

DOI: 10.13208/j.electrochem.151248

Artical ID:1006-3471(2016)03-0288-11

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(3): 288-298

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 富锂锰基材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 的电化学和同步辐射研究

侯孟炎<sup>1,2</sup>, 鲍洪亮<sup>2</sup>, 王珂<sup>1</sup>, 王建强<sup>2\*</sup>, 夏永姚<sup>1\*</sup>

(1. 复旦大学化学系, 上海 200433; 2. 中科院上海应用物理研究所, 上海 201800)

**摘要:** 采用共沉淀的方法, 以过渡金属硫酸盐为起始物质制备了一系列不同组成的富锂锰基正极材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ), 通过 XRD、Rietveld 精修等物理手段比较了不同组成材料的结构特征. 通过对比不同比例材料的首周库仑效率、放电可逆容量、循环性能、电压降现象及不同温度下各比例富锂材料的倍率表现等电化学性能, 确定  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  为该系列材料的最优比例. 然后采用原位 X 射线吸收谱技术, 对富锂材料在首周活化过程中的机理进行了研究. 同步辐射结果表明, 在首周充电过程中, 镍和钴的价态分别从 +2、+3 价氧化到 +4 价, 而对于锰来讲, 虽然在富锂锰基材料活化的过程中其周围的局域电子结构发生了一定的变化, 但是其化合价始终维持在 +4 价没有发生变化.

**关键词:** 富锂层状氧化物; 正极材料; 锂离子电池; 原位 X 射线吸收谱

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

锂离子电池所面对的主要挑战之一是提高放电比容量. 层状结构的  $\text{LiMO}_2$  具有较高的容量, 但循环稳定性较差, 可以通过对过渡金属 M 的部分取代来提高电极材料的结构稳定性<sup>[1-2]</sup>. 近年来, Thackeray 等提出了一种新的策略, 即使用与层状材料结构相容性较好的结构单元 (比如  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) 代替离子掺杂来提高正极材料的结构稳定性<sup>[3-6]</sup>. 在这些材料中,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (即  $\text{Li}[\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}]\text{O}_2$ ) 组分可以看做是  $[\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}]$  取代过渡金属层状氧化物  $\text{LiMO}_2$  中的金属位点. 在这些两组份的“层状-层状”结构复合材料中,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分在 2.0 到 4.4 V 的电压区间范围内是作为一个电化学非活性组分来稳定另外一个层状或者尖晶石电极材料组分, 提高  $\text{LiMO}_2$  材料在高电压时的界面稳定性. 此外, 当这类电极材料在充电电压高于 4.5 V 循环时, 还可以作为锂离子可逆脱嵌的活性相, 使其表现出远高于一般正极材料的可逆容量<sup>[7]</sup>.

富锂锰基材料根据其  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相的含量以及

$\text{LiMO}_2$  相的差别存在许多不同的组成<sup>[8-10]</sup>, 而材料的组成对其电化学性质又有非常大的影响, 因此, 在对富锂锰基材料进行针对性改性研究之前有必要对其组分进行优化, 挑选出一种综合性能最好的比例. 同时, 根据文献报道, 富锂锰基材料的电化学性质受温度的影响比较大<sup>[11]</sup>, 因此研究该类材料在不同温度下的倍率性能对其日后的实际应用也具有一定的现实意义.

而关于富锂材料放电容量的来源及其充放电过程的机理, 目前还没有定论. Ohzuku 等<sup>[12]</sup>对富锂锰基材料可逆容量的来源提出了两种可能的假设: 1) 在充电过程中, 伴随着锂离子的脱出, 锰的价态发生进一步氧化达到 +5、+6 甚至 +7 价, 并且锰的进一步氧化在后续的电化学循环过程中是可逆的; 2) 认为  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分中 Mn 离子为 +4 价不能被进一步氧化为高价态, 在锂离子脱出时伴随着氧离子从晶格中迁移并发生可逆地氧化还原反应从而使得  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分电化学活化, 即在循环过

程中存在着氧离子的可逆氧化/还原过程贡献出了额外的容量. 为证明富锂锰基材料在首周充电过程中过渡金属的价态变化, 直接通过原位技术测定过渡金属在首周活化过程中的价态及局域电子变化对于揭示富锂锰基层状材料的储锂机理就显得非常重要.

本研究采用共沉淀法及其固相烧结技术制备了一系列不同组成的富锂锰基正极材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ), 比较了不同组成材料的结构特征. 比较研究了不同比例材料的首周库仑效率、放电可逆容量、循环性能、电压降现象及不同温度下的倍率性能等. 同时采用原位 X 射线吸收谱技术 (*In situ* X-ray Absorption Fine Structure, XAFS), 利用 X 射线近边吸收结构 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) 数据对富锂材料在首周活化过程中的机理进行了研究.

## 1 实验

### 1.1 共沉淀法制备 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ )

将摩尔浓度为  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$  ( $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$  摩尔比为  $0.13:0.13:0.54$ ) 的混合金属离子溶液和  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{LiOH}$  沉淀剂溶液分别使用蠕动泵加入到反应容器中, 同时加入  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  螯合剂溶液均匀反应. 然后将得到的沉淀物过滤、去离子水多次清洗、 $80^\circ\text{C}$  烘箱中干燥过夜得到  $\text{Ni-Co-Mn}$  氢氧化物前驱体.

将得到的  $\text{Ni-Co-Mn}$  氢氧化物前驱体与适量的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5\%$  锂过量弥补高温煅烧过程中的锂盐挥发损失) 均匀混合、压片后, 置于马弗炉中,  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $900^\circ\text{C}$ , 在空气气氛下煅烧  $12 \text{ h}$ , 然后进行液氮淬火, 即得粉末状  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 材料.

### 1.2 材料表征

使用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Bruker D8,  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) 表征所得富锂锰基  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  粉末的晶体结构, 数据采集范围  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , 步幅  $0.02^\circ$ , 步长  $1 \text{ s}$ , 并用 TOPAS 软件进行结构精修; 使用透射电子显微镜 (TEM, JOEL JEM-2100) 和扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-6390) 表征所得富锂锰基  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  颗粒的形貌并确认其颗粒尺寸.

