

DOI: 10.13208/j.electrochem.150743

Artical ID:1006-3471(2015)05-0480-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(5): 480-487

Http://electrochem.xmu.edu.cn

富锂锰基层状正极材料 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x < 0.6, y > 0$) 的制备及性能研究

冯海兰^{1,2}, 刘亚飞^{1,2*}, 陈彦彬^{1,2}

(1. 北京矿冶研究总院, 北京 100160; 2. 北京当升材料科技股份有限公司, 北京 100160)

摘要: 采用碳酸盐共沉淀法合成出前驱体, 然后通过高温固相法制备了富锂锰基材料 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x < 0.6, y > 0$). 使用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)以及电化学方法等手段进行了表征. 高温原位 XRD 测试结果表明, 随着温度和 Ni 含量增加, 材料的晶胞参数发生较大变化, 温度达 800 °C 时, 高 Ni 组成的材料阳离子混排现象严重, 并伴有尖晶石相生成. 电性能测试结果表明, 在充放电电压为 2.0 ~ 4.6 V、电流密度 20 mA·g⁻¹ 条件下, 低 Ni 含量材料表现出较好的电化学性能, 首周放电容量达 260.1 mAh·g⁻¹, 首次效率为 83.2%, 经过 50 次循环后放电容量保持率高达 99.7%, 且在电池循环过程中, 放电电压平台下降较少.

关键词: 共沉淀法; 富锂锰基材料; 原位 XRD; 阳离子混排

中图分类号: TM912; O646

文献标识码: A

在能源危机与环境问题的双重压力下, 新能源电动车成为全球汽车产业的发展趋势. 高安全、长寿命、高续航里程、可快速充电、低成本等是电动汽车对动力电池的基本要求, 需配套开发出高能量密度、高功率特性新型锂离子动力电池材料. 现行材料开发的目标是在 2015 ~ 2020 年前后, 锂离子电池的能量密度达到 200 ~ 300 Wh·kg⁻¹. 而在目前已商业化的正极材料中, 由于 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 等材料实际容量低, 体系电池比能量一般低于 200 Wh·kg⁻¹, 不能完全满足需要. 因此, 具有高比容量 ($\geq 250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 的富锂锰基材料 (Li_2MnO_3 - LiMO_2) 被寄予了厚望.

富锂锰基材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$) 是由层状 Li_2MnO_3 与 LiMO_2 ($\text{M} = \text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$, $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ 等) 按不同比例形成的固溶体, 其化学组成有成千上万种, 且结构复杂^[1-2]. 尽管富锂锰基材料在较高电压下可释放大比容量, 但实际应用时将面临首次不可逆容量损失较大、循环稳定性较差、倍率性能较差以及在电池循环过程中存在放电电压平台降低等诸多问题^[3-5], 这些不利因素

都制约了该类材料产业化.

目前, 针对上述问题, 人们主要在优化合成工艺、掺杂改性、表面修饰以及寻找合适的电解液等方面致力于改善其电化学性能^[6-9]. 决定能量密度的关键因素是材料的结构和成分, 近阶段具有高比容量分子式为 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x < 0.6, y > 0$) 的系列材料成为研究热点^[10-12], 该系列材料同时兼顾 Li_2MnO_3 和 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的优点, 既保持了 Li_2MnO_3 结构稳定、安全性好、成本低的优势, 又继承了 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 容量高、循环性能和倍率性能好的特性. 其中, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 为较常规的多元材料 NMC333、NMC442、NMC532^[13], 但不是所有的富锂锰基材料都能实现商业化. 本文通过采用碳酸盐共沉淀法合成 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x < 0.6, y > 0$) 材料, 研究其中 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 镍钴锰三元素比例的变化对富锂材料结构、比容量、首次库仑效率和循环稳定性等的影响, 为富锂锰基材料实现商业化提供参考依据, 具有重要的实用价值.

1 实验

收稿日期: 2015-07-10, 修订日期: 2015-08-15 * 通讯作者, Tel: (86-10)59069666, E-mail: liuyafei@easpring.com.cn

北京矿冶研究总院课题(No. 02-926)资助

1.1 材料制备

按照分子式中 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (LR-NMC333)、 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (LR-NMC442) 和 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (LR-NMC532) 的 Ni:Co:Mn 比例称量 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配成浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 与 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液按反应计量比加入到全自动反应釜中, 同时加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水, 控制反应过程中的温度为 50°C 、pH 值为 7.8, 将所得产物过滤、洗涤, 在 120°C 条件下干燥 3 h, 得到碳酸盐前驱体. 将获得的 3 种不同组分的前驱体产物分别与 Li_2CO_3 粉末按照一定比例混合, 在空气中 900°C 下煅烧 10 h 后冷却至室温得到样品.

