2017年12月 December 2017

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.12.17

尖晶石/层状异质结构 xLiM₂O₄·(1−x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 锂离子电池正极材料的制备及电化学性能

郑 卓1,郭孝东2,3,吴振国2,向 伟4,杨秀山2

(1. 四川大学 高分子研究所, 成都 610065;

2. 四川大学 化学工程学院, 成都 610065;

3. 伍伦贡大学 超导与电子材料研究所, 伍伦贡 2522;

4. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059)

摘 要:采用原位诱导法制备得到了一系列 xLiM₂O₄·(1-x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(M=Ni, Co, Mn; x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)尖晶石/层状异质结构复合材料。借助 X 射线衍射、扫描电镜、差示扫描量热仪、恒电流间歇滴定技术和恒电流充放电测试表征手段对材料的晶体结构、微观形貌和电化学性能进行了研究。电化学性能结果表明: x=0.2 材料的倍率性能和循环性能最佳,在2.7~4.3 V、1C下循环 100 次后,放电比容量为 137 mA·h/g,容量保持率为 93%; 10C 时的放电比容量为 112 mA·h/g,相比于原始 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂材料在 10C 的放电比容量(95 mA·h/g)有较大提高。此外,快充慢放能力测试也证实了该材料的结构稳定,其在 5C 充、1C 放的充放电机制下,循环 100 次后的放电比容量还能高达 120 mA·h/g,容量保持率为 87%。恒电流间歇滴定技术(GITT)的结果表明。x=0.2 材料的 D_{Li+}值比原始 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂; 锂离子电池;电化学性能

文章编号: 1004-0609(2017)-12-2535-10 中图分类号: TM912.9 文献标志码: A

锂离子电池作为最具前景的新能源材料被广泛应 用于便携式电子设备、大型储能设备、电动汽车(EVs) 和混合动力汽车(HEVs)^[1-3]。在锂离子电池中,正极 材料相对于负极材料、隔膜和电解液等发展较为滞后, 成为制约锂离子电池发展的主要瓶颈之一,所以制备 性能优异的锂离子电池正极材料尤为重要。目前具有 层状结构的三元正极材料 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 因为其 低毒性、低成本、高容量和热稳定性好等优点,被广 泛认为是最有可能替代商业化 LiCoO₂ 的正极材料之 —^[4-7]。尽管 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 材料用于锂离子电池 的优势明显,但其也存在自身的不足,如在高倍率电 流密度下电池容量衰减较快,倍率循环性能较差^[8-9]。

目前已有文献报道采用原位诱导法在层状富锂材 料 Li[M_{1-x}Li_x]O₂ (M = Mn, Ni, Co)的表面生成一层尖 晶石相,成功制得了倍率性能优异、长循环稳定的异 质结构复合正极材料^[10-12]。WU 等^[10]采用原位诱导法 在层状富锂材料 Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O₂表面成功生成了尖晶 石相,制得了一种异质结构的尖晶石/层状复合材料, 借助尖晶石相的三维锂离子扩散通道,使得材料的电 化学性能显著提升,在 2.0~4.8 V、5C时,放电比容 量高达 218.9 mA·h/g; 在 1C 下循环 100 次后, 容量保 持率为 93.7%。SONG 等^[12]通过碳黑对富锂材料 Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂的表面进行改性处理,制得 了表面为尖晶石相,内部为层状相的异质结构材料, 表现出优异的电化学性能,在2.0~4.8V、10C时的放 电比容量超过100 mA·h/g。鉴于异质复合结构材料的 优势明显,且目前尚未有关于层状三元材料与尖晶石 材料的异质复合结构材料的相关文献报道,故研究者 将此合成方法用于对LiNi13Co1/3Mn13O2材料的改性, 通过在三元材料表面诱导生成尖晶石相,希望借助尖 晶石的三维(Three dimension, 3D)锂离子扩散通道来 提高 Li⁺的扩散迁移速率^[13],从而获得优异的倍率性 能; 且尖晶石相和层状结构相的晶体结构相似, 两者 的氧原子都是呈立方密堆积结构,所以两者具有很好

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21506133)

收稿日期: 2016-10-12; 修订日期: 2017-03-30

通信作者: 杨秀山, 副教授, 博士; 电话: 028-85410272; E-mail: yangxs@scu.edu.cn

的兼容性^[14],制备得到的异质尖晶石/层状材料可视为 一个整体,晶体结构稳定性较好。同时,这种结构相 比于惰性包覆材料(TiO₂^[15]、Al₂O₃^[16]、AlF₃^[17]等)的结 构具有其独特的优势,如电极材料在反复充放电过程 中会发生膨胀收缩产生体积变化,而对于包覆的惰性 材料,其膨胀收缩系数与内部电极材料差别很大,很 容易脱落,从而失去其包覆的作用。但是这种在材料 表面原位诱导生成的,和内部层状结构材料兼容的尖 晶石相就可以规避这些问题。此外,尖晶石相具有电 化学活性,能提供一部分放电比容量,对材料的总放 电比容量提升有益。

在此,本文作者制备得到了一系列 xLiM₂O₄·(1-x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(M=Ni, Co, Mn; x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)异质结构的尖晶石/层状复合材料,系统地考察了晶体结构、形貌和电化学性能随 x 值变化的情况。

