



含铝富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备和电化学性能

葛 龙, 杨秀康, 余睿智, 王 迪, 王先友, 舒洪波, 邹贵山, 鞠博伟, 温伟城

(湘潭大学 化学学院, 湘潭 411105)

摘 要: 通过溶胶-凝胶法合成了含铝富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 探讨了化学组分($x=0.5, 0.6, 0.7$, 摩尔分数)和煅烧温度(850, 900, 950 $^{\circ}\text{C}$)对材料形貌、结构和性能的影响。采用 XRD、SEM 和电池充放电测试仪对材料进行物理表征和电性能测试。结果表明:所制备的材料具有典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构。当 $x=0.6$ 、煅烧温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, 所合成的材料具有较好的形貌和优良的电化学性能; 在 2.0~4.6 V、0.1C 充放电条件下, $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次放电比容量可达 229.9 mA·h/g, 且首次库仑效率为 80.0%; 在 0.5C 倍率下循环 100 次后, 其放电比容量仍为 192.7 mA·h/g, 容量保持率达 83.8%, 显示了优良的循环性能。此外, 材料显示了良好的倍率性能, 在 2.0C 倍率下, 其放电比容量仍为 173.1 mA·h/g。

关键词: 锂离子电池; 含铝富锂正极材料; 溶胶-凝胶法; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Synthesis and electrochemical performance of Al-doped Li-rich layered $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials

GE Long, YANG Xiu-kang, YU Rui-zhi, WANG Di, WANG Xian-you, SHU hong-bo,

ZOU Gui-shan, JU Bo-wei, WEN Wei-cheng

(School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Al-doped Li-rich layered $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials were synthesized via sol-gel method, and the influence of chemical component ($x=0.5, 0.6, 0.7$, mole fraction) and calcination temperature (850, 900 and 950 $^{\circ}\text{C}$) on the morphology, structure and performance of the as-prepared materials were discussed. The physical characterization and electrochemical performance test of the as-prepared materials were conducted by means of XRD, SEM and electrochemical measurements. The results demonstrate that the prepared material has a typical $\alpha\text{-NaFeO}_2$ layered structure, and the $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ exhibits the optimal electrochemical performance when the Li content x is equals to 0.6 and sintering temperature at 900 $^{\circ}\text{C}$. The resultant $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ sample shows an high initial discharge capacity of 229.9 mA·h/g and coulomb efficiency of 80.0% for the first time when cycled in the voltage range of 2.0~4.6 V at 0.1C. In addition, the material exhibits good cycling stability with capacity retention of 83.8 % after 100 cycles at 0.5C. Furthermore, the material also shows good rate capability, delivering high discharge capacity of 173.1 mA·h/g at 2.0C.

Key words: lithium-ion battery; Al-doped Li-rich cathode material; sol-gel method; electrochemical performance

锂离子电池具有能量密度大、工作电压高、循环寿命长、自放电小和环境友好等显著优点, 被广泛应

用于笔记本电脑、移动电话和数码产品等便携式电子设备。随着人们对环保、安全性能要求的日益增加

基金项目: 湖南省重大科技成果转化项目(2012CK1006); 湖南省战略性新兴产业项目(2013GK4018)

收稿日期: 2014-10-10; 修订日期: 2015-03-09

通信作者: 王先友, 教授, 博士; 电话: 0731-58292060; 传真: 0731-58292061; E-mail: wxianyou@yahoo.com

以及电动汽车的发展, 锂离子电池的应用领域越来越广。在锂离子电池的成本构成中, 正极材料占的比例最大, 同时也是影响电池综合性能的关键因素。然而, 传统的正极材料, 如 LiCoO_2 、三元材料、 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 等, 难以满足高能量密度等市场应用需求。近年来, 富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ 等过渡金属之间任意组合, $0 < x < 1$) 因其具有高比容量、优良的循环性能以及新的电化学充放电机制等特点而成为研究热点^[1-5]。

在富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 中, Mn 、过渡金属 M 与一部分 Li 共同组成了金属层。尽管由于具有不同的原子和电子结构而导致了 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 中存在两种不同的空间群, 其中 Li_2MnO_3 为单斜晶体, 属于空间群 $\text{C}2/m$; 而 LiMO_2 为六方晶体, 属于空间群 $\text{R-}3m$, 但单斜晶体(001)面和六方晶体(003)面仅有 4.7 pm 的层间距。由于紧密堆积层的兼容性, 材料中的 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 能够实现原子水平上的整合^[6]。