1.2 样品的 XRD 及 SEM 分析

采用日本理学 Smart lab-9000W 型粉末 X 射线衍射仪对材料进行结构分析, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$. 使用日立 S-4800N 场发射扫描电子显微镜分析不同样品的表面形貌.

1.3 正极极片制作及模拟电池组装

将富锂样品、PVDF (电池级, 上海)、乙炔黑 (电池级, 深圳) 按质量比 80:10:10 混合, 研磨均匀后, 涂覆在 $16 \mu\text{m}$ 厚的铝箔 (工业级, 江苏) 上作为正极, 60°C 真空条件下干燥 10 h 以上.

以金属锂片 (分析纯, 北京) 为负极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (1:1 质量比, 天津) 为电解液, 在氩气保护的手套箱中组装成 2032 型纽扣电池.

1.4 电化学性能测试

采用新威电池测试系统进行充放电, 电压范围为 $2.0 \sim 4.6 \text{ V}$, 首次充放电电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 以电流密度为 $40 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行循环测试, 测试温度为 25°C .

2 结果与讨论

2.1 样品材料的结构和形貌

按 1.1 所述方法制备的 LR-NMC333、LR-NMC442 和 LR-NMC532 样品的前驱体和烧结后的微观形貌见图 1. 碳酸盐沉淀法制备的前驱体颗粒均匀, 球形度较好, 中粒径约为 $10 \mu\text{m}$. 配锂烧结后的样品均为亚微米级的一次颗粒团聚而成的二次球形颗粒, 粒度分布均匀, 具有良好的流动性和分散性, 继承了前驱体的形貌特性^[4]. 其中, 样品 LR-NMC532 一次粒子的粒径较小, 一次颗粒间孔隙较大, 可能会影响其电化学性能, 尤其是倍率性能.

图 2 为 3 种样品的 XRD 图, 从图中可以看出 3 种不同组分材料都具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 空间群为 $R\bar{3}m$, 其中组分 LR-NMC333 的 XRD 图中 (006)/(012) 峰和 (018)/(110) 峰分裂明显, 说明该材料具有较好的层状结构. 在 $2\theta = 20^\circ \sim 25^\circ$ 之间出现了典型的 Li_2MnO_3 衍射峰, 这是富锂材料的主要特征, 是由于 Li^+ 和 Mn^{4+} 在过渡金属层有序排

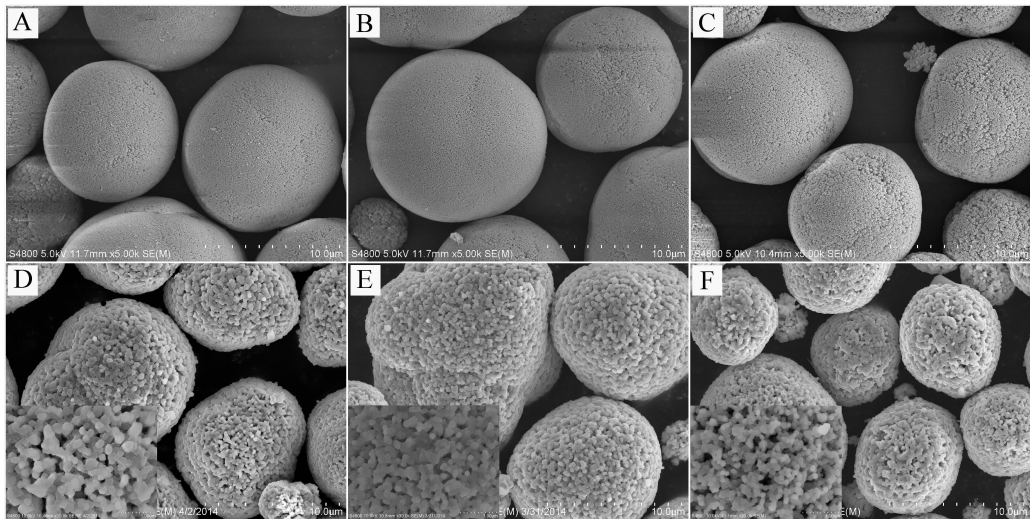


图 1 LR-NMC333、LR-NMC442 和 LR-NMC532 前驱体和烧结样品的 SEM 图

A、D: LR-NMC333; B、E: LR-NMC442; C、F: LR-NMC532

Fig. 1 SEM images of the precursor and sintered materials A, D: LR-NMC333; B, E: LR-NMC442; C, F: LR-NMC532