## 1.3 电化学性能测试

将待测活性材料、导电剂碳黑和聚偏二氟乙烯粘结剂 (PVDF) 以  $8:1:1$  的质量百分比在  $\text{N,N}$ -二甲基-吡咯烷酮 (NMP) 中混合形成均一的浆料. 然后将所得浆料用自动涂覆机均匀涂覆在铝箔集流体上成膜, 在  $80^\circ\text{C}$  干燥除去溶剂后经辊压、切片得直径为  $12 \text{ mm}$  的圆形极片, 再置于  $80^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥  $12 \text{ h}$ , 即得工作电极. 集流体上活性材料的密度大约  $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 将上述工作电极、金属锂对电极、Celgard 锂离子电池隔膜、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$  电解液 (EC/EMC/DMC 体积比  $1:1:1$ ), 在充满氩气的手套箱中组装成半电池. 采用 CR-2016 型纽扣式体系进行充放电测试, 充放电的起止电位为  $2.0 \sim 4.8 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ , 恒电流充放电测试在兰电充放电仪上进行. 质量比容量通过活性材料的质量计算.

## 1.4 原位 XANES 及其热稳定性的测试

原位 XANES 测试通过在手套箱中组装好原位电池, 然后以较小的电流进行充放电, 达到预定电位时充放电暂停, 静止  $30 \text{ min}$  后进行 XANES 采谱. 原位 XANES 测试在上海同步辐射光源 (SSRF) BL14W1 线站进行. 采用双面  $\text{Si}(111)$  单色器, 并采用液氮冷却. 测试结果使用 IFEFFIT 软件进行处理去背景、确定  $E^0$  及归一化等.

材料的热稳定性测试在 NETZSCH DSC 200F3 型示差扫描量热仪上进行. 电极材料在充电到  $4.8 \text{ V}$  以后, 在手套箱中拆开, 用 DMC 多次洗涤洗去电解质, 晾干后用金片密封. 测试在  $\text{N}_2$  气氛下进行, 温度范围在  $50 \sim 350^\circ\text{C}$  之间.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 材料的物理表征

粉末 XRD 可以鉴定材料的晶体结构, 图 1 给出了由共沉淀法合成的不同比例富锂材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 的 XRD 图谱. 如图所示, 图中大部分的强峰都与层状  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  结构相对应, 属于  $\text{O3}$  层状结构的  $R\bar{3}m$  空间群. 同时可以看出, 材料的  $(102)/(006)$  和  $(108)/(110)$  两对峰分裂明显, 衍射峰较尖锐, 也表明材料有较好层状特性<sup>[12]</sup>. 而在  $20^\circ \sim 25^\circ$  的衍射峰源于过渡金属层中  $\text{Li}^+$  和  $\text{Mn}^{4+}$  阳离子 ( $\text{LiMn}_6$ ) 的超晶格有序排列, 可以归属为单斜结构的  $\text{C2}/m$  空间群<sup>[13]</sup>, 属于  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分的特征峰. 由图 1 内

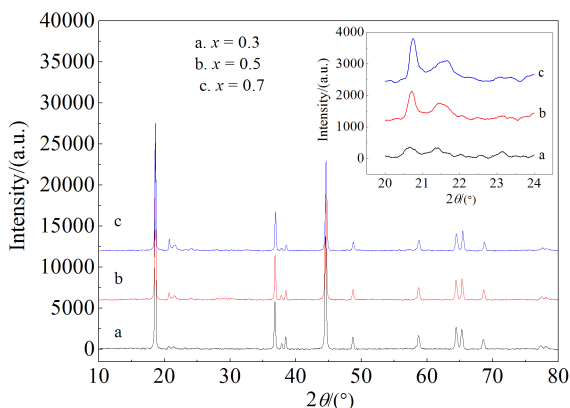


图 1  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  样品的粉末 X 射线衍射谱(插图为  $2\theta = 20^\circ \sim 24^\circ$  的 X 射线衍射谱)

Fig. 1 Powder XRD patterns of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (the inset shows the XRD patterns at  $2\theta = 20^\circ \sim 24^\circ$ )

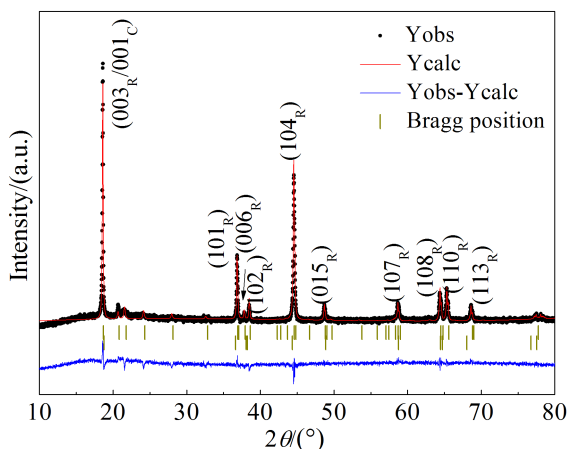


图 2  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  材料结构精修后的理论图谱、实验图谱及其差谱

Fig. 2 Fig. 2 Rietveld refinement of the powder XRD pattern for the  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  electrode material

插图可知, 从  $x = 0.3$  到  $x = 0.7$  样品的超晶格衍射峰峰强逐渐增强, 这说明所制备得到的  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  样品随着  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分含量的升高, 其晶体结构中  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  单斜结构的特性也越来越明显. 此外, 从图中的 XRD 谱中没有观察到与任何杂质相相关的衍射峰, 说明由该方法制备的富锂锰基材料的材料纯度均较高.

为进一步对所得不同组成富锂材料的结构进行分析, 作者采用 Bruker 公司的商业化软件 Topas (Total Pattern Analysis Solution Software, 4.2 版本)

对不同组成的富锂锰基材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  样品进行了 Rietveld 晶体结构精修分析. 根据实验部分描述, XRD 实验数据采用步进扫描方式收集, 步长  $0.02^\circ$ , 每步停留时间 1 s, 角度范围  $10 \sim 80^\circ$ . 精修所使用的结构文件为层状  $C2/m$  的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $R3m$  的  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  两相组分. 图 2 给出了在不同组成富锂材料经 Rietveld 结构精修后得到的理论 XRD 图谱、实验 XRD 图谱及其差谱. 从图中可知, 理论图谱和实验图谱耦合程度较好, 且精修误差  $R_{wp}$  较小 (3 个样品都在 5% 左右), 说明精修过程的拟合结果较好, 可信程度较高.

