文章编号: 1004-0609(2014)03-0725-08

# Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub> 正极材料的喷雾干燥法合成及电化学性能

黄 果<sup>1,2</sup>,杨顺毅<sup>2,3</sup>,雷钢铁<sup>1</sup>,黄友元<sup>2</sup>,岳 敏<sup>2</sup>,胡社军<sup>3</sup>,任建国<sup>2</sup>,侯贤华<sup>3</sup>

(1. 湘潭大学 化学学院,湘潭 411105;
 2. 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司,深圳 518106;
 3. 华南师范大学 物理与电信工程学院,广州 510631)

摘 要:采用喷雾干燥法制备锂离子电池用层状富锂锰基正极材料 Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6),通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、等离子体发射光谱(ICP)、热重-差热分析(TG-DSC)、比表面积、粒度分布和恒流充放电等测试手段对材料的结构、形貌及电化学性能进行表征。结果表明:所制得的富锂锰基正极材料为三方层状结构(*R*3*m*)的 LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>和单斜层状结构(*C*2/*m*)的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>组成的固溶体,且具有多孔球形形貌。当 *x*=0.4 时,材料具有最优的电化学性能。在 2.0~4.8 V 电压范围内, 25 mA/g 电流密度下材料的首次放电比容量高达 277.5 mA·h/g, 20 周循环后容量保持率达 95.3%, 500 mA/g 电流密度下放电比容量仍达 192.5 mA·h/g。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 富锂锰基; 喷雾干燥法 中图分类号: O646 文献标志码: A

# Spray drying synthesis and electrochemical performance of Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub> cathode materials

HUANG Guo<sup>1, 2</sup>, YANG Shun-yi<sup>2, 3</sup>, LEI Gang-tie<sup>1</sup>, HUANG You-yuan<sup>2</sup>, YUE min<sup>2</sup>, HU She-jun<sup>3</sup>, REN Jian-guo<sup>2</sup>, HOU Xian-hua<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. Shenzhen BTR New Energy Materials Inc., Shenzhen 518106, China;

3. School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

**Abstract:** The layered lithium-riched manganese-based cathode materials  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.166}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_{(2.175+x/2)}$  (*x*=0.3, 0.4, 0.5, 0.6) for Li-ion batteries were synthesized by spray drying method. The structures, morphologies and electrochemical performance of the as-prepared materials were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), inductively coupled plasma (ICP), thermo-gravimetric/differential scanning calorimeter analysis (TG/DSC), specific surface area, particle size distribution and galvanostatic charge-discharge tests. The results indicate that the obtained lithium-riched manganese-based cathode materials consist of the layered trigonal LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> phase ( $R\overline{3}m$ ) and monoclinic Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> phase (C2/m), and show the special porous spherical morphology. When *x* is 0.4, the cathode shows the best electrochemical performance. It exhibits the initial discharge capacity of 277.5 mA·h/g and the capacity retention after 20 cycles reaches 95.3% between 2.0 and 4.8 V at current density of 25 mA/g. The discharge capacity of the cathode still approaches to 192.5 mA·h/g, even when the cathode is cycled at 500 mA/g. **Key words:** lithium ion battery; cathode material; lithium-riched manganese based; spray drying

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51201066,51171065);中国博士后科学基金资助项目(2013M531864);广东省自然科学基金重点项目 (S2012020010937);广东高校优秀青年创新人才培育项目(2012LYM\_0048);广东省教育部科技部产学研结合项目(2011A091000014); 湖南省教育厅重点项目(12A133)