列形成超点阵结构造成的^[15-16]. 表 1 计算了 3 种样品的晶胞参数值,随着 Ni 含量的增加,晶胞参数 a 和晶胞体积 V 呈上升趋势,主要是由于离子半径较大的 Ni^{2+} 含量增加所致 (Ni^{2+} 离子半径为 0.069 nm, Co^{3+} 离子半径为 0.054 nm, Mn^{4+} 离子半径为 0.053 nm)^[17]. 结合 I_{003}/I_{104} 峰强比可知,样品 LR-NMC532 的阳离子混排程度尤为严重,不利于材料的电化学性能.

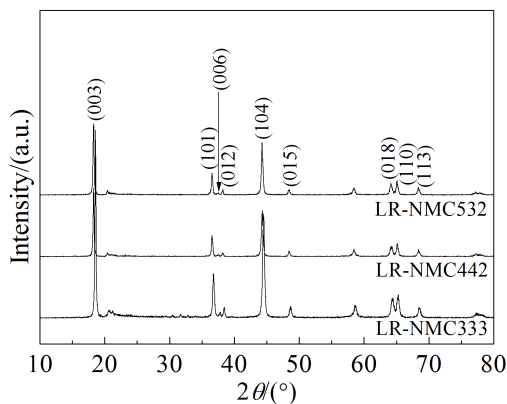


图 2 LR-NMC333、LR-NMC442 和 LR-NMC532 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of LR-NMC333, LR-NMC442 and LR-NMC532 samples

表 1 三种样品的晶胞参数对比

Tab. 1 The XRD Rietveld refinement results of the three samples

Sample	a/nm	c/nm	V/nm^3	I_{003}/I_{104}
LR-NMC333	0.2849	1.4310	100.575×10^{-3}	1.478
LR-NMC442	0.2850	1.4544	102.289×10^{-3}	1.431
LR-NMC532	0.2853	1.4556	102.589×10^{-3}	1.380

为进一步研究不同组分富锂锰基材料结构的稳定性,在真空条件下,将 3 种样品在 300 °C、500 °C、600 °C、700 °C、800 °C 等不同温度下进行原位 XRD 测试(图 3 为原位 XRD 测试安装图). 从图 4 中可以看出,随着温度升高,3 种样品的全部衍射峰均开始向低角度偏移. 这是由于,在高温、真空条件下 Li_2O 可能从晶格中脱出,导致过渡金属离子占据 Li 位,使混排加剧,同时材料产生晶格畸变. 当处理温度增加到 800 °C 时,发现在 $2\theta = 42^\circ$

与 44° 之间和 62° 到 65° 之间有尖晶石相和 Mn_3O_4 产生. 相比较而言,组分 LR-NMC532 中的杂质相衍射峰比较尖锐,LR-NMC442 次之,而 LR-NMC333 没有产生明显变化. 由此而知,随着 Ni 含量的增高,阳离子混排趋于严重,最终导致材料向尖晶石结构进行转变.