目前, 现有文献中报道的富锂正极材料的制备方法主要有高温固相法、溶胶-凝胶法、喷雾干燥法、共沉淀法和水热合成法等。其中, 溶胶-凝胶法因其具有合成温度低、反应易于控制、可容纳不溶性化学组分或不沉淀性化学组分等优点, 所合成的材料化学均匀性好、粒径分布窄、纯度高, 是制备富锂正极材料的一种重要方法^[7]。KIM 等^[8]以乙酸作为络合剂, 醋酸盐为原料, 使用氨水调节 pH, 用溶胶-凝胶法合成出 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$ 富锂正极材料, 测试结果表明: 在 0.2C、2.5~4.6 V 时放电容量维持在 184~195 mA·h/g; TANG 等^[9]以柠檬酸为络合剂, 溶胶-凝胶法合成出 $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$, 电化学测试结果表明: 在 2.5~4.7 V 之间其首次放电容量为 192 mA·h/g, 经 30 次循环之后的放电容量为 188 mA·h/g; LEE 等^[10]采用 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用溶胶-凝胶法合成得到富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ 。该材料在 20 mA/g、2.0~4.8 V 之间的首次放电容量为 240 mA·h/g, 但是以 40 mA/g 放电时, 循环 50 次后, 其容量只有 140 mA·h/g。

在锂离子电池正极材料中, 掺杂铝元素可以改善材料的结构稳定性, 通常掺杂铝来提高材料的充放电循环稳定性^[11]。本文作者拟制备掺杂了铝的富锂正极材料, 通过溶胶-凝胶法制备了 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 并重点探讨化学组分($x=0.5, 0.6$ 和 0.7)和煅烧温度(850、900 和 950 °C)对材料结构、形貌及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

首先将化学计量比的 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 的去离子水中形成金属盐溶液。然后配置柠檬酸溶液 50 mL, 其中柠檬酸与金属离子的摩尔比为 1:1。将金属盐溶液逐滴加入到柠檬酸溶液中, 并不断搅拌, 得到均匀的混合溶液, 同时滴加氨水溶液控制混合溶液的 pH 值在 7.5 左右。然后将得到的溶液在 80 °C 油浴锅中不断搅拌蒸发至淡绿色胶状, 之后在 120 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 得到固体, 将固体研磨成粉末后, 放入 500 °C 马弗炉中煅烧 6 h, 除去有机基团得到预煅烧前驱体, 最后将该前驱体研磨后在 850~950 °C 煅烧 12 h, 得到了富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

1.2 材料的表征和性能测试

采用日本理学 D/max-3C 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行结构分析, 射线源为 Cu K_α , 管电流 20 mA, 管电压 36 kV, 扫描速率 4 (°)/min, 扫描范围 2θ 为 10°~80°。用日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌。

1.3 材料的电化学性能测试

将正极活性材料、乙炔黑、石墨、粘合剂(PVDF)按质量比为 80:5:5:10 的比例混合均匀, 制备浆状物质, 搅拌均匀后, 涂在铝箔上, 再在 120 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 得到极片, 作为正极, 锂片作为负极, Celgard2400 为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 /(EC+DMC, 体积比 1:1)为电解液, 在氩气气氛手套箱中组装成实验电池。实验电池测试在新威测试充放电仪(CT-3008)上进行, 测试温度为 25 °C。

2 结果与讨论

2.1 化学组分比例对材料结构和电化学性能的影响

由于不同的化学组分对富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的性能影响很大, 先将煅烧温度固定为 900 °C, 首先探讨不同化学组分($x=0.5, 0.6, 0.7$)对材料结构、形貌和电化学性能的影响, 以确定最佳的化学组分。

图 1 所示为不同化学组分的富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=0.5, 0.6, 0.7$) 的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 所制备的材料均具有典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, (006)/(102)和(108)/(110)衍射峰分裂明显。此外, $x=0.6$ 和 $x=0.7$ 时, 所得到的材料在 2θ 为 $20^\circ\sim 25^\circ$ 之间存在微弱的衍射峰, 这是由于 Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} 在过渡金属层中有序排列和形成了单斜 Li_2MnO_3 相^[12-16]。而当 $x=0.5$ 时, 在 $20^\circ\sim 25^\circ$ 之间的衍射峰不明显, 可能是由于材料中锰的含量较少。