表 1 列出了通过结构精修得到的样品中  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分和  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的相对比例, 及以  $R3m$  相为模型计算得到的晶胞参数  $a$ ,  $c$  和  $c/a$  的比值. 由表可知, 由两相模板精修不同组成体系所制备得到的样品中  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  含量均与理论值相接近, 这表明所制得的样品与理论设计的组成比较接近. 由表中可知, 此外, 值得注意的是,  $c/a$  比值都高于 4.98, 说明所合成的材料都具有较好的晶型结构. 进一步观察可以从表 1 中发现晶胞参数  $a$  值随着  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分的含量增加而逐渐下降, 这是由于样品中锂离子含量的逐渐升高引起的<sup>[6]</sup>.

图 3 为共沉淀法所制备的不同比例的富锂锰基材料的 SEM 照片和 TEM 照片. 从 SEM 照片可以看出, 所有组成的样品都有  $100 \sim 500 \text{ nm}$  之间的不规则的一次颗粒组成, 而从  $x = 0.5$  的 TEM 照片也更清晰地展示了富锂锰基材料的尺寸分布. 从测试结果来看, 不同组分材料其粒径分布都很接近, 看不出明显的区别.

## 2.2 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 材料的电化学性能

图 4 所示为不同组成比例富锂材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  在 0.1C 电流倍率下进行测试电的首周充放电曲线. 从图中可以看出, 不同组成比例的材料在首次充电到  $\sim 4.5 \text{ V}$  左右 ( $4.4 \sim 4.6 \text{ V}$ ) 的位置都伴随着一个不可逆容量损失平台. 据文献报道, 首次充电过程中在  $4.5 \text{ V}$  以下的平滑倾斜曲线部分对应于锂离子从  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  组分中脱出, 同时伴随着  $\text{Ni}^{2+}$  氧化成  $\text{Ni}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  氧化成  $\text{Co}^{4+}$  的过程, 而  $4.5 \text{ V}$  左右的不可逆电压平台对应于脱出锂离子同时脱出



表 1 不同样品结构精修的晶胞参数及精修因子

Tab. 1 Lattice parameters and refinement factors of various samples

Sample	LMO:NCM	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>R</i> <sub>wp</sub> /%
0.3LMO·0.7LNCMO	30.7:69.3	2.8543	14.2307	4.9857	4.9
0.5LMO·0.5LNCMO	53.0:47.0	2.8516	14.2352	4.9920	4.8
0.7LMO·0.3LNCMO	65.0:35.0	2.8480	14.2356	4.9985	5.4

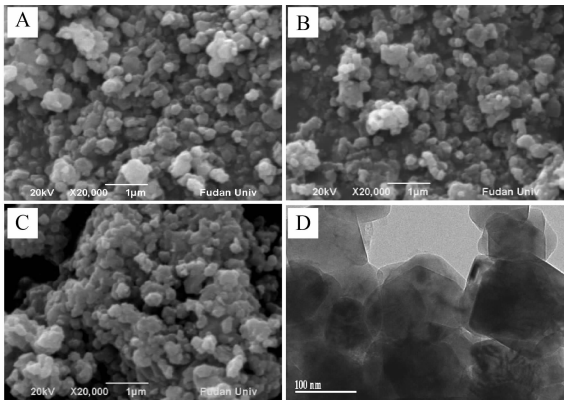


图 3 共沉淀法制备得到的  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  样品的扫描电镜(A-C)和透射电镜(D)照片  
扫描电镜照片:A.  $x = 0.3$ ; B.  $x = 0.5$ ; C.  $x = 0.7$ ; 透射电镜图:D.  $x = 0.5$

Fig. 3 SEM (A-C) and TEM (D) images of the  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  powders prepared by a co-precipitation method

SEM: A.  $x = 0.3$ ; B.  $x = 0.5$ ; C.  $x = 0.7$ ; TEM: D.  $x = 0$

一定量的晶格氧的过程(相当于净脱出  $\text{Li}_2\text{O}$  的过程). 进一步观察发现,3 个样品在  $\sim 4.5\text{ V}$  平台处的充电容量分别为  $107(x = 0.3)$ 、 $166(x = 0.5)$  和  $182\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}(x = 0.7)$ ,这表明该平台容量随样品中  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分的含量成正比例增加,这与文献报道一致<sup>[14]</sup>. 然而,在首次放电过程中,没有与充电过程中  $4.5\text{ V}$  平台相对应的放电平台,只观察到平滑的放电曲线,3 个样品  $x = 0.3, 0.5, 0.7$  的放电容量却依次为  $209, 252, 226\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ .

图 5 为不同组成比例的富锂材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 在室温条件下以  $0.1\text{C}$  电流倍率( $2 \sim 4.8\text{ V}$ )进行充放电的循环曲线. 在室温下,  $x = 0.3$  和  $0.5$  的材料经过 80 周循环之后的容量保持率分别为  $80\%, 87\%$ . 而对于  $x = 0.7$  的材料在循环的前 70 周放电比容量一直缓慢上升,到 70 周之后保持在  $270\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右. 这个现象主要是由于该比例的材料中,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分的

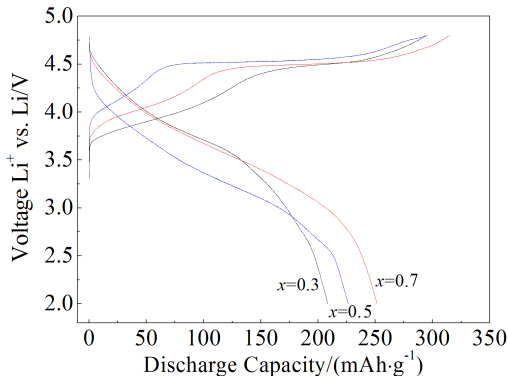


图 4  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 在  $0.1\text{C}$  时首周充放电曲线

Fig. 4 Typical initial charge-discharge curves at  $0.1\text{C}$ -rate for  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) electrodes

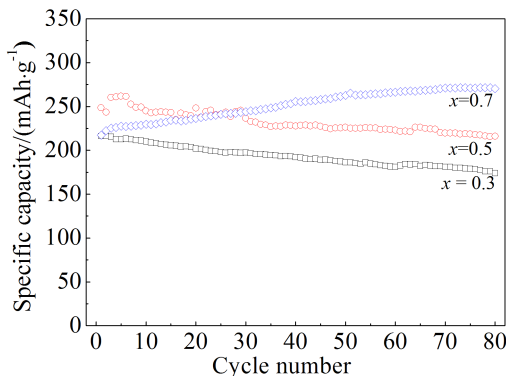


图 5 不同组分富锂材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 室温时  $0.1\text{C}$  倍率下的循环性能

Fig. 5 Cycling behaviors of lithium-rich layered cathode  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) examined at a current density of  $0.1\text{C}$ -rate and room temperature

含量比较高,材料的活化过程比较长,是随着循环过程逐渐进行而趋于稳定. 总的来说,该系列材料的循环性能是随  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分含量的增加而变得

越来越好. 在  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分含量高的富锂材料中, 未活化的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  可以稳定材料结构, 进而提高富锂材料的循环性能.