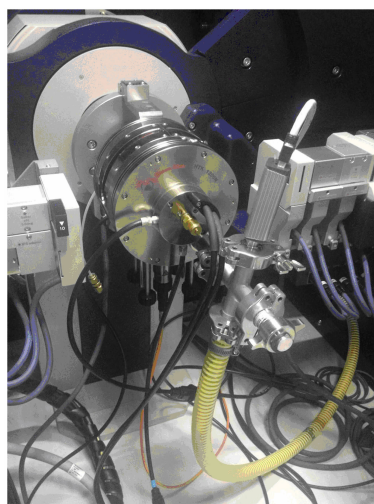


图 3 高温原位 XRD 装置照片

Fig. 3 Photograph of *in-situ* high-temperature X-ray diffraction device

表 2 为 3 种样品在高温下原位 XRD 测试并计算的晶胞参数. 3 种样品在真空条件下经过不同的温度热处理时,晶胞参数 a 和 c 值均增大,同时晶胞体积 V 逐渐增大,说明材料的结构发生了变化. 在较高的温度下,由于 Ni^{2+} 比较稳定,富锂锰基材料中部分以 Ni^{3+} 形式存在的 Ni 易被还原为 Ni^{2+} ,后者半径较大(Ni^{3+} 离子半径为 0.056 nm, Ni^{2+} 离子半径为 0.069 nm),因此会造成 a 值增大. 此外,随温度升高,3(a)位锂层的 Li^+ 倾向于以 Li_2O 的形式不断脱出,形成较多的 Li 空位,而 Li 层邻近的 O^{2-} 层之间由于所带负电荷相互排斥,晶格沿 c 轴膨胀, c 值变大. 其中,组分 LR-NMC532 的晶胞参数变化幅度最大,是原处于 3(b)位的 Ni^{2+} 加快了填补 Li^+ 空位的脚步,导致其结构稳定性最差^[18].

2.2 样品材料的电化学性能

图 5 和表 3 为 3 种样品在 2.0 ~ 4.6 V、0.1C 的充放电条件下的首次充放电曲线图和数据. 从图 5 中可见,在首次充放电过程中 3 种样品都出现了富锂材料的特征曲线,即充电过程中出现 ~ 4.0 V

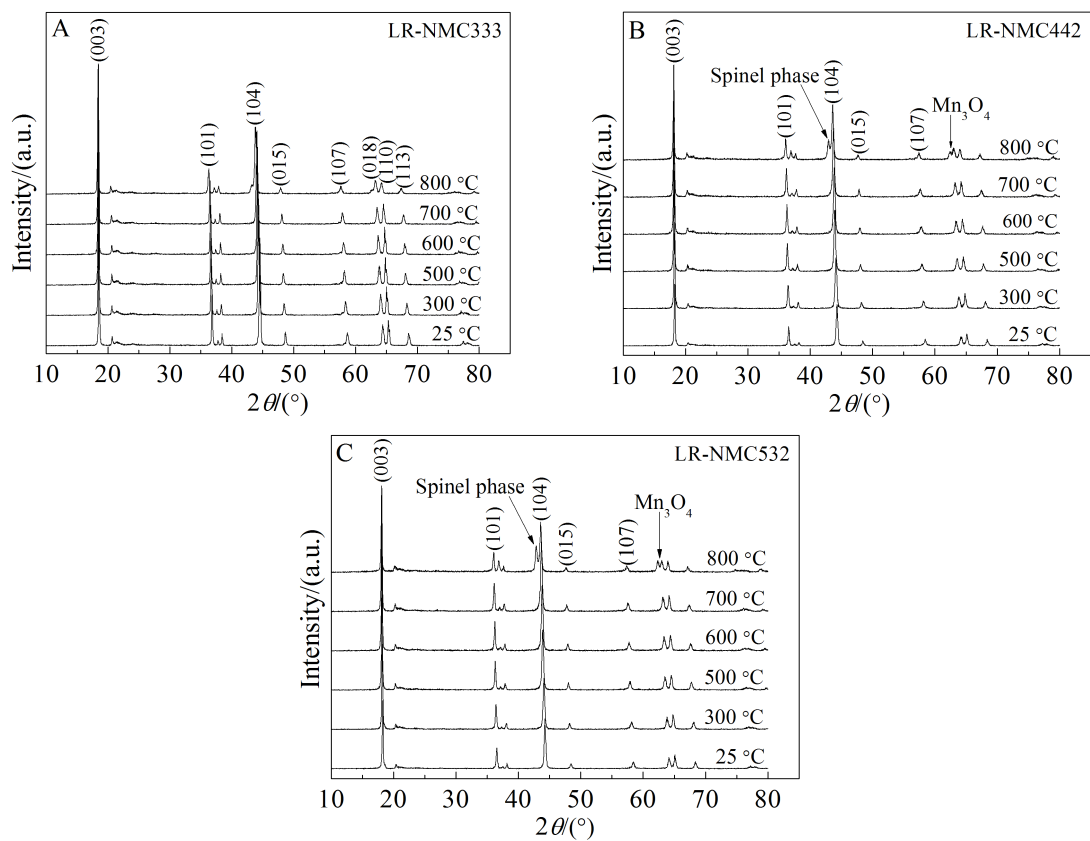


图 4 三种样品在高温原位 XRD 图谱
Fig. 4 The *in-situ* high-temperature XRD patterns of three samples