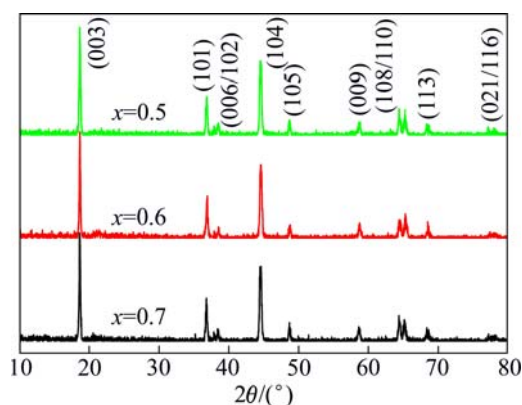


图 1 不同化学组分的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with different chemical components

通过扫描电子显微镜对不同化学组分的富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=0.5, 0.6, 0.7$) 的显微形貌进行分析, 其结果如图 2 所示。由图 2 可见, 所合成的 3 个不同化学组分材料经过煅烧后, 颗粒细小, 粒径均匀, 这是溶胶-凝胶方法所制备材料的一般的特征^[17]。

为了比较所制备材料的电化学性能, 分别将其组装成扣式电池进行充放电测试。图 3 所示为不同化学组分的富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=0.5, 0.6, 0.7$) 在 $2.0\sim 4.6\text{ V}$ 电压范围内 0.1 C 倍率下的首次充放电曲线。3 个样品首次充电曲线都呈现了两个电压平台。其中第一个平台在 4.5 V 以下, 对应着 Li^+ 从 LiMO_2 化学组分中脱出, 并伴随着过渡金属离子 Co^{3+} 和 Ni^{2+} 的氧化^[18]; 另一个平台在 4.5 V 左右, 对应着不可逆的脱锂脱氧过程^[19], 材料中的 Li_2MnO_3 相转变为具有电化学活性的 MnO_2 相, 从而在首次充放电过程得到较高的放电比容量。当 x 为 $0.5, 0.6$ 和 0.7 时, 所制备的材料的首次放电容量依次为 $197.8, 229.9$ 和 $203.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 其结果如表 1 所列。显然, 当 $x=0.6$ 时, 即 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

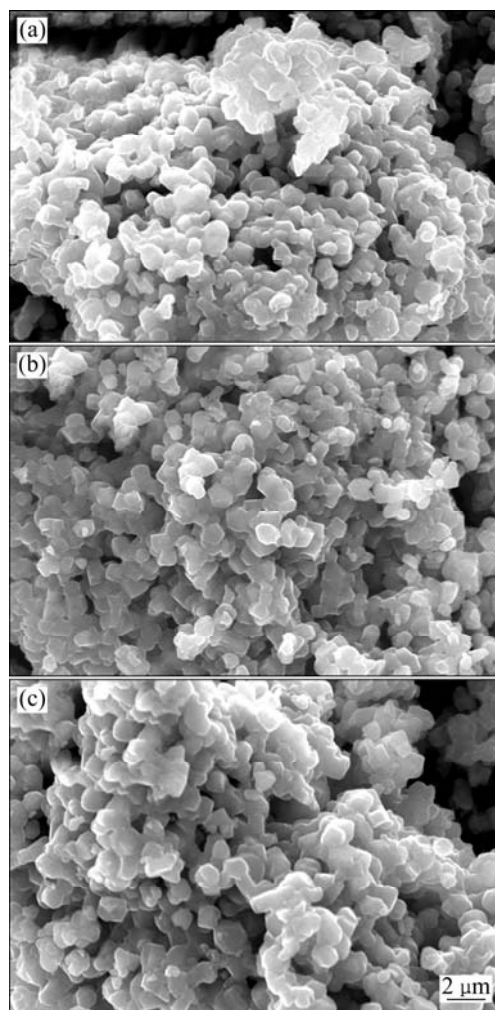


图 2 不同化学组分的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with different chemical components: (a) $x=0.5$; (b) $x=0.6$; (c) $x=0.7$