对于富锂锰基正极材料, 在循环过程中通常伴随着电压下降现象而降低材料的能量密度. 图 6 给出了室温条件下具有不同组成的电极以 0.1C 电流倍率充放电分别在第 5、20、40、60 和 80 周的电压-容量曲线. 从图中可以看到, 每个样品从第 5 周到第 80 周的过程中, 充放电曲线极化作用都随着充放电周数的增加而不断增大, 放电电压平台不断下降, 但其下降的幅度随着  $x$  值的增加而增加. 对于  $x = 0.7$  的材料, 随着循环的进行其放电曲线形状变化非常明显, 3 V 左右的平台对于放电容量的贡献变得越来越大, 且在 2 V 左右还出现了一个类尖晶石结构特征的拐点<sup>[15]</sup>.

为更直观地表征富锂锰基材料在电化学循环过程中电压下降的绝对值, 作者将不同组成的富锂材料的第 5 周、第 80 周的平均电压及其差值列入表 2. 从表中可以看出, 从第 5 周到第 80 周,  $x = 0.3$ 、0.5 和 0.7 组分对应的平均电压下降的

表 2  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  样品在不同循环周数时的平均电压及其变化

Tab. 2 Average discharge voltage of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  at different cycles

Sample	Discharge Voltage/V		
	5th	80th	$\Delta V$
0.3LMO·0.7LNCMO	3.67	3.41	0.26
0.5LMO·0.5LNCMO	3.57	3.22	0.35
0.7LMO·0.3LNCMO	3.51	3.08	0.43

差值分别为 0.26 V、0.35 V 和 0.43 V. 根据文献报道, 富锂锰基材料的电压下降现象主要源于电极循环过程中电极阻抗的增加和结构重排所导致的层状-尖晶石相转变<sup>[16]</sup>.

### 2.3 温度对 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的电化学性能的影响

图 7 是在  $-10^\circ\text{C}$ 、室温和  $50^\circ\text{C}$  下首周充放电曲线. 由图可知, 该材料的充放电容量都随测试温度提高而明显增加,  $-10^\circ\text{C}$ 、室温和  $50^\circ\text{C}$  下的放电容量

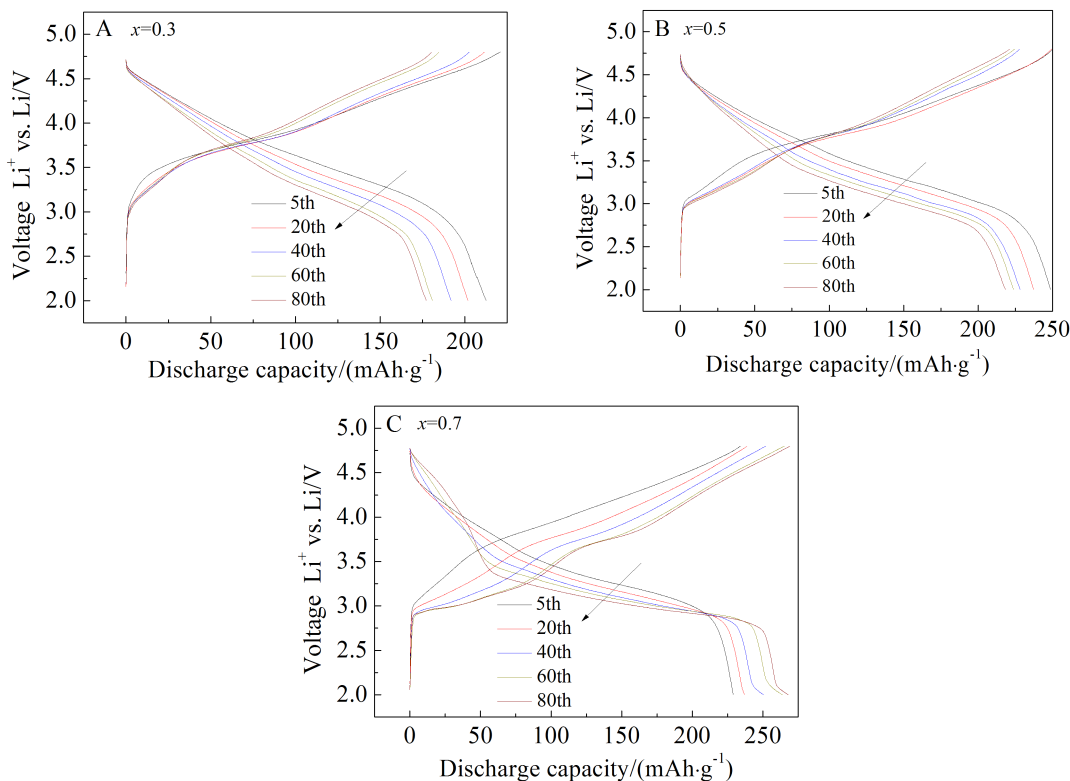


图 6  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3$ 、0.5、0.7) 在 0.1C 循环时不同周数的电压-容量曲线

Fig. 6 The voltage profiles of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3$ , 0.5, 0.7) electrodes at a current density of 0.1C-rate for the 5th, 20th, 40th, 60th and 80th cycles

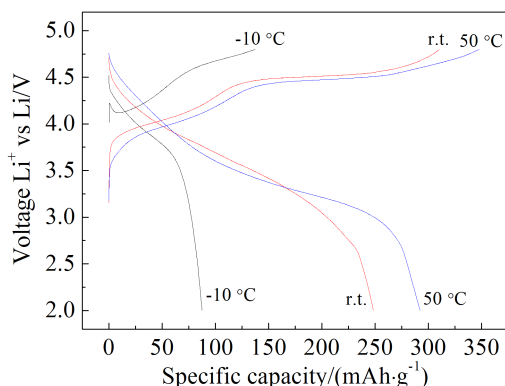


图7  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  在不同温度下的首周充放电曲线

Fig. 7 Initial charge/discharge curves of  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  at different temperatures