表 2 三种样品在高温条件下原位 XRD 测试的晶胞参数
Tab. 2 The lattice parameters calculated from high-temperature *in-situ* XRD patterns

Lattice parameter	Sample	25 °C	300 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
<i>a</i> /nm	LR-NMC333	0.2849	0.2863	0.2871	0.2878	0.2886	0.2903
	LR-NMC442	0.2850	0.2863	0.2876	0.2883	0.2892	0.2902
	LR-NMC532	0.2853	0.2863	0.2877	0.2882	0.2893	0.2903
<i>c</i> /nm	LR-NMC333	1.4310	1.4358	1.4382	1.4397	1.4418	1.4460
	LR-NMC442	1.4544	1.4574	1.4613	1.4628	1.4643	1.4670
	LR-NMC532	1.4556	1.4603	1.4643	1.4671	1.4671	1.4697
<i>V</i> /nm ³	LR-NMC333	100.58×10 ⁻³	101.91×10 ⁻³	102.66×10 ⁻³	103.26×10 ⁻³	104.01×10 ⁻³	105.53×10 ⁻³
	LR-NMC442	102.29×10 ⁻³	103.48×10 ⁻³	104.69×10 ⁻³	105.29×10 ⁻³	106.05×10 ⁻³	106.97×10 ⁻³
	LR-NMC532	102.59×10 ⁻³	103.66×10 ⁻³	104.96×10 ⁻³	105.54×10 ⁻³	106.37×10 ⁻³	107.24×10 ⁻³

和 4.5 V 的两个平台. 第 1 个 ~ 4.0 V 平台是由于在充电过程中锂离子脱出的同时 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 发生氧化还原. 第 2 个较长的 4.5 V 平台有两种解释: 1) 与 Li_2O 从电极材料中脱出有关; 2) 该平台不仅与 Li_2O 脱出有关, 而且在电解液 中发生 Li^+/H^+ 质子交换^[19-20]. 从表 2 中数据得知, 随着 Ni 含量的增加, 放电容量依次为 260.1、251.6 和 236.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次效率依次为 83.2%、79.9% 和

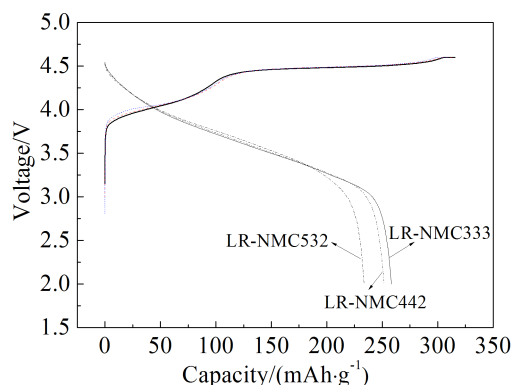


图 5 LR-NMC333、LR-NMC442 和 LR-NMC532 样品在 20 mA·g⁻¹、2.0~4.6 V 条件下的首次充放电曲线
Fig. 5 Initial charge-discharge curves of LR-NMC333, LR-NMC442 and LR-NMC532 samples within 2.0 to 4.6 V at 20 mA·g⁻¹

表 3 三种样品的电性能数据

Tab. 3 Electrochemical data of the three samples

Sample	Initial charge capacity/(mAh·g ⁻¹)	Initial discharge capacity/(mAh·g ⁻¹)	Initial coulombic efficiency/%
LR-NMC333	312.5	260.1	83.2
LR-NMC442	314.7	251.6	79.9
LR-NMC532	316.1	236.2	74.7

74.7%. 可以看出,放电容量逐渐降低,首次不可逆容量损失增加,这主要归因于 Ni 含量的增加导致 Li⁺/Ni²⁺ 混排现象严重,使 Li⁺ 的回嵌受到阻碍,从而造成了容量不可逆损失,材料表现出较差的电化学性能,与 XRD 测试表征结果相符。