的首次放电容量最大, 且其不可逆容量较小, 库仑效率可达 80.0% 。

图 4 比较了不同化学组分的富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=0.5, 0.6, 0.7$) 在 $2.0\sim 4.6\text{ V}$ 电压范围内、 0.5 C 倍率下的循环性能曲线。当 x 为 $0.5, 0.6$ 和 0.7 时, 所制备的材料经过 100 次循环后, 容量保持率分别为 $68.9\%, 83.8\%$ 和 71.9% 。显然, 随着 Li_2MnO_3 化学组分的增加, 材料的循环寿命呈现一个先增大后减小的趋势。其中, 当 $x=0.6$ 时, $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料具有最好的循环性能, 100 次循环后, 其放电比容量仍为 $192.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。可见, 化学组分比例对富锂材料的电化学性能具有较大的影响。

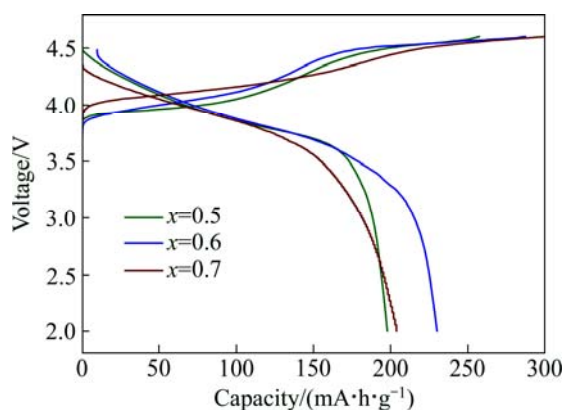


图 3 不同化学组分的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线

Fig. 3 First charge and discharge curves of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with different chemical components

表 1 不同化学组分的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次充放电数据

Table 1 First charge and discharge data of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with different chemical components

Component proportion, x	First charge capacity/($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	First discharge capacity/($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Coulomb efficiency/%
0.5	257.3	197.8	76.8
0.6	287.1	229.9	80.0
0.7	300.8	203.7	67.7

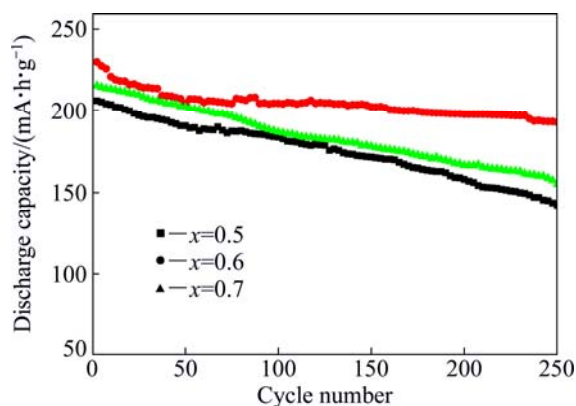


图 4 不同化学组分的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的循环性能曲线

Fig. 4 Cycle performance curves of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with different chemical components

图 5 所示为不同化学组分的富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (x 为 0.5, 0.6, 0.7) 在 2.0~4.6 V 电压范围内 0.1C、0.2C、0.5C、1C 和 2C 倍率下的倍率性能曲线。随着放电倍率的增加, 样品的放电容量均逐渐减少。当 $x=0.5$ 、0.6 和 0.7 时, 材料在 0.1C 倍率下的放电比容量依次为 201.3、229.9 和 210.2 $\text{mA} \cdot \text{h} / \text{g}$, 而在 2.0C 倍率时, 其放电比容量分别为 152.1、173.1 和 159.5 $\text{mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 。可见, $x=0.6$ 时, 所制备的富锂正极材料具有最好的倍率性能。

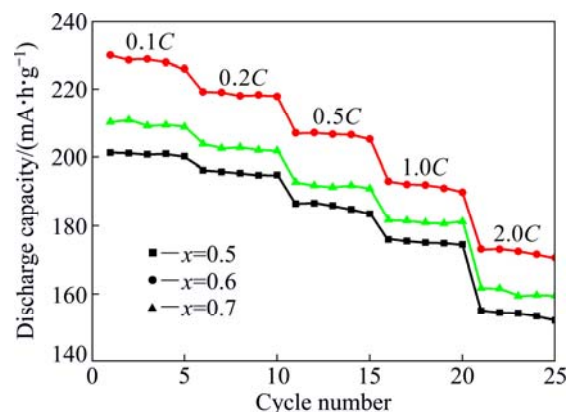


图 5 不同化学组分 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在不同倍率下的倍率性能曲线

Fig. 5 Rate capability curves of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with different chemical components at different rates