收稿日期: 2013-06-03; 修订日期: 2013-10-19

通信作者: 雷钢铁,教授,博士; 电话: 0731-58292206; 传真: 0731-58292251; E-mail: lgt@xtu.edu.cn

当前,新能源汽车的快速发展和锂离子电池电力 储能的应用,使市场对锂离子电池的要求除了需要满 足环保、安全、成本低及寿命长等基本条件外,对能 量密度指标也提出了更高的要求,相对负极材料普遍 的高容量(>300 mA·h/g),提高正极材料能量密度是提 高锂离子电池能量密度的关键<sup>[1]</sup>。目前商用的正极材 料多为具有 α-NaFeO<sub>2</sub>结构的层状氧化 LiMO<sub>2</sub>(M 为过 渡金属元素)和聚阴离子型 LiFePO<sub>4</sub>,容量均小于 200 mA·h/g<sup>[2-4]</sup>。富锂锰基材料自报道以来,就以其超大比 容量(>200 mA·h/g)、优异的高温及循环性能、低成本 和高安全性迅速成为备受关注的新型锂离子电池正极 材料之一<sup>[5-7]</sup>,被认为是未来动力锂离子电池市场最具 应用前景的正极材料。

目前,富锂锰基正极材料合成方法有共沉淀 法<sup>[8-11]</sup>、固相法<sup>[5]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[11]</sup>、熔融盐法<sup>[12]</sup>、微 波合成法<sup>[13]</sup>、燃烧法<sup>[14]</sup>和冷冻干燥法<sup>[15]</sup>等。不同的合 成方法对材料的物理(形貌、粒度等)和电化学性能影 响较大。共沉淀法是正极材料大规模生产最常用的方 法,但是其工艺复杂,对设备要求高,控制变量多, 不利于控制成本及批次间的稳定性。溶胶-凝胶法能 实现分子水平混合,但是反应消耗大量价格昂贵的有 机原料,凝胶需要很长的干燥过程,不适应大规模生 产。采用熔融盐法、微波合成法、燃烧法和冷冻干燥 法等制备的材料虽然具有较好的电化学性能,但受设 备和其他条件限制,仅限于研究领域。

喷雾干燥法是系统化技术应用于物料干燥的一种 方法。该法生产设备简单,流程易于实现,能将溶液、 乳浊液快速干燥成粉状或颗粒状制品,可省去蒸发和 洗涤工序,提高产品生产效率,节约成本,实现大规 模生产<sup>[16]</sup>。喷雾干燥法在锂离子电池材料制备领域已 有较广泛的应用。WU等<sup>[17]</sup>采用喷雾干燥法合成了 LiFePO<sub>4</sub>/C 正极材料,在 0.1*C*、1*C*和 10*C*倍率下的放 电容量分别为 162.5、154.7和 117.8 mA·h/g,倍率性 能优越。YUE 等<sup>[18]</sup>通过喷雾干燥工艺制备了 LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>三元正极材料,其 0.1*C*首次放电容 量高达 173.1 mA·h/g,且具有较好的循环稳定性。目 前,采用喷雾干燥法制备富锂锰基正极材料的报道很 少。基于此,本文作者采用喷雾干燥法合成富锂锰基 正极材料 Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub> (0.3 $\leq x \leq$ 0.6),并对其物理和电化学性能进行研究。

### 1 实验

#### 1.1 样品制备

按照金属摩尔比 n(Ni):n(Co):n(Mn):n(Li)为

0.166:0.166:0.667:(1+x)(0.3≤x≤0.6)的比例,称取相应 质量的 Ni(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(AR, 98.0%)、Co(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(AR, 99.5%)、Mn(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(AR, 99.0%)和 LiOH·H<sub>2</sub>O (AR, 99.0%,过量 5%),加入去离子水,搅拌成均匀浆料, 经喷雾干燥制备前驱体,将前驱体置于箱式炉中,在 550 ℃下预烧 10 h,然后在 920 ℃下焙烧 24 h 制得最 终产物。

#### 1.2 样品的表征与测试

采用梅特勒-托利多公司生产的 TG/DSC 1 SF 型 热重-差热分析仪对前驱体进行热分析实验,载气为 空气,以10 ℃/min 的升温速率从常温升至 1000 ℃, 获得 TG-DSC 曲线; 晶体结构分析采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'pert PRO 粉末 X 射线衍射 仪,测试条件如下:石墨单色器、Cu 靶(K<sub>a</sub>,λ=0.15406 nm)、管电压 40 kV、管电流 40 mA、扫描范围 10°~90°; 材料形貌采用日本日立公司生产的 HITACHIS-4800 扫描电子显微镜进行观察;元素分析采用美国 PE 公 司生产的 Optima2100DV ICP 光谱仪进行检测;粒度 分布采用英国马尔文公司生产的 MASTERSIZER 2000 激光粒度仪进行测试;比表面积采用北京市北分 仪器技术公司生产的 ST-08 比表面积测试仪进行测 试。