图 6 为不同组分的倍率性能图,可以看出, Ni 含量低的富锂材料虽然表现出较高的放电容量,但下降幅度较大,而 Ni 含量高的样品在高倍率下,显示了良好的倍率性能。从表 4 数据可以看出, LR-NMC532 样品,相比于 0.1C 放电条件下的比容量, 2C 的容量保持率高达 80.8%。从 XRD 测试结果可知, Ni 含量高的富锂材料 Li⁺/Ni²⁺ 混排较大, Li⁺ 的脱嵌受到的阻碍较大。但从图 1 中可以看出, LR-NMC532 的平均粒度相对较小, 且一次颗粒间孔隙较大, 有利于电极材料与电解液充分接触, 在高倍率下提高了 Li⁺ 的迁移速率, 使材料的倍率性能得到提高。

图 7 为 3 种样品在电流密度为 40 mA·g⁻¹ 的

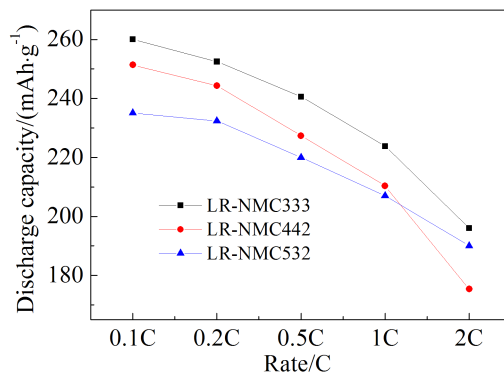


图 6 LR-NMC333、LR-NMC442 和 LR-NMC532 的倍率性能图

Fig. 6 Rate capability curves of LR-NMC333, LR-NMC442 and LR-NMC532 at various C rates

表 4 三种样品在不同倍率条件下的电性能数据

Tab. 4 Rate performance of the three samples

Rate	LR-NMC333/%	LR-NMC442/%	LR-NMC532/%
0.1C/0.1C	100.0	100.0	100.0
0.2C/0.1C	97.2	97.2	98.8
0.5C/0.1C	92.5	90.4	93.5
1.0C/0.1C	86.1	83.6	88.0
2.0C/0.1C	75.3	69.7	80.8

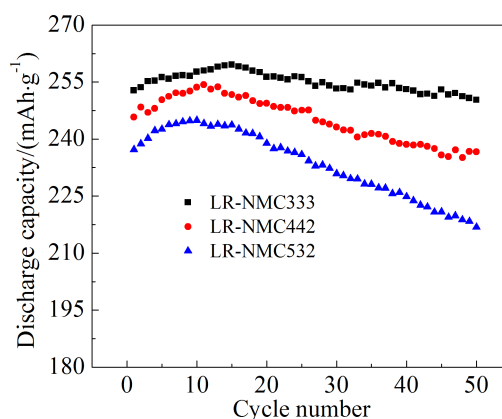


图 7 LR-NMC333、LR-NMC442 和 LR-NMC532 样品在 40 mA·g⁻¹、2.0~4.6 V 条件下的循环性能

Fig. 7 The cycle performance of LR-NMC333, LR-NMC442 and LR-NMC532 samples within 2.0 to 4.6 V at 40 mA·g⁻¹