2.2 煅烧温度对材料结构和电化学性能的影响

图 6 所示为化学组分 $x=0.6$ 时不同煅烧温度下合成的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 XRD 谱。从图 6 可以看出, 该材料具有典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 且(006)/(102)和(108)/(110)衍射峰存分裂明显。随着煅烧温度的升高, 其 XRD 谱中的衍射峰逐渐变得尖锐, (101)/(006)和(018)/(110)两对峰分裂也逐渐明晰。通常用(003)和(104)衍射强度比($I_{(003)}/I_{(104)}$)来表示阳离子二维无序度, 该值大于 1.2 时, 认为阳离子无序度较小, 有利于锂离子的嵌入和脱出, 材料的电化学活性高^[20]。据报道, 当 c/a 值大于 4 时, 材料具有很好的层状结构^[21]。根据图 6 的结果进行计算, 具体结果见表 2。当煅烧温度为 850、900 和 950 $^{\circ}\text{C}$ 时, 其 c/a 都大于 4.9, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 峰强比均大于 1.2, 说明材料具有良好的有序层状结构。特别在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧时, 其 c/a 值、 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 峰强比值最大, 具有最好的有序层状结构。

图 7 所示为不同煅烧温度下富锂正极材料 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 SEM 像。由图 7

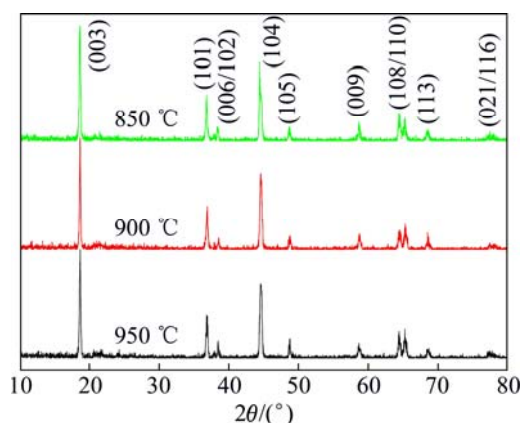


图 6 不同煅烧温度下制备的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at different calcination temperatures

表 2 不同煅烧温度下制备的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料的晶胞参数

Table 2 Cell parameters of $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ material prepared at different calcination temperatures

Calcination temperature/°C	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
850	2.8573	14.2236	4.9779	1.4303
900	2.8562	14.2265	4.9809	1.4583
950	2.8586	14.2249	4.9761	1.4246

可见,不同煅烧温度下,颗粒的形状和大小随着温度的升高变化较为明显。而当煅烧温度过高时(见图 7(c)),颗粒发生较为严重的结块、团聚现象,从而影响材料的电化学性能。当温度较低时,颗粒表面较为疏松(见图 7(a)),晶粒发育不完全,结晶度不高,振实密度低;而 900 °C 时颗粒堆积紧密(见图 7(b)),较少发生团聚,结晶度较高,因此,900 °C 是较为合适的煅烧温度。

为了比较所制备材料的电化学性能,分别将其组装成扣式电池进行充放电测试。图 8 所示为不同煅烧温度下合成的富锂正极材料 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在 2.0~4.6 V 电压范围内、0.1C 倍率下的首次充放电曲线。从图 8 可以看出,3 个样品首次放电容量有所不同,煅烧温度分别为 850、900 和 950 °C 时,其放电容量依次为 210.2、229.9 和 202.5 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。可见,900 °C 下制备的材料具有最高的首次放电容量。这是因为在较低的煅烧温度下,材料的结晶度不高,晶体发育不完全,存在部分晶格缺陷,因

