачных окон, а также использованию материалов, обеспечивающих высокую химическую и электрохимическую стабильность при циклировании электродов в диапазоне потенциалов от 0 до 5 В vs Li⁺/Li.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daniel C. Materials and processing for lithium-ion batteries // JOM. 2008. Vol. 60, № 9. P. 43–48. <https://doi.org/10.1007/s11837-008-0116-x>
2. Liu H., Strobridge F. C., Borkiewicz O. J., Wiaderek K. M., Chapman K. W., Chupas P. J., Grey C. P. Capturing metastable structures during high-rate cycling of LiFePO₄ nanoparticle electrodes // Science. 2014. Vol. 344, № 6191. Article number 1252817. <https://doi.org/10.1126/science.1252817>
3. Yu X., Lyu Y., Gu L., Wu H., Bak S. M., Zhou Y., Yang X. Q. Understanding the rate capability of high-energy-density Li-rich layered Li_{1.2}Ni_{0.15}Co_{0.1}Mn_{0.55}O₂ cathode materials // Adv. Energy Mater. 2014. Vol. 4, № 5. Article number 1300950. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300950>
4. Whittingham M. S. Lithium batteries and cathode materials // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, № 10. P. 4271–4302. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
5. Zhu W., Liu D., Paoletta A., Gagnon C., Gariépy V., Vijn A., Zaghib K. Application of *operando* X-ray diffraction and Raman spectroscopies in elucidating the behavior of cathode in lithium-ion batteries // Front. Energy Res. 2018. Vol. 6. P. 66. Article number 66. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00066>
6. Ren Y., Zuo X. Synchrotron X-ray and neutron diffraction, total scattering, and small-angle scattering techniques for rechargeable battery research // Small Methods. 2018. Vol. 2, № 8. Article number 1800064. <https://doi.org/10.1002/smt.201800064>
7. Liu D., Shadik Z., Lin R., Qian K., Li H., Li K., Wang S., Yu O., Liu M., Ganapathy S., Qin X., Yang Q., Wagemaker M., Kang F., Yang X., Li B. Review of recent development of *in situ/operando* characterization techniques for lithium battery research // Adv. Mater. 2019. Vol. 31, № 28. Article number 1806620. <https://doi.org/10.1002/adma.201806620>
8. Xia M., Liu T., Peng N., Zheng R., Cheng X., Zhu H., Yu H., Shui M., Shu J. Lab-scale *in situ* x-ray diffraction technique for different battery systems: Designs, applications, and perspectives // Small Methods. 2019. Vol. 3, № 7. Article number 1900119. <https://doi.org/10.1002/smt.201900119>
9. Harks P., Mulder F. M., Notten P. H. L. *In situ* methods for Li-ion battery research: A review of recent developments // J. Power Sources. 2015. Vol. 288. P. 92–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.084>
10. Zhu H., Huang Y., Zhu H., Wang L., Lan S., Xia X., Liu Q. *In situ* probing multiple-scale structures of energy materials for Li-ion batteries // Small Methods. 2020. Vol. 4, № 6. Article number 1900223. <https://doi.org/10.1002/smt.201900223>
11. Cañas N. A., Einsiedel P., Freitag O. T., Heim C., Steinhauer M., Park D. W., Friedrich K. A. *Operando* X-ray diffraction during battery cycling at elevated temperatures: A quantitative analysis of lithium-graphite intercalation compounds // Carbon. 2017. Vol. 116. P. 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.02.002>
12. Sasaki T., Villevieille C., Takeuchi Y., Novák P. Understanding Inhomogeneous Reactions in Li-Ion Batteries: *Operando* Synchrotron X-Ray Diffraction on Two-Layer Electrodes // Adv. Sci. 2015. Vol. 2, № 7. Article number 1500083. <https://doi.org/10.1002/advs.201500083>
13. Рыбаков К. С., Ушаков А. В. Высоковольтный катодный материал литий-ионного аккумулятора на основе LiCoVO₄: разработка и исследование // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 2. С. 90–104. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>
14. Split Test Cell with Beryllium (Be) Window for *In-situ* XRD&XAS of Battery Electrode – EQ-STC-BEW. URL: <https://www.mtixtl.com/EQ-STC-BEW.aspx> (дата обращения: 23.10.2022).
15. Van der Ven A., Bhattacharya J., Belak A. A. Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds // Acc. Chem. Res. 2013. Vol. 46, № 5. P. 1216–1225. <https://doi.org/10.1021/ar200329r>

16. Bayliss R. D., Key B., Gautam G. S., Cane-
pa P., Kwon B. J., Lapidus S. H., Dogan F., Adil A. A.,
Lipton A. S., Baker P. J., Ceder G., Vaughey J. T.,

Cabana J. Probing Mg migration in spinel oxides //
Chem. Mater. 2019. Vol. 32, № 2. P. 663–670. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02450>

REFERENCES

1. Daniel C. Materials and processing for lithium-
ion batteries. *JOM*, 2008, vol. 60, no. 9, pp. 43–48.
<https://doi.org/10.1007/s11837-008-0116-x>