分别为  $87.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $249 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $292.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在充电过程中,材料在  $\sim 4.5 \text{ V}$  左右的特征平台随着温度的降低而明显变短,在  $-10^\circ\text{C}$  下,该平台几乎消失不见。这说明富锂锰基材料中  $\text{LiMnO}_3$  组分的活化过程随着测试温度的增加变得越来越容易,同时,材料的首周库仑效率也随着温度的提高

而提高,  $-10^\circ\text{C}$  时 64%, 室温时 80%,  $50^\circ\text{C}$  时 84%。

图 8A-C 为  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 样品在  $-10^\circ\text{C}$ 、室温和  $50^\circ\text{C}$  时进行倍率测试的容量保持率图。由图 8C 可知, 在  $50^\circ\text{C}$  时, 随着放电倍率增加,  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的容量保持率最高,  $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的容量保持率最低, 而在  $-10^\circ\text{C}$  和室温表现出相同的规律。而对于同一组分, 其容量保持率随着测试温度的提高而提高。如图 8D 所示, 对于  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  组分, 在  $1\text{C}$  倍率下,  $-10^\circ\text{C}$ 、室温和  $50^\circ\text{C}$  时的容量保持率分别为 39%、72% 和 79%。

## 2.4 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 材料的热稳定性研究

电池的安全性对于其实际应用有着非常重要的意义。图 9 为  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 样品充电到  $4.8 \text{ V}$  后脱锂态的示差量热分析曲线, 不同组成的电极所释放的热量值也列于图中。从图中可以发现, 不同比例的富锂材料的放热峰都位于  $225 \sim 275^\circ\text{C}$  之间, 并且放热峰位置温度随着  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  含量的增加而提高。

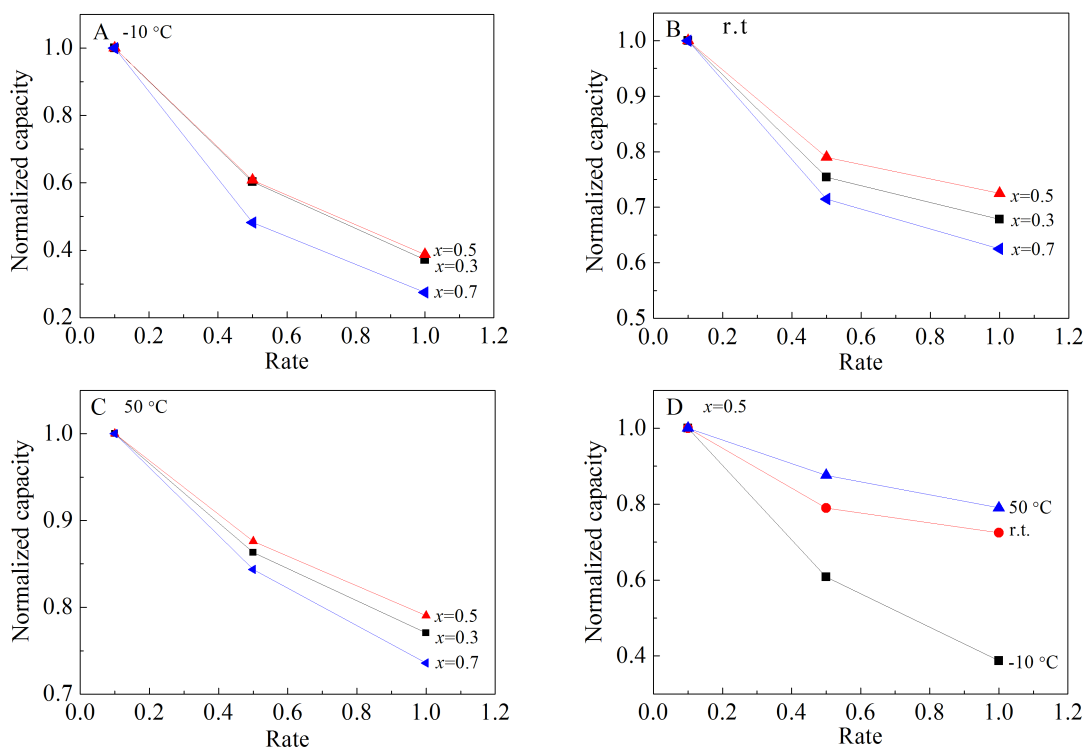


图8  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  在不同温度(A-C)和  $x = 0.5$ (D)时各倍率下的容量保持率

Fig. 8 Normalized capacity retention as a function of current rate at different temperatures (A-C) and  $x = 0.5$  (D) for  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ )

$0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  材料的放热量达到  $1840 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 高于其它两个材料的放热量. 一个比较有趣的现象是, 作者发现材料的放热量与材料的可逆放电比容量呈现一定的对应关系, 即可逆容量大的材料其 DSC 放热量也相应交大, 类似的研究结果也已经有文献报道. Deng 等<sup>[17]</sup>报道了  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{(2.175+x/2)}$  材料的热稳定性, 他们发现随着材料中富锂程度的增加, 脱锂后的正极材料和电解质之间的反应性能也相应变得更加容易. Zheng 等<sup>[18]</sup>发现化学计量比的三元 NMC 正极材料  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  相对与富锂态的  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  相比在脱锂态时不仅放热温度明显提高, 而且释放的热量总量也相应减少.

对比上述不同材料的电化学性能以及热稳定性性能, 可以得出该系列不同组成的材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) 中,  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的放电可逆容量最大、不同温度下的倍率性能最优, 并且循环性能、电压降和热稳定性适中, 其综合性能在 3 个比例的材料当中最好.