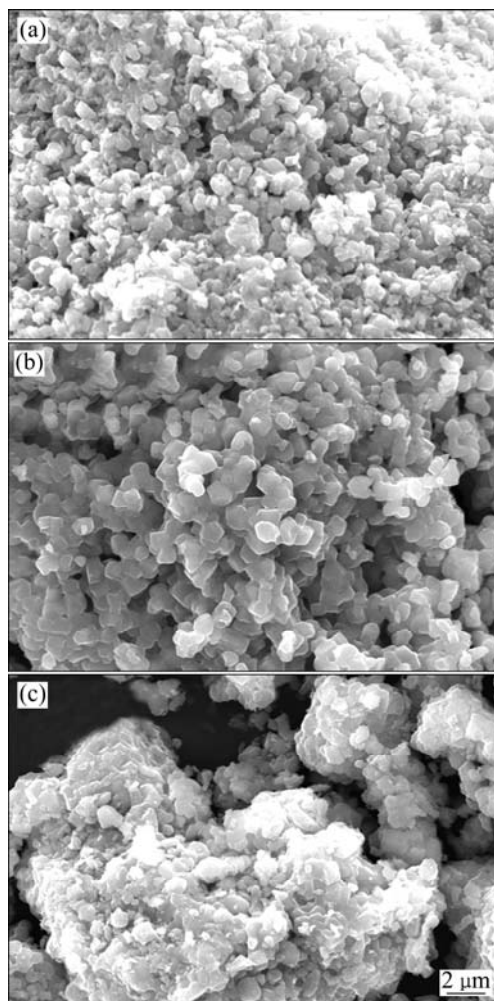


图 7 不同煅烧温度制备的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at different calcination temperatures: (a) 850 °C; (b) 900 °C; (c) 950 °C

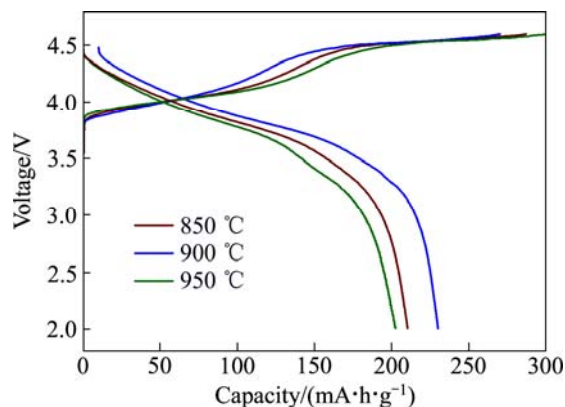


图 8 不同煅烧温度下制备的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在 2.0~4.6 V、0.1C 下的首次充放电曲线

Fig. 8 First charge and discharge curves of $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at different calcination

temperatures and 2.0–4.6 V, 0.1C
能较差;而当温度过高时,会导致一次粒子尺寸过大, Li^+ 在材料中的扩散距离增加,且会降低比表面积,不利于电解液的浸润,使得材料的充放电比容量降低。因此,较适宜的煅烧温度为 900 ℃。

图 9 所示为不同煅烧温度下制备的富锂正极材料 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在 2.0~4.6 V 电压范围内 0.5C 倍率下的循环性能曲线。在煅烧温度分别为 850、900 和 950 ℃ 循环 100 次后,其容量保持率分别为 75.1%、83.8%和 68.8%。其原因可能是煅烧温度较低时,晶体发育不完全,充放电过程中结构不稳定,导致其循环性能较差;在较高的煅烧温度下,锂的挥发严重,造成局部缺锂,使得循环性能不佳。故煅烧温度为 900 ℃ 时,晶体结构发育完全,形貌和微观结构保持较好,具有较优良的循环性能。

图 10 所示为不同煅烧温度下合成的富锂材料 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在 2.0~4.6 V 电压范

表 3 不同煅烧温度下制备的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在 2.0~4.6 V、0.1C 下的首次充放电数据
Table 3 First charge and discharge data of $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at different calcination temperatures and 0.1C, 2.0–4.6 V

Calcination temperature/ ℃	First charge capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	First discharge capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Coulomb efficiency/%
850	270.0	202.5	75.0
900	287.1	229.9	80.0
950	301.1	210.2	69.8

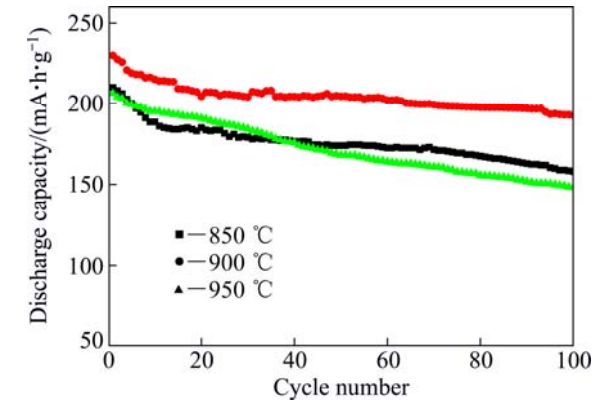


图 9 不同煅烧温度下制备的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在 2.0~4.6 V、0.5C 下的循环寿命曲线
Fig. 9 Cycle life curves of $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at different calcination temperatures and 2.0–4.0