#### 1.3 电化学性能测试

将制备好的正极材料与 S-P(导电剂)、粘结剂按质 量比 90:5:5 混合,滴加少量 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 后,搅拌成均匀糊状,涂膏于铝箔上,经 120 ℃真空干燥 24 h 后作为正极;以金属锂片作为负极, 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+DMC)(体积比为 1:1)溶液为电解 液,采用日本 UBE 25 μm PP/PE/PP 隔膜,在充满氩气 的 手 套 箱 中 装 配 成 模 拟 电 池 。采用 NewWare CT-3008W 测试柜在恒温 25 ℃下对电池进行恒流充 放电测试,充放电电压范围为 2.0~4.8 V,电流密度分 别为 25、50、125、250 和 500 mA/g(理论比容量按 250 mA·h/g 计)。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 前驱体分析

2.1.1 前驱体形貌

图 1 所示为喷雾干燥前驱体(以 Li<sub>1.4</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>-Mn<sub>0.667</sub>O<sub>2.325</sub>样品前驱体为例)的 SEM 像。从图 1 中可以看出,前驱体具有良好的球形形貌,粒径分布均匀,

其 D<sub>10</sub>、D<sub>50</sub> 和 D<sub>90</sub> 分别为 8.435、14.905 和 25.269 μm, 分布相对集中。从其放大图(见图 1(b))可以看出, 球 形颗粒表面较为粗糙,为无定形态。



图1 前驱体的 SEM 像

**Fig. 1** SEM images of precursor: (a) Low magnification; (b) High magnification

#### 2.1.2 前驱体的 TG-DSC 分析

为了研究喷雾干燥前驱体的热反应过程和相转变 情况,在 25~1000 ℃温度范围内对前驱体进行热分析 实验(TG-DSC 测试)。图 2 所示为前驱体的 TG-DSC 曲线。从图 2 中 TG 曲线可以看出,喷雾干燥前驱体 制备富锂锰基材料的过程分为 3 个阶段:1) 脱水阶段, 对应质量损失区为室温至 210 ℃,质量损失率为 5%, 归因于前驱体失去表面物理吸附水和分子间结晶水; 2) 金属氢氧化物及醋酸盐的分解阶段,质量损失区为 210~420 ℃,质量损失率达 21%,主要是喷雾干燥前 驱体中未分解的金属氢氧化物和醋酸盐分解引起,从 DSC 曲线上可以观察到,在 270 和 365 ℃处有一强一 弱两个放热峰,分别与氢氧化物和醋酸盐的分解相对 应; 3)物相形成和晶体发育阶段,质量损失区间在 420~1000 ℃,损失率达 4.2%,主要是新物相形成和 晶化调整时析氧所致。

根据上述分析,本文作者采用两段控温烧结制备 Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>。首先在550℃保温 10 h,脱去所含的吸附水和结晶水,保证氢氧化物及 醋酸盐分解完全,然后升温至920℃焙烧24 h,各原 子相互迁移扩散,形成晶体,并进一步晶化调整,得 到结晶完整的目标产物。



Fig. 2 TG–DSC curves of precursor

#### 2.2 组分分析

采用等离子体发射光谱仪(ICP)对材料的组分进 行分析,结果如表 1 所列。从表 1 中可以看出, n(Ni):n(Co):n(Mn)基本与理论值(0.166:0.166:0.667)接 近,n(Li)/[n(Ni)+n(Co)+n(Mn)]比值稍高于理论值,为 所加的 5%过量锂未完全挥发所致。元素分析结果表 明,采用喷雾干燥法能制备出各元素实际含量与理论 配比相符合的富锂锰基正极材料。