## 2.5 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的原位 XAFS 研究

同步辐射技术可以实现锂离子电池充放电过程的原位研究, 获得电池充放电过程电极材料的结构演变、过渡金属离子氧化态以及局域结构变化等信息, 精确揭示电池反应机理. 为利用上海光源的同步辐射光源来对锂离子电池的充放电过程

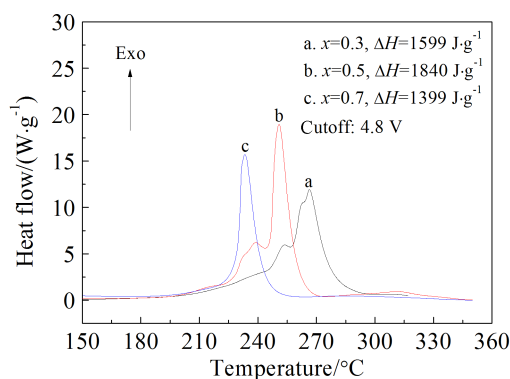


图 9  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  样品充电脱锂后的示差量热分析曲线

Fig. 9 DSC curves of delithiated  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ )

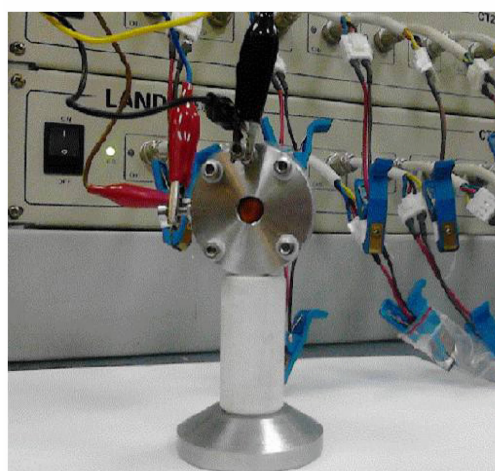
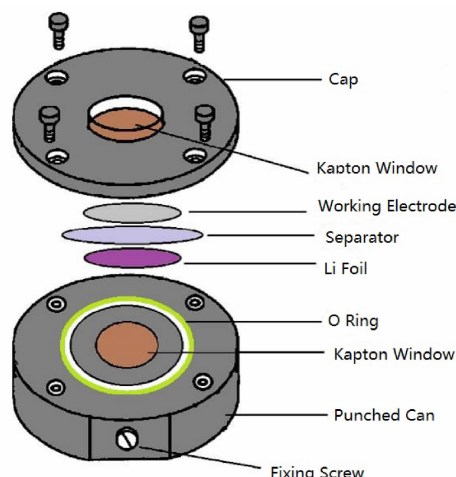


图 10 原位 XAFS 电池示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the electrochemical cell designed for *in situ* XAFS studies

进行原位研究, 作者自行设计了原位 XAFS 电池, 如图 10 所示. 该电池主要包括不锈钢外壳、密封 O 圈、聚合物膜窗口等组成部分. 由于上海光源作为国内领先的第三代同步辐射光源每年能够分配给用户的机时非常有限, 所以作者在线下对设计

的原位电池进行了大量尝试, 以使其在满足 XAFS 测试条件的同时能够达到或者接近普通扣式电池的电化学性能. 图 11 是经过改进后的原位电池的电化学测试结果, 及其与普通 2016 扣式电池的电化学性能比较图. 由图 11A 可以看出, 原位电池所测试的电化学曲线比较正常, 首周充电的  $4.5 \text{ V}$  平台基本得到体现, 放电曲线也比较平滑. 首周放电容量为  $243.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库仑效率为  $79.6\%$ , 与作者前文部分扣式电池的测试结果比较接近, 基本能够满足测试要求. 进一步将原位电池进行长程循环测试



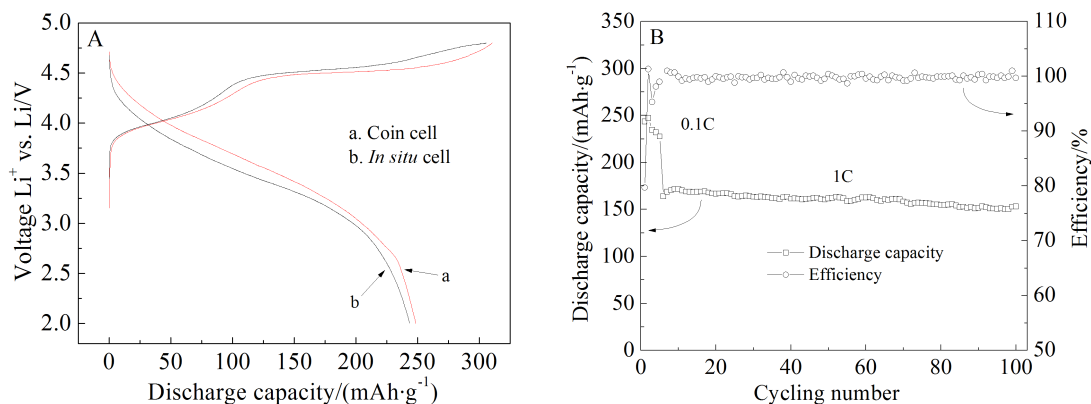


图 11 原位 XAFS 电池的电化学性能

A.  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  材料原位电池和 2016 扣式电池首周充放电对比; B.  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  材料原位电池测试 100 周循环表现

Fig. 11 Electrochemical performance of *in situ* XAFS cells

A. Comparison of electrochemical performance for the  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  tested by *in situ* XAFS cell and coin-type 2016 cell; B. Cycling performance of  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  tested by *in situ* XAFS cell

(图 11B), 采用 1C 充放电时, 100 周后的容量保持率为 93%, 库仑效率基本接近 100%, 这证实了作者设计原位电池的可靠性。

以  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  为研究对象, 在上海光源 BL14W1 线站对该材料在首周充电过程进行了原位 XAFS 测试。测试时将原位电池用塑料基座固定在 X 光透过的线路上, 将原位电池接线连好后通过线站棚屋外的充放电控制仪对原位电池的充放电过程进行控制。为使测试结果

果达到最佳信噪比, 作者采用了透射模式进行测试, 并且电极片上的活性物质在测试前进行了优化以满足吸收谱的跳高为 0.5 ~ 1。

据报道, 富锂材料中 Ni、Co、Mn 分别以 +2、+3 和 +4 价存在<sup>[19-20]</sup>, 为确认原始样品中过渡金属的价态, 作者分别测定了  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{LiCoO}_2$  和  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的非原位 X 射线近边吸收光谱。根据不同样品之间的吸收边对比, 发现  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  与各参比样