V, 0.5C
围内、0.1C、0.2C、0.5C、1C 和 2C 倍率下的循环性能曲线。由图 10 可见,950 ℃ 下合成的样品的倍率性能最差,其在 0.1C 放电倍率下,其首次放电比容量为 209.1 mA·h/g,而在 2C 放电倍率下的放电比容量仅有 156.5 mA·h/g,说明倍率性能最差;850 ℃ 合成的样品的倍率性能次之,2C 放电倍率下的比容量为 164.9 mA·h/g;900 ℃ 下合成的样品倍率性能最好,在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C 倍率放电时,放电比容量分别为 229.9、219.2、207.1、193.0、173.1 mA·h/g,具有较优良的倍率性能。

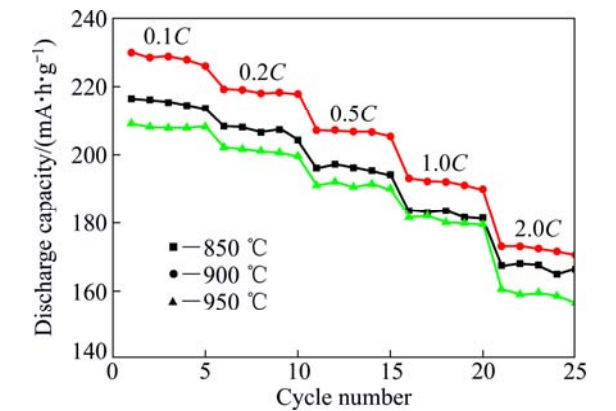


图 10 不同煅烧温度下制备的材料 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在不同倍率下倍率性能曲线
Fig. 10 Rate capability of $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at different calcination temperatures and rates

3 结论

- 1) 采用溶胶-凝胶法制备了锂离子电池正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ($x=0.5, 0.6, 0.7$), 该材料具有典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构。
- 2) XRD、SEM 以及电化学分析测试表明,化学组分 ($x=0.5, 0.6, 0.7$) 和煅烧温度 (850 ℃, 900 ℃, 950 ℃) 对材料结构、形貌及电化学性能有着明显的影响。
- 3) 当 $x=0.6$ 时,在 900 ℃ 煅烧温度下合成的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 具有优异的电化学性能。在 2.0~4.6 V、0.1C 充放电倍率下,其首次放电容量达 229.1 mA·h/g,首次库仑效率达 80.0%;0.5C 倍率下循环 100 次后,其容量保持率仍为 83.8%,显示出良好的循环性能。 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 具有良好的倍率性能,2.0C 倍率下的放电比容