#### 2.3 XRD 分析

图 3 所示为喷雾干燥法制得的不同锂含量样品的 XRD 谱。从图 3 中可以看出,各样品均出现归属于典

表1 Li<sub>(1+x</sub>)Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3≤x≤0.6)的元素分析结果

Table 1	Elemental analys	is results of Li	+x Ni <sub>0.166</sub> Co	$0_{0.166}Mn_{0.667}O$	$(2.175+x/2)(0.3 \le x \le 0.6)$
---------	------------------	------------------	---------------------------	------------------------	----------------------------------

Sampla	$n(Ni)\cdot n(C_0)\cdot n(Mn)$	n(Li)/[n(Ni)+n(Co)+n(Mn)]		
Sample	n(101).n(CO).n(1011)	Experimental	Theoretical	
$Li_{1,3}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{2.325}$	0.169:0.171:0.660	1.31	1.3	
$Li_{1.4}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{2.375}$	0.162:0.161:0.678	1.45	1.4	
$Li_{1.5}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{2.425}$	0.164:0.161:0.675	1.51	1.5	
$Li_{1.6}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{2.475}$	0.165:0.164:0.672	1.63	1.6	

型三方层状 α-NaFeO<sub>2</sub> 结构(空间群: *R*3*m*)的(003)、 (104)、(101)、(006)、(012)、(018)和(110)特征衍射峰, 且(006/012)和(018/110)峰存在明显的分裂现象,说明 各材料层状结构良好,晶型发育完整。在 20°~25°范 围内存在一系列相对较弱的特征峰,该系列峰归属于 六方单斜晶系的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 结构(空间群为 *C*2/*m*),是由 其过渡金属层内 LiMn<sub>6</sub> 短程有序超结构引起的衍射 峰<sup>[19]</sup>。由 XRD 谱分析可知,富锂锰基正极材料为三 方层状(*R*3*m*)结构的 LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 和单斜层状 结构(*C*2/*m*)的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 组成的固溶体。



图 3 Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3 ≤ x ≤ 0.6)的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of  $Li_{(1+x)}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{(2.175+x/2)}$ (0.3  $\leq$  x  $\leq$  0.6)

#### 2.4 微观形貌及物理性能

锂含量的细微变化对富锂锰基材料的微观形貌和 物理性能影响显著。图 4 所示为 Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>-Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3≤x≤0.6)系列样品的 SEM 像。图 4(a)、(c)、(e)和(g)直观地表征了样品的二次颗粒形貌, 各样品均保持了前驱体良好的球形形貌,为疏松多孔 的球形颗粒。该球形多孔结构有利于增大材料比表面 积、增加电解液渗透程度,在一定程度上对提高电化 学性能有利,其形成与烧结时醋酸盐分解产生大量气 体有关。

从图 4(b)、(d)、(f)和(h)可以观察到一次粒子的形 貌变化特点。由图 4(b)可见,  $Li_{1,3}Ni_{0.166}Co_{0.166}$ - $Mn_{0.667}O_{2.325}$ 样品的一次粒子为多直线型边角的无规 则颗粒,粒子间结合紧密,间隙不明显。从图 4(d)、 (f)和(g)可以看出,当 $x \ge 0.4$ 时,样品的一次粒子为边 角圆润的颗粒状,粒子间结合较为疏松,空隙较多, 且随着锂含量的增加,颗粒尺寸逐渐增大。

图 5 所示为样品的粒度分布;图 6 所示为样品的 D<sub>50</sub>和比表面积随着 x 值的变化曲线。如图 5 和 6 所示, 随着 x 增大,样品颗粒平均粒径分布呈先减小后增大 的趋势,而比表面积则呈现先增大后减小的趋势。当 x=0.4 时,制得的样品颗粒平均粒径最小(D<sub>50</sub> 为 11.624 µm),比表面积最大 (3.38 m<sup>2</sup>/g)。小的颗粒粒径能够 有效缩短键离子扩散路径,便于离子嵌入和脱出,将 有利于提高电化学反应活性;大比表面积有利于增加 活性物质与电解液的接触面积,提高电化学反应速率 和反应程度,增加材料利用率和首周循环时的结构转 变程度,从而提高比容量<sup>[20]</sup>。