2. Liu H., Strobridge F. C., Borkiewicz O. J.,
Wiaderek K. M., Chapman K. W., Chupas P. J.,
Grey C. P. Capturing metastable structures during high-
rate cycling of LiFePO₄ nanoparticle electrodes. *Sci-
ence*, 2014, vol. 344, no. 6191, article no. 1252817.
<https://doi.org/10.1126/science.1252817>

3. Yu X., Lyu Y., Gu L., Wu H., Bak S. M.,
Zhou Y., Yang X. Q. Understanding the rate
capability of high-energy-density Li-rich layered
Li_{1.2}Ni_{0.15}Co_{0.1}Mn_{0.55}O₂ cathode materials. *Adv. En-
ergy Mater.*, 2014, vol. 4, no. 5, article no. 1300950.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201300950>

4. Whittingham M. S. Lithium batteries and cath-
ode materials. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 10,
pp. 4271–4302. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>

5. Zhu W., Liu D., Paoletta A., Gagnon C., Gar-
iépy V., Vijn A., Zaghbi K. Application of *operando*
X-ray diffraction and Raman spectroscopies in eluci-
dating the behavior of cathode in lithium-ion batteries.
Front. Energy Res., 2018, vol. 6, pp. 66, article no. 66.
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00066>

6. Ren Y., Zuo X. Synchrotron X-ray and neu-
tron diffraction, total scattering, and small-angle scatter-
ing techniques for rechargeable battery research. *Small
Methods*, 2018, vol. 2, no. 8, article no. 1800064.
<https://doi.org/10.1002/smt.201800064>

7. Liu D., Shadik Z., Lin R., Qian K., Li H.,
Li K., Wang S., Yu O., Liu M., Ganapathy S., Qin X.,
Yang Q., Wagemaker M., Kang F., Yang X., Li B. Re-
view of recent development of *in situ/operando* charac-
terization techniques for lithium battery research. *Adv.
Mater.*, 2019, vol. 31, no. 28, article no. 1806620.
<https://doi.org/10.1002/adma.201806620>

8. Xia M., Liu T., Peng N., Zheng R., Cheng X.,
Zhu H., Yu H., Shui M., Shu J. Lab-scale *in situ* x-
ray diffraction technique for different battery systems:
designs, applications, and perspectives. *Small Methods*,
2019, vol. 3, no. 7, article no. 1900119. <https://doi.org/10.1002/smt.201900119>

9. Harks P., Mulder F. M., Notten P. H. L. *In situ*
methods for Li-ion battery research: A review of recent
developments. *J. Power Sources*, 2015, vol. 288, pp. 92–
105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.084>

10. Zhu H., Huang Y., Zhu H., Wang L., Lan S.,
Xia X., Liu Q. *In situ* probing multiple-scale structures
of energy materials for Li-ion batteries. *Small Methods*,
2020, vol. 4, no. 6, article no. 1900223. <https://doi.org/10.1002/smt.201900223>

11. Cañas N. A., Einsiedel P., Freitag O. T.,
Heim C., Steinhauer M., Park D. W., Friedrich K. A.
Operando X-ray diffraction during battery cycling
at elevated temperatures: A quantitative analysis of
lithium-graphite intercalation compounds. *Carbon*, 2017,
vol. 116, pp. 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.02.002>

12. Sasaki T., Villevieille C., Takeuchi Y.,
Novák P. Understanding Inhomogeneous Reactions in
Li-Ion Batteries: *Operando* Synchrotron X-Ray Diffraction
on Two-Layer Electrodes. *Adv. Sci.*, 2015, vol. 2,
no. 7, article no. 1500083. <https://doi.org/10.1002/adv.201500083>

13. Rybakov K. S., Ushakov A. V. High-voltage
cathode material based on LiCoVO₄ for lithium-ion bat-
tery: Development and research. *Electrochemical Ener-
getics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 90–104 (in Russian).
<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>

14. *Split Test Cell with Beryllium (Be) Win-
dow for In-situ XRD&XAS of Battery Electrode –
EQ-STC-BEW*. Available at: <https://www.mtixtl.com/EQ-STC-BEW.aspx> (accessed 23 October 2022).

15. Van der Ven A., Bhattacharya J., Bel-
lak A. A. Understanding Li diffusion in Li-intercalation
compounds. *Acc. Chem. Res.*, 2013, vol. 46, no. 5,
pp. 1216–1225. <https://doi.org/10.1021/ar200329r>

16. Bayliss R. D., Key B., Gautam G. S., Cane-
pa P., Kwon B. J., Lapidus S. H., Dogan F., Adil A. A.,
Lipton A. S., Baker P. J., Ceder G., Vaughey J. T.,
Cabana J. Probing Mg migration in spinel oxides. *Chem.
Mater.*, 2019, vol. 32, no. 2, pp. 663–670. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02450>

Поступила в редакцию 08.11.2022; одобрена после рецензирования 15.11.2022; принята к публикации 12.12.2022
The article was submitted 08.11.2022; approved after reviewing 15.11.2022; accepted for publication 12.12.2022