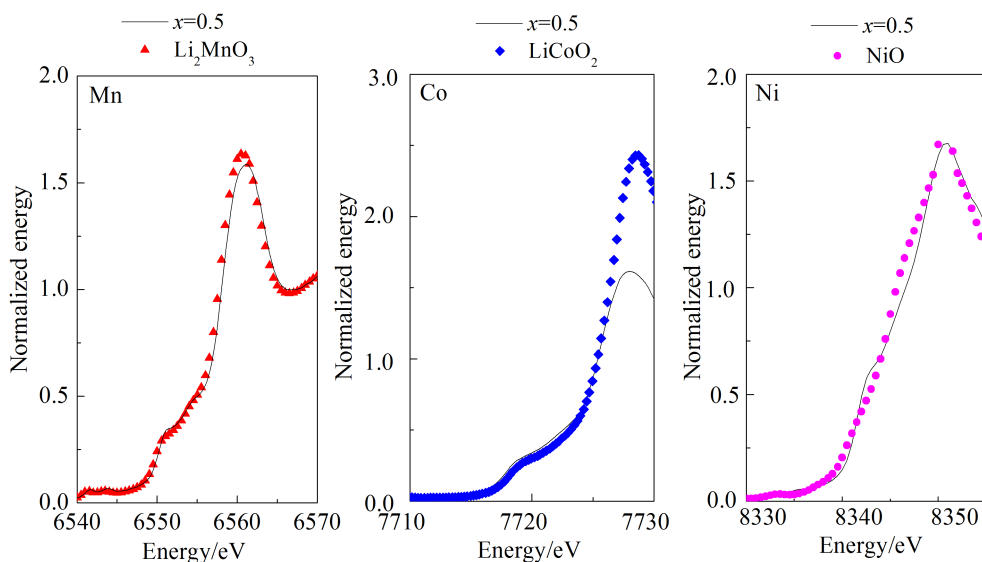


图 12  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  样品与  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{LiCoO}_2$  及  $\text{NiO}$  的非原位 XANES 吸收谱对比

Fig. 12 Comparison of the *ex situ* XANES for the  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  with  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{NiO}$



品之间的吸收边位置基本一致,证明材料中绝大部分 Ni、Co、Mn 分别以 +2、+3 和 +4 价存在。

对于原位测试,分别测定充电过程 OCV、4.2 V、4.4 V、4.6 V 和 4.8 V (如图 13D 所示)时 3 种元素的吸收光谱。图 13A-C 是归一化之后的 3 种过渡金属元素的 X 射线近边吸收精细结构光谱,图中的箭头表示谱线在充电过程中的移动方向。由图 13A 可以看到,Mn 的 K-边由(1)、(2)、(3)三部分吸收及边前峰(4)组成。吸收(1)和吸收(3)对应的都是电子从 1s 到 4p 态的偶极跃迁,只是吸收(1)受配体-金属电荷转移作用的影响,使两者迁移后对应的终态不一样<sup>[21]</sup>。随着充电电压的升高,Mn 吸收边的形状发生了一定变化,但由于吸收(2)和吸收(1)、(3)的移动方向相反,因此其吸收变化并不是一个完全的吸收曲线向高能量方向的移动。对于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料,在充电到 4 V 以上发生  $\text{Mn}^{3+}$  到  $\text{Mn}^{4+}$  氧化时,其吸收边发生明显的移动<sup>[22]</sup>。作者认为,Mn 吸收边形状的变化对应的是锰离子局域

结构的重组而不是锰离子氧化态的改变。对于 Ni 元素,可以看到随充电进行其吸收边发生明显的移动,对应  $\text{Ni}^{2+}$  到  $\text{Ni}^{4+}$  的氧化过程。而对于 Co 元素,虽然含量没有 Mn 高、价态变化没有 Ni 明显,但依然可以看到由  $\text{Co}^{3+}$  氧化为  $\text{Co}^{4+}$  时所引起的吸收边整体向高能量方向的移动。

### 3 结 论

本文采用共沉淀法合成了一系列不同组成比例的富锂锰基正极材料  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ),并对不同材料的结构特点、颗粒形貌、各种温度下的电化学性能、热稳定性等进行了比较研究。结果表明,该系列材料的结构和电化学性质与  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分的含量密切相关,随着  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分的增加,材料在  $20^\circ \sim 25^\circ$  左右的超晶格衍射峰强度越来越强、循环稳定性变好,但是电压降却变得越来越严重。同时,DSC 放热峰位置也随着  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分的增加而降低。综合来看,  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  样品的可逆容量

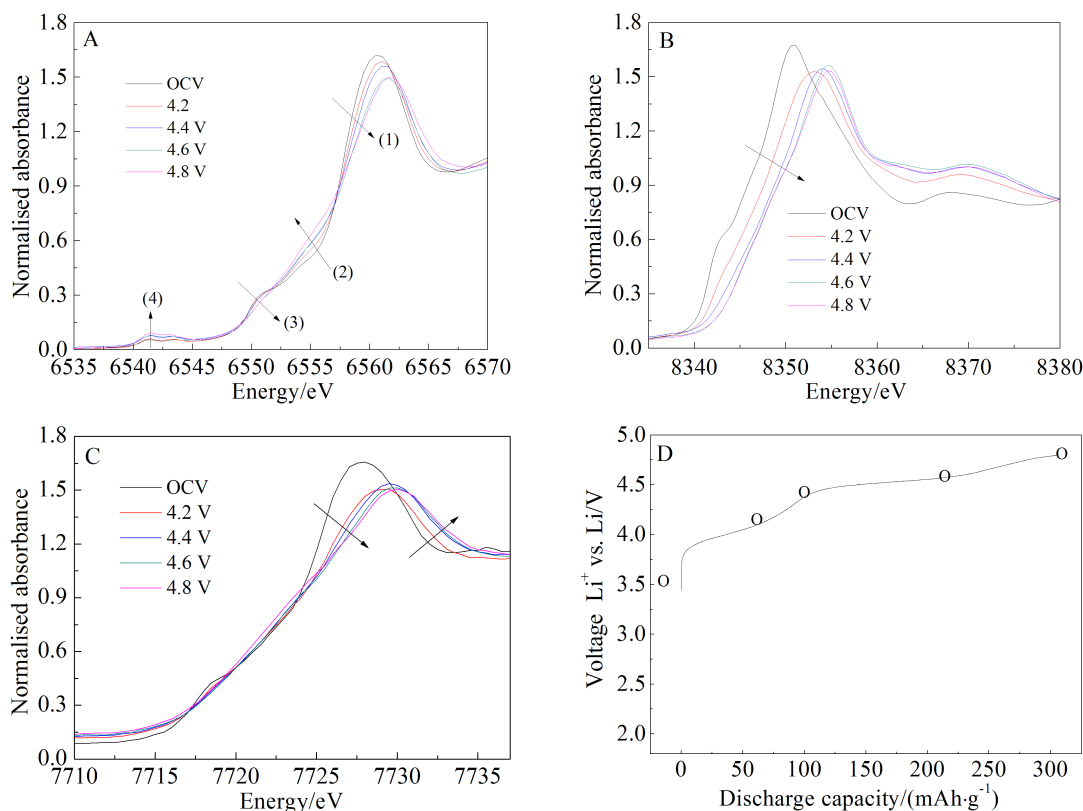


图 13  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  样品在首周充电活化时 Mn、Ni、Co 元素的 K 边原位 XANES 吸收谱