循环性能图。从图 7 中可以看出,在初始循环过程中放电容量都有逐渐升高的现象, 其中

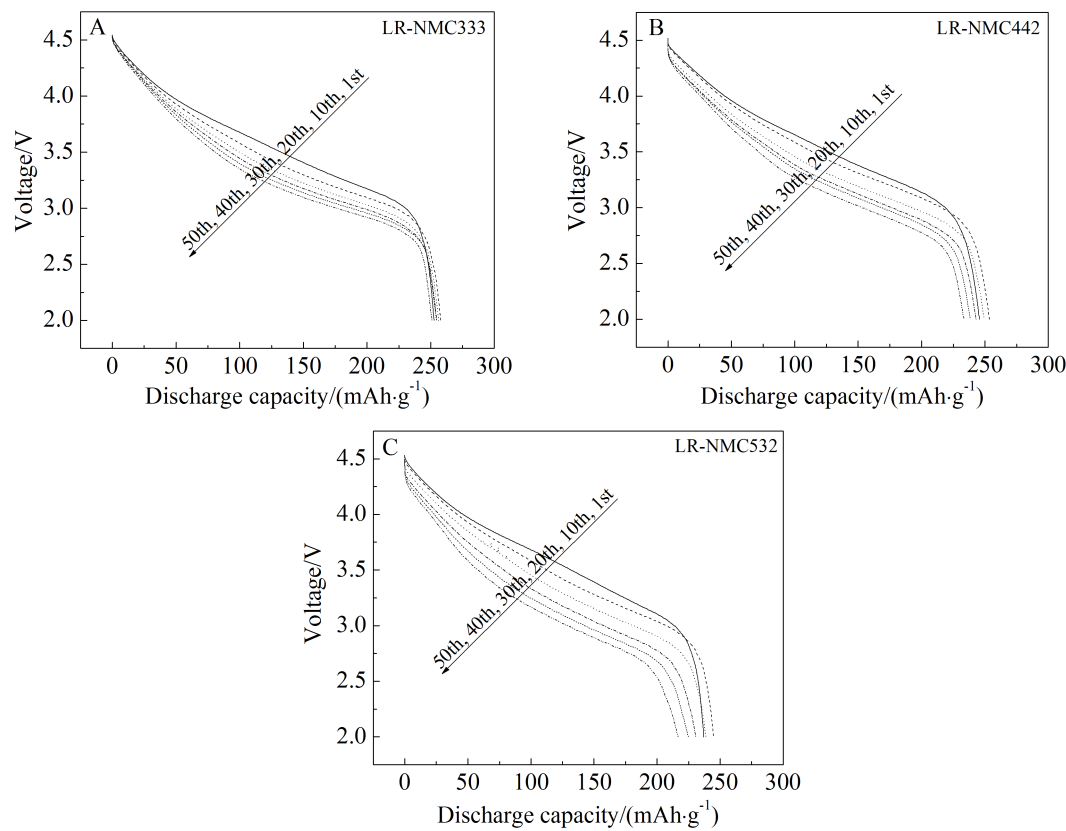


图 8 LR-NMC333、LR-NMC442 和 LR-NMC532 样品不同循环次数的放电曲线
Fig. 8 Initial discharge curves of LR-NMC333, LR-NMC442 and LR-NMC532 samples for different cycles

LR-NMC333 样品比容量由首次放电容量 $252.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $259.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 样品 LR-NMC442 的比容量由首次放电容量 $245.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $254.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, Ni 含量高的 LR-NMC532 样品由初始容量 $237.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 上升为 $244.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 造成 3 种样品放电容量逐渐增加的原因是随着循环次数的增加,越来越多的 Mn 原子被活化,参与充放电反应^[21]. 经过 50 周循环后,容量保持率依次为 99.7%、96.3%和 92.0%, 组分为 LR-NMC333 的样品表现出较好的循环性能.

从不同循环次数的放电曲线图(见图 8)中可见,经过 50 次循环后,虽然 LR-NMC333 放电容量基本维持不变,但是出现放电电压平台下降问题,而 LR-NMC442 和 LR-NMC532 两种材料在放电容量降低的同时,放电电压平台有明显的降低趋势. 其中,LR-NMC333 降低了 0.327 V, LR-NMC442 降低了 0.352 V, LR-NMC532 降低幅度较大,达 0.460 V. 这主要是因为,在电池循环过程中,随着 Li^+ 的脱嵌,含 Ni 高的材料发生较多的阳离子混排,材料从层状结构转变为尖晶石结构. 从高温原

位 XRD 测试数据中也可以看出,组分 LR-NMC333 的晶胞体积 V 最小,结构比较致密,稳定性较好,因而在电池循环过程中放电平台电压降低较小.

3 结 论

通过碳酸盐共沉淀法结合高温固相法制备了球形富锂锰基材料 LR-NMC333、LR-NMC442 和 LR-NMC532,三种样品均具有良好的层状结构. 高温原位 XRD 测试结果表明,高 Ni 含量材料结构稳定性较差,在较高温度下有尖晶石相生成,电性能测试也表现出较差的放电容量和首次效率,且在循环过程中存在放电容量与放电平台电压显著下降问题,而低 Ni 含量材料 LR-NMC333 晶胞体积 V 最小,结构比较致密,稳定性较好,因而在电池循环过程中放电平台电压降低较小,表现出较佳的综合性能,适合商业化应用.