#### 2.5 电化学性能

为了研究喷雾干燥制备的富锂锰基正极材料的电 化学性能,在2.0~4.8V电压范围内和25mA/g电流密 度下对各材料进行恒流充放电测试。样品的首次充放 电曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,各样品的充 电曲线存在两个明显电压平台: 第一个平台在 3.75~4.5 V之间,这是过渡金属层中 Ni<sup>2+</sup>发生氧化反 应,形成 Ni<sup>4+</sup>所致<sup>[21]</sup>,放出约 100 mA·h/g 的容量;第 二个平台为 4.5 V 处的较长充电平台,为富锂锰基正 极材料的充放电特征平台,此平台为Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>相的活 化过程,Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>微结构中的O 2p 键氧化(析氧)同时 伴随着 Li<sup>+</sup>脱出,形成 Li<sub>2</sub>O 化合物<sup>[22]</sup>。通过理论计算 可知, Li<sub>15</sub>Ni<sub>0166</sub>Co<sub>0166</sub>Mn<sub>0667</sub>O<sub>2425</sub>(x=0.5)材料的  $Li_2MnO_3$ 结构全部脱锂后,将产生 229.5 mA·h/g 的容 量。锂含量低时,  $Li_2MnO_3$ 含量越低, 对应的  $Li_2MnO_3$ 相理论放电容量越小,平台越短,与图7中不同锂含 量下的高电压充电平台长度变化完全对应。图 7 放电 曲线上,各样品表现出类似LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2的长且 平滑的放电平台。3.5 V 以上的放电平台对应 Ni<sup>4+</sup>/Ni<sup>2+</sup> 的可逆还原过程,低于 3.5 V 处的平台则与少量 Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>还原有关。伴随着还原反应的进行,脱出的 大量锂离子回嵌至活性材料中,表现出富锂的高容量 特性。从图7中各曲线可见, 锂含量对富锂锰基正极 材料的首次放电比容量和首次库仑效率影响显著。当 x 为 0.3、0.4、0.5 和 0.6 时,样品的充电和放电比容 量分别为 263.2、199.4, 341.7、277.5, 362.7、247.1 和 325.5、220.4 mA·h/g, 首次效率分别为 75.8%、 81.2%、68.1%和 67.7%。随着锂含量的增加,材料的 首周充放电比容量及首次库仑效率呈先增大后减小的



图 4  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.166}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_{(2.175+x/2)}$ 的 SEM 像 Fig. 4 SEM images of  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.166}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_{(2.175+x/2)}$ : (a), (b) x=0.3; (c), (d) x=0.4; (e), (f) x=0.5; (g), (h) x=0.6

趋势,当 x=0.4 时,材料表现出最优异的电化学性能。 从测试结果明显可见,该系列材料还表现出 67%~81% 的低首次库仑效率。这主要与高电压状态下,晶格 O<sup>2-</sup> 随着锂离子以 Li<sub>2</sub>O 化合物形式脱出后,表层金属离子 占据体相中的离子空位,致使体相晶格无法完全容纳 充电过程中脱出的锂离子有关。富锂材料的这种低首 次库仑效率是其实际应用中必须解决的问题,根据已 有文献报道,掺混宿主材料<sup>[23]</sup>和氧化物包覆<sup>[24]</sup>等均能 有效地提高材料的首次库仑效率,大大降低不可逆容 量。

图 8 所示为样品在 2.0~4.8 V 电压范围内和 25 mA/g 电流密度下的循环寿命曲线。从图 8 中可以看出,不同锂含量富锂锰基正极材料均具有较好的循环稳定性,20 周后放电容量分别为 193.1、264.6、236.5 和 220.9 mA·h/g,容量保持率(η)分别达到 94.4%、95.3%、95.7%和 96.6%,但是与普通三元材料相比<sup>[25]</sup>,



**图 5** Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3 < x < 0.6)的粒度 分布

Fig. 5 Particles size distribution for samples of  $Li_{(1+x)}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{(2.175+x/2)}(0.3 \le x \le 0.6)$ 