A. Mn; B. Ni; C. Co; D.  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  材料的首周充电曲线

Fig. 13 Normalized *in situ* XANES spectra of the Mn K edge (A), Ni K edge (B) and Co K edge (C) for the  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  during the initial charge process and initial charge curve (D) of  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

最大、倍率性能优,且其电压降现象和热稳定性能也比较适中,是在系列材料中材料中的最优比例。

此外,作者还对  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  材料的首周充电过程进行了原位 XAFS 测试。结果表明,镍和钴在首周充电过程中分别从 +2 和 +3 价氧化为 +4 价,而锰元素虽然发生局域结构的重组但其化合价不发生变化。

## 参考文献(References):

- [1] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries[J]. Chemistry Letters, 2001, 7: 642-643.
- [2] Chen C H, Liu J, Stoll M E, et al. Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2004, 128 (2): 278-285.
- [3] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn, Ni, Co}$ ) electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17 (30): 3112-3125.
- [4] Kim J S, Johnson C S, Thackeray M M. Layered  $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$  electrodes for lithium batteries: A study of  $0.95\text{LiMn}_0.5\text{Ni}_0.5\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{TiO}_3$  [J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(3): 205-209.
- [5] Kim J S, Johnson C S, Vaughey J T, et al. Electrochemical and structural properties of  $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  electrodes for lithium batteries ( $M' = \text{Ti, Mn, Zr}$ ;  $0 \leq x \leq 0.3$ ) [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(10): 1996-2006.
- [6] Johnson C S, Li N C, Lefief C, et al. Synthesis, characterization and electrochemistry of lithium battery electrodes:  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(19): 6095-6106.
- [7] Amalraj F., Kovacheva D, Talianker M, et al. Synthesis of integrated cathode materials  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) and studies of their electrochemical behavior (vol 157, A1121, 2010) [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(11): S19-S19.
- [8] Toprakci O, Toprakci H A K, Li Y, et al. Synthesis and characterization of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  composite cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 522-528.
- [9] Zhao Y J, Ren W F, Wu R, et al. Improved molten salt synthesis and structure evolution upon cycling of  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiCoO}_2$  in lithium-ion batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(8): 2259-2267.
- [10] Li J G, Wang L, Wang L, et al. Synthesis and characterization of  $\text{Li}(\text{Li}_{0.23}\text{Mn}_{0.47}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_2$  cathode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 244: 652-657.
- [11] Ohzuku T, Nagayama M, Tsuji K, et al. High-capacity lithium insertion materials of lithium nickel manganese oxides for advanced lithium-ion batteries: Toward rechargeable capacity more than  $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(27): 10179-10188.
- [12] Gong Z L, Liu H S, Guo X J, et al. Effects of preparation methods of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials on their morphology and electrochemical performance[J]. Journal of Power Sources, 2004, 136(1): 139-144.
- [13] Yoon W S, Iannopollo S, Grey C P, et al. Local structure and cation ordering in  $\text{O}_3$  lithium nickel manganese oxides with stoichiometry  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{O}_2$ -NMR studies and first principles calculations[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2004, 7(7): A167-A171.
- [14] Kim G Y, Yi S B, Park Y J, et al. Electrochemical behaviors of  $\text{LiLi}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}\text{O}_2$  cathode series ( $0 < x < 1$ ) synthesized by sucrose combustion process for high capacity lithium ion batteries [J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(12): 3543-3552.
- [15] Lee E S, Huq A, Manthiram A. Understanding the effect of synthesis temperature on the structural and electrochemical characteristics of layered-spinel composite cathodes for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2013, 240: 193-203.
- [16] Liu J L, Liu J Y, Wang R H, et al. Degradation and structural evolution of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  during cycling[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(1): A160-A167.
- [17] Deng H, Belharouak I, Wu H, et al. Effect of cobalt incorporation and lithium enrichment in lithium nickel manganese oxides[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(7): A776-A781.
- [18] Li Z, Chernova N A, Feng J J, et al. Stability and rate capability of Al substituted lithium-rich high-manganese content oxide materials for Li-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(2): A116-A120.
- [19] Rana J, Kloeppsch R, Li J, et al. On the structural integrity and electrochemical activity of a  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$  center dot  $0.5\text{LiCoO}_2$  cathode material for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(24): 9099-9110.
- [20] Croy J R, Kang S H, Balasubramanian M, et al.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -based composite cathodes for lithium batteries: A novel synthesis approach and new structures [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(10): 1063-1066.
- [21] Ito A, Sato Y, Sanada T, et al. *In situ* X-ray absorption spectroscopic study of Li-rich layered cathode material

LiNi<sub>0.17</sub>Li<sub>0.2</sub>Co<sub>0.07</sub>Mn<sub>0.56</sub>O<sub>2</sub>[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(16): 6828-6834.  
[22] Balasubramanian M, McBreen J, Davidson I J, et al. *In*

*situ* X-ray absorption study of a layered manganese-chromium oxide-based cathode material[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(2): A176-A184.

## Electrochemical and *in situ* X-ray Absorption Fine Structure Study of Li-Rich Cathode Materials

HOU Meng-yan<sup>1,2</sup>, BAO Hong-liang<sup>2</sup>, WANG Ke<sup>1</sup>, WANG Jian-qiang<sup>2\*</sup>, XIA Yong-yao<sup>1\*</sup>

(1. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** A series of the lithium-rich and manganese-based layered structure  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.3, 0.5, 0.7$ ) materials were synthesized by a co-precipitation method, and followed by a solid-state reaction process. By comparing the first cycle efficiency, the reversible discharge capacity, the cycling stability and the voltage decay during the charge/discharge cycling process, the material with the composition of  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  was found to show the best electrochemical performance. The lithium storage mechanism and thermal stability of the de-lithiated compound were also investigated by *in situ* X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. The results of XAFS indicates that during the charging process to 4.5 V, the Ni and Co ions are oxidized to Ni<sup>4+</sup> and Co<sup>4+</sup>, respectively, while the Mn ion remains Mn<sup>4+</sup>.

**Key words:** lithium-rich layered oxides; cathode material; lithium-ion battery; *in situ* X-ray absorption fine structure