量仍为 173.1 mA·h/g。

REFERENCES

- [1] 王 玲, 高朋召, 李冬云, 黄诗婷, 肖汉宁. 锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(1): 77–84.
WANG Ling, GAO Peng-zhao, LI Dong-yun, HUANG Shi-ting, XIAO Han-ning. Research progress in cathode materials for power Li-ion batteries[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(1): 77–84.
- [2] 白 莹, 李 雨, 仲云霞, 陈 实, 吴 锋, 吴 川. 锂离子电池富锂过渡金属氧化物 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}$ 或 Mn) 正极材料[J]. 化学进展, 2014, 26(2): 259–269.
BAI Ying, LI Yu, ZHONG Yun-xia, CHEN Shi, WU Feng, WU Chuang. Li-rich transition metal oxide $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}$ or Mn) for lithium ion batteries[J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(2): 259–269.
- [3] 饶媛媛, 曾 晖, 王康平, 刘兴亮, 王 强. 锂离子电池富锂锰基正极材料的研究进展[J]. 电池工业, 2014, 19(3): 157–162.
RAO Yuan-yuan, ZENG Hui, WANG Kang-ping, LIU Xing-liang, WANG Qiang. Research states of lithium-rich manganese-based cathode material for Li-ion batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2014, 19(3): 157–162.
- [4] 赵煜娟, 冯海兰, 赵春松, 孙召琴. 锂离子电池富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2} \dots$) 的研究进展[J]. 无机材料学报, 2011, 26(7): 673–679.
ZHAO Yu-juan, FENG Hai-lan, ZHAO Chun-song, SUN Zhao-qin. Research progress in Lithium-rich cathode materials $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2} \dots$) for power Li-ion batteries[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(7): 673–679.
- [5] 朱伟雄, 李新海, 王志兴, 郭华军. 锂离子电池富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的制备及掺杂改性[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1047–1052.
ZHU Xiong-wei, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Synthesis and modification of Li-rich cathode $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ for Li-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1047–1052.
- [6] 张 洁, 王久林, 杨 军. 锂离子电池富锂正极材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 215–223.
ZHANG Jie, WANG Jiu-lin, YANG Jun. Research progress in Lithium-rich cathode materials for power Li-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 215–223.
- [7] 王 昭, 吴 锋, 苏岳峰, 包丽颖, 陈 来, 李 宁, 陈 实. 锂离子电池正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 的制备及表征[J]. 物理化学学报, 2012, 28(7): 823–830.
WANG Zhao, WU Feng, SU Yue-feng, BAO Li-ying, CHEN Lai, LI Ning, CHEN Shi. Synthesis and characterization of lithium-rich cathode materials $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(7): 823–830.
- [8] KIM J H, PARK, C W, SUN Y K. Synthesis and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$ cathode materials[J]. Solid State Ionics, 2003, 164(1): 43–49.
- [9] TANG A, HUANG K. Structure and electrochemical properties of $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ synthesized by a new sol-gel method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(1): 6–9.
- [10] LEE S H, KOO B K, KIM J C, KIM K M. Effect of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ coating on $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ cathode material for lithium rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184: 276–283.
- [11] 王 洪, 郭春泰, 王 大安. 铝掺杂的富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_2$ 的合成及电化学性能研究[J]. 中国有色金属学报, 2011, 27(1): 79–83.
WANG Hong, GUO Chun-tai, WANG Da-an. Research in Synthesis and electrochemical performance of Al-doping lithium-rich cathode materials $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_2$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 27(1): 79–83.
- [12] KANG S H, KEMPGENS P, GREENBAUM S, KROPF A J, AMINE K, THACKERAY M M. Interpreting the structural and electrochemical complexity of $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMO}_2$ electrodes for lithium batteries ($M=\text{Mn}_{0.52-x}\text{Ni}_{0.52-x}\text{Co}_{2x}$, $0 \leq x \leq 0.5$)[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 2071: 2069–2077.
- [13] JOHNSON C S, KIM J S, LEFIER C, LI N, VAUGHNEY J T, THACKERAY M M. The significance of the Li_2MnO_3 component in composite $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 87(6): 1085–1091.
- [14] ARMSTRONG A R, HOLZAPFEL M, NOVAK 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 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(6): 8694–8698.
- [15] THACKERAY M M, KANG S H, JOHNSON C S, VAUGHNEY J T, BENEDEK R, HACKNEY S A. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 ($M=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(5): 3112–3125.
- [16] REN Ha-bo, HUANG Yang-hui, WANG Yun-hong, LI Zhong-jing, CAI Ping, PENG Zheng-he, ZHOU Yun-hong. Effects of different carbonate precipitators on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ morphology and electrochemical performance[J]. Material Chemistry Physical, 2009, 117(1): 41–45.
- [17] PARK S H, SUN Y K. Synthesis and electrochemical properties

- of layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{(0.275-x/2)}\text{Al}_x\text{Mn}_{(0.575-x/2)}]\text{O}_2$ materials prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121: 161–165.
- [18] KIM J M, TSURUTA S, KUMMAGAI N. Electro-chemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Co}_x\text{Mn}_{(2-2x)/3}]\text{O}_2$ solid solutions prepared by poly-vinyl alcohol (PVA) method[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(1): 103–108.
- [19] GONG Zheng-liang, LIU Han-san, GUO Xiao-jian, ZHANG Zhong-ru, YANG Yong. 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(7): 139–144.
- [20] SHAJU K M, SUBBA Rao G V, CHOWDARI B V R. Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries[J]. *Electrochemical Acta*, 2002, 48(2): 145–151.
- [21] JIAO Li-fang, ZHANG Ming, YUAN Hua-tang, ZHAO Ming, GUO Jiang, WANG Wei, ZHOU Xing-di, WANG Yong-mei. Effect of Cr doping on the structural, electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2-x/2}\text{Mn}_{0.6-x/2}\text{Cr}_x]\text{O}_2$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) as cathode materials for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(1): 178–184.

(编辑 龙怀中)