**图 6** Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3 < x < 0.6)样品的 D50 与比表面积随 x 的变化曲线

**Fig. 6** Variation of  $D_{50}$  and specific surface area (SSA) of  $Li_{(1+x)}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{(2.175+x/2)}(0.3 \le x \le 0.6)$  with x value

其循环性能仍然有待提高。随着锂含量增加,材料的循环性能趋于稳定,这与材料中具有稳定晶体结构的Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>相增加有关<sup>[26]</sup>。

倍率性能是锂离子电池正极材料的关键性能指标。为了研究不同锂含量富锂锰基正极材料的倍率性



**图 7** Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3 ≤ x ≤ 0.6)的首次 充放电曲线

Fig. 7 Initial charge-discharge curves of  $Li_{(1+x)}Ni_{0.166}$ -Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3 $\leq x \leq 0.6$ )



**图 8** Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3≤x≤0.6)循环寿 命曲线

Fig. 8 Cycling life curves of  $Li_{(1+x)}Ni_{0.166}Co_{0.166}$ Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3 $\leq x \leq 0.6$ )

能,在 2.0~4.8 V 电压范围内对电池依次以 25、50、125、250 和 500 mA/g 电流密度进行恒流充放电测试,每个电流密度下循环 5 周。表 2 所列为各样品不同倍率下的放电比容量;图 9 所示为 Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>-Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3 《 x 《 0.6)样品的倍率性能曲线。从图 9 中可以看出,与其他材料相比,Li<sub>1.4</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>-Mn<sub>0.667</sub>O<sub>2.325</sub>(x=0.4)在不同电流密度下均具有较高的放电比容量。在 25、50、125、250 和 500 mA/g 电流密度下其放电比容量分别 277.5、254.5、234.6、210.6和 192.5 mA·h/g;在 50、125、250 和 500 mA/g 电流密度下相对容量保持率分别达到 92.3%、85.1%、76.4%和 69.8%(相对于 25 mA/g 电流密度下的放电比容量)。

<b>Table 2</b> Discharge capacities of $Li_{(1+x)}N$	Discharge capacities of $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.166}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_{(2.175+x/2)}(0.3 \le x \le 0.6)$ samples at various current rates							
Sampla	Discharge capacity/( $mA \cdot h \cdot g^{-1}$ )							
Sample	25 mA/g	50 mA/g	125 mA/g	250 mA/g	500 mA/g			
$Li_{1.3}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{2.325}$	199.1	182.9	152.1	134.3	101.6			
$Li_{1.4}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{2.375}$	275.7	254.5	234.6	210.6	192.5			
$Li_{1.5}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{2.425}$	249.1	226.9	195.9	171.3	159.1			
Li <sub>1.6</sub> Ni <sub>0.166</sub> Co <sub>0.166</sub> Mn <sub>0.667</sub> O <sub>2.475</sub>	223.4	197.4	171.6	150.8	123.6			

高电流密度下,电化学反应速度较快,锂离子扩散成 为电化学反应的控制步骤,而当 *x*=0.4 时,样品颗粒 尺寸小,其一次粒子颗粒尺寸仅为 100~200 nm,比表 面积大,有利于缩短锂离子的扩散路径并增加离子迁 移通道,加速电化学反应速率及反应程度,从而提高 材料的倍率性能。

表2 Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3 ≤ x ≤ 0.6)的倍率放电性能



**图 9** Li<sub>(1+x)</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3 ≤ x ≤ 0.6)的倍率 性能曲线

Fig. 9 Rate performance curves of  $Li_{(1+x)}Ni_{0.166}Co_{0.166}$ Mn<sub>0.667</sub>O<sub>(2.175+x/2)</sub>(0.3 $\leq x \leq 0.6$ )