参考文献(References):

[1] Shin S S, Sun Y K, Amine K. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ as cathode

- materials for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 112(2): 634-638.
- [2] Yu L Y, Qiu W H, Lian F, et al. Understanding the phenomenon of increasing capacity of layered $0.65\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2 \cdot 0.35\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2]$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 471(1/2): 317-321.
- [3] Armstrong A R, Holzapfel M, Novak P, et al. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ [J]. Journal of America Chemistry Society, 2006, 128(26): 8694-8698.
- [4] Lu Z, Dahn J R, Nahm K S, et al. Understanding the anomalous capacity of $\text{Li}[\text{NiLiMn}]\text{O}$ cells using *in situ* X-ray diffraction and electrochemical studies[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(7): A815-A822.
- [5] Guo X J, Li Y X, Zheng M. Structural and electrochemical characterization of $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) as cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2): 414-419.
- [6] Kang S H, Thackeray M M. Stabilization of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ electrode surfaces (M = Mn, Ni, Co) with mildly acidic, fluorinated solutions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(4): A269-A275.
- [7] Wu Y, Mantithiram A. High capacity of surface-modified layered $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$ cathodes with low irreversible capacity loss [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2006, 9(5): A221-A224.
- [8] Borggel V, Markevich E, Aurbach D, et al. On the application of ionic liquids for rechargeable Li batteries: High voltage systems[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 331-336.
- [9] Zhang K C(张克从), Zhang L H(张乐慧). Science and technology of crystal [M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 1997: 70-81.
- [10] Lopez H A, Venkatachalam S, Kumat S, et al. Layer-layer lithium rich complex metal oxides with high specific capacity and excellent cycling. US: US8389160B2 [P]. 2013.
- [11] Liu X Q, Guo Z M. Synthesis of spherical $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion battery via co-precipitation[J]. Materials International, 2012, 22(2): 126-129.
- [12] Kima J H, Park M S, Songa J H, et al. Effect of aluminum fluoride coating on the electrochemical and thermal properties of $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ composite material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 517: 20-25.
- [13] Stoyanova R, Zhecheva E, Vassilev S, et al. Mn^{4+} environment in layered $\text{Li}[\text{Mg}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ oxides monitored by EPR spectroscopy[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(2): 378-388.
- [14] Yang Y(杨越), Xu S M(徐盛明), Weng Y Q(翁雅青), et al. Preparation and characterization of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$) cathode materials synthesized by hydroxide co-precipitation method [J]. Journal of Functional Materials(功能材料), 2013, 19(44): 2878-2887.
- [15] Lee D K, Park S H, Amine K, et al. High capacity $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode materials via a carbonate co-precipitation method[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(2): 1346-1350.
- [16] Sun Y K, Noh H J, Yoon C S, et al. Effect of Mn content in surface on the electrochemical properties of core-shell structured cathode materials[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(1): A1-A5.
- [17] Wang J, Qiu B, Cao H L, et al. Electrochemical properties of $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 218: 128-133.
- [18] Mohanty D, Kalnaus S, Roberta A, et al. Structural transformation of a lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode during high voltage cycling resolved by *in situ* X-ray diffraction[J]. Journal of Power Sources, 2013, 229: 239-248.
- [19] Lu Z, Beaulieu L Y, Donaberger. R A. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(6): A778-A791.
- [20] Robertson A. D, Bruce P G, Kim J K, et al. Overcapacity of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ electrodes [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2004, 7(9): A294-A298.
- [21] Armstrong A R, Holzapfel M. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(26): 8694-8698.

Preparation and Performance of Lithium-Rich Manganese Layered Materials $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2 (x < 0.6, y > 0)$

FENG Hai-Lan^{1,2}, LIU Ya-Fei^{1,2*}, CHEN Yan-Bin^{1,2}

(1. *Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100160, China;*

2. *Beijing Easpring Material Technology Co. Ltd., Beijing 100160, China*)

Abstract: Lithium-rich manganese based cathode materials $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2 (x < 0.6, y > 0)$ were synthesized by carbonate co-precipitation and high temperature solid-state reaction. The structures and morphologies of the as-prepared materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM). The results of high temperature *in-situ* XRD test show that the lattice parameters change significantly with increasing temperature and Ni content. The cation mixing gets serious and the spinel phase appears in the high Ni content samples when the temperature is up to 800 °C. Under voltages ranging from 2.0 to 4.6 V, the lower Ni content sample has the highest discharge capacity of $260.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (the initial coulombic efficiency of 83.2%) at current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, and the discharge capacity retention is up to 99.7% with the relatively smaller voltage decay after 50 cycles.

Key words: carbonate co-precipitation method; lithium-rich manganese based cathode materials; *in-situ* X-ray diffraction; cation mixing