## 3 结论

 采用喷雾干燥法制备的富锂锰基正极材料由 稳定的固溶体结构组成,且具有多孔球形形貌。

2) 锂含量是影响富锂锰基材料相结构、形貌和其 他物理特性的关键因素,从而影响材料的电化学性能。 当 *x*=0.4 时,材料(Li<sub>1.4</sub>Ni<sub>0.166</sub>Co<sub>0.166</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>2.375</sub>)具有最 好的电化学性能。在 2.0~4.8 V 电压范围内和 25 mA/g 电流密度下其放电比容量高达 277.5 mA·h/g,首次效 率为 81.2%, 20 周循环后的容量保持率达 95.3%, 50、 125、250 和 500 mA/g 电流密度下相对容量保持率分 别达到 92.3%、85.1%、76.4%和 69.8%。 3) 喷雾干燥法工艺简单,是一种制备锂离子电池 富锂锰基正极材料的有效方法,未来有望在大规模商 业化生产中得到应用。

#### REFERENCES

- [1] 吴承仁,赵长春,王兆翔,陈立泉. 锂离子电池用富锂层状正 极材料[J]. 化学进展,2011,23(10):2038-2044.
  WU Cheng-ren, ZHAO Chang-chun, WANG Zhao-xiang, CHEN Li-quan. Li-rich layer-structured cathode materials for Li-ion batteries[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(10): 2038-2044.
- [2] JACOB C, LYNCH T, CHEN A P, JIAN J, WANG H Y. Highly textured Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub> thin films on stainless steel as cathode for lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 410–414.
- [3] 岳 鹏, 彭文杰, 王志兴, 李新海, 李灵均, 郭华军, 胡启阳, 张云河. 正极材料 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>的合成及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1601–1607.
   YUE Peng, PENG Wen-jie, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, LI

Ling-jun, GUO Hua-jun, HU Qi-yang, ZHANG Yun-he. Synthesis and electrochemical performance of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(7): 1601–1607.

[4] 彭忠东,唐代春,胡国荣,杜 柯,曹雁冰.均匀沉淀法制备 LiFePO4/C 及其电化学性能[J].中国有色金属学报,2012, 22(5):1319-1325.

PENG Zhong-dong, TANG Dai-chun, HU Guo-rong, DU Ke, CAO Yan-bing. Synthesis and electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/C by homogeneous precipitation method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1319–1325.

- [5] TANG Zhao-hui, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, PENG Wen-jie. Influence of lithium content on the electrochemical performance of Li<sub>1+x</sub>(Mn<sub>0.533</sub>Ni<sub>0.233</sub>Co<sub>0.233</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 237–241.
- [6] SHI S J, TU J P, TANG Y Y, YU Y X, ZHANG Y Q, WANG X L, GU C D. Combustion synthesis and electrochemical performance of Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.56</sub>Ni<sub>0.16</sub>Co<sub>0.08</sub>]O<sub>2</sub> with improved rate capability[J]. Journal of Power Sources, 2013, 228: 14–23.

[7] CROY J R, KIM D, BALASUBRAMANIAN M , GALLAGHE

- [8] SON J T, JEON H J, LIM J B. Synthesis and electrochemical characterization of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-LiNi<sub>x</sub>CO<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> cathode for lithium battery using co-precipitation method[J]. Advanced Powder Technology, 2013, 24: 270–274.
- [9] ZHANG Jing-wen, GUO Xun, YAO Su-mei, ZHU Wen-tao, QIU Xin-ping. Tailored synthesis of Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>CO<sub>3</sub> spherical precursors for high capacity Li-rich cathode materials via a urea-based precipitation method[J]. Journal of Power Sources, 2013, 238: 245–250.
- [10] DENG H, BELHAROUAK I, WU H, DAMNOURNET D, AMINE, K. Effect of cobalt incorporation and lithium enrichment in lithium nickel manganese oxides[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(7): A776–A781.
- [11] SHOJAN J, RAO C V, TORRES L, SINGH G, KATIYAR R S. Lithium-ion battery performance of layered 0.3Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.7LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> composite cathode prepared by co-precipitation and sol-gel methods[J]. Materials Letters, 2013, 104: 57–60.
- [12] YU Chuang, LI Guang-she, GUAN Xiang-feng, ZHENG Jing, LI Li-ping. Composite Li[Li<sub>0.11</sub>Mn<sub>0.57</sub>Ni<sub>0.32</sub>]O<sub>2</sub>: Two-step molten-salt synthesis, oxidation state stabilization, and uses as high-voltage cathode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 528: 121–125.
- [13] WANG Jun, ZHANG Ming-hao, TANG Chang-lin, XIA Yong-gao, LIU Zhao-ping. Microwave-irradiation synthesis of Li<sub>1.3</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>1-x-y</sub>O<sub>2.4</sub> cathode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochem Acta, 2012, 80: 15–21.
- [14] ZHONG Zhuo-hong, YE Nai-qing, WANG Hai, MA Zhen. Low temperature combustion synthesis and performance of spherical 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> cathode material for Li-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175: 579–584.
- [15] SHI S J, TU J P, TANG Y Y, YU Y X, ZHANG Y Q, WANG X L. Synthesis and electrochemical performance of Li<sub>1.131</sub>Mn<sub>0.504</sub>Ni<sub>0.243</sub>Co<sub>0.122</sub>O<sub>2</sub> cathode materials for lithium ion batteries via freeze drying[J]. Journal of Power Sources, 2013, 221: 300–307.
- [16] 赵军峰. 三元系锂离子电池正极材料的制备与研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
  ZHAO Jun-feng. Preparation and study of the performance of lithium-nickel-cobalt-manganese oxides cathode material for lithium-ion batteries[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [17] WU Ling, ZHONG Sheng-kui, LIU Jie-qun, LÜ Fan, WAN Kang. High tap-density and high performance LiFePO<sub>4</sub>/C

2014年3月

cathode material synthesized by the combined sol spray-drying and liquid nitrogen quenching method[J]. Materials Letters, 2012, 89: 32–35.

- [18] YUE Peng, WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie, LI Ling-jun, CHEN Wei, GUO Hua-jun, LI Xin-hai. Spray-drying synthesized LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and its electrochemical performance as cathode materials for lithium ion batteries[J]. Powder Technology, 2011, 214: 279–282.
- [19] THACKERY M M, KANG S H, JOHNSON C S, VAUGHEY J T, BENEDEK R HACKNEY S A. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-stabilized LiMO<sub>2</sub>(M=Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17: 3112–3125.
- [20] RYU J H, PARK B G, KIM S B, PARK Y J. Effects of surface area on electrochemical performance of Li[Ni<sub>0.2</sub>Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub> cathode material[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39: 1059–1066.
- [21] KOBAYASHI H, TAKENAKA Y, ARACHI Y, NITANI H, OKUMURA T, SHIKANO M, KAGEYAMA H, TATSUMI K. Study on Li deintercalation/intercalation mechanism for a high capacity layered Li<sub>1.20</sub>Ni<sub>0.17</sub>Co<sub>0.10</sub>Mn<sub>0.53</sub>O<sub>2</sub> material[J]. Solid State Ionics, 2012, 225: 580–584.
- [22] ARMSTRONG A R, HOLZAPFEL M, NOVA K P, JOHNSON C S, KANG S H, THACKERAY M M, BRUCE P G. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode Li[Ni<sub>0.2</sub>Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub>[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128: 8694–8698.
- [23] GAO J, KIM J, MANTHIRAM A. High capacity Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11: 84–86.
- [24] WEST W C, SOLER J, SMART M C, RATNAKUMAR B V, FIRDOSY S, RAVI V, ANDERSON M S, HRBACEK J E, LEE S, MANTHIRAM A. Electrochemical behavior of layered solid solution Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·LiMO<sub>2</sub>(M=Ni, Mn, Co) Li-ion cathodes with and without alumina coatings[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(8): A883–A889.
- [25] NOH H J, YOUN S, YOON C S, SUN Y K. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub>(x=1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 233: 121–130.
- [26] ARUNKUMAR T A, WU Y, MANTHIRAM A. Factors influencing the irreversible oxygen loss and reversible capacity in layered Li[Li<sub>0.33</sub>M<sub>n0.67</sub>]O<sub>2</sub>-Li[M]O<sub>2</sub>(M=Mn<sub>0.5-y</sub>Ni<sub>0.5-y</sub>Co<sub>2y</sub> and Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>) solid solutions[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19: 3067–3073.

(编辑 陈卫萍)