1 实验

1.1 样品制备

先将一定计量比的 Co(NO₃)₂·6H₂O、 Ni(NO₃)₂·4H₂O、Mn(CH₃COO)₂·4H₂O、LiNO₃ 配成浓 度为1.5 mol/L 的溶液,以NH₄HCO₃和NH₃·H₂O 分别 作为沉淀剂和络合剂,配成浓度分别为3 mol/L 和4.5 mol/L 的溶液。在高速搅拌下(1000 r/min)这3种溶液 分别滴加到反应釜中,反应温度控制在50℃,pH约 为8.0,待反应完全之后再在60℃下陈化10 h。将陈 化后的前驱体沉淀在100℃下真空干燥12 h,最后在 550℃下预烧6 h,再在850℃下煅烧12 h,制得 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂三元材料。

为了实现在 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 材料表面原位诱 导生成尖晶石相,本实验中参考了 WU 等^[10]在制备异 质结构尖晶石/富锂层状复合材料中所采用的合成路 线,首先将合成的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂材料在超声条件 下分散 1 h,然后加入不同量的 Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, 并在水溶液下继续超声 2 h 使得 Mn(CH₃COO)₂·4H₂O 均匀地包裹在颗粒表面,最后将混合物在 100 ℃下干 燥 12 h,干燥后的粉末再在 750 ℃下保温 6 h 得到最 终材料。在高温煅烧过程中,LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂材料 内 部 的 Li 、Ni 、Co 、Mn 元素 和表 面包 覆层 Mn(CH₃COO)₂·4H₂O 中的 Mn 元素会在热能的驱动下 相 互 扩 散 , 并 最 终 经 高 温 煅 烧 在 主 体 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 材料表面生成了尖晶石相 LiM₂O₄ (M=Ni, Co, Mn)。在本实验中分别合成了一系列尖晶 石 / 层 状 异 质 结 构 复 合 正 极 材 料 xLiM₂O₄· (1-x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)。

1.2 样品的表征与电化学测试

采用菲利普公司的 PW1730 型多晶转靶 X 射线仪 (Cu K_α靶, λ=1.5418 Å)分析样品的晶体结构,, 扫描角 度范围为 10°~70°。采用日本日立(Hitachi)S-4800 型 扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌和颗粒粒径进行 表征和分析。采用德国耐驰公司的差示扫描量热仪 (DSC 204F1)分析电极材料与电解液之间的热稳定性, 测量温度范围为 200~350 ℃,升温速率为 1 ℃/min。

按照质量比 80:13:7 将正极材料、乙炔黑、粘结 剂(PVDF)均匀混合,并加入适量的 N-甲基吡咯烷酮调 成浆。将湿浆料首先涂覆在铝箔上,再在真空100℃ 下干燥 10 h。将这些涂有浆料的铝箔切成直径为 14 mm 的圆片,并在 20 MPa 下压实得到电池的正极片, 每个片上的正极材料活性物质质量控制在 3~4 mg/cm²。在充满 Ar 的手套箱中,将正极片、锂片(负 极)、隔膜(Celgard 2400)、电解液 LiPF₆(1 mol/L)/EC-DMC(体积比 1:1)组装成 CR2032 扣式电 池。采用深圳 Neware 公司的 BTS-5 V、20 mA 充放 电测试仪进行电性能测试, 先对扣式电池进行 0.05C 充放电1次,然后再进行其他倍率的测试,充放电电 压范围为 2.7~4.3 V, 1C=180 mA/g。采用恒电流间隙 滴定技术(GITT)研究了Li⁺动力学扩散情况,在恒电流 密度 0.1C 下对电池充电 0.5 h, 然后弛豫静置 3 h 达到 近平衡状态,并一直重复该步骤直到上限电压 4.3 V。

2 结果与讨论

图 1 所示为制得材料的 XRD 谱。用 Jade 6.0 软件



图1 不同材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

对样品进行物相分析,可发现复合材料中的主要衍射 峰都可以很好地与空间群为 $R\overline{3}m$ 的层状相 LiMO₂ (M=Ni, Co, Mn)材料^[18]和空间群为 Fd3m 的尖晶石相 LiM₂O₄(M=Ni, Co, Mn)材料^[19]的标准卡片峰相对应, 说明本文作者成功制得了两相共存的 $x \text{LiM}_2\text{O}_4$ ·(1-x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)尖晶石/层状异质结构复合材料。由图 1 还可 以看出,随着 x 值的增大, XRD 谱中层状结构($R\overline{3}m$) 衍射峰逐渐减少,峰强变弱,而尖晶石相(Fd3m)的特 征衍射峰越来越明显,当 x=0.5 时,尖晶石相的峰大 量存在(如图中红色圆标记所示)。

图 2 所示为不同材料的 SEM 像。由图 2 可发现, 样品的颗粒形貌并未发生显著变化,始终为球形或类 球形结构,表明采用这种原位诱导包覆法并没有对材 料颗粒的形貌造成影响。

图 3 所示为材料在 2.7~4.3 V、0.1C 下的首次充/ 放电曲线。由图3可发现,随着材料中尖晶石相的增 多,材料的充/放电曲线呈现出较大差异。当x=0、0.1、 0.2 时,材料的充/放电曲线基本相同,但当 x 值继续 增加(x=0.3、0.4、0.5),就可以在 2.7 V 左右明显地观 察到 Mn^{4+/3+}尖晶石相特征充/放电平台(见图 3 中黄色

箭头标记)^[20-21]。随着 x 值的增大,材料在 0.1C 下的 首次充放电比容量也逐渐增大,其原因可归结于复合 材料中的尖晶石相逐渐增多,该成分具有电化学活性, 能参与到充放电过程中,并且尖晶石相中的 Mn 附近 发生的 Mn⁴⁺ Mn³⁺ 氧化还原反应所提供的充放电比 容量较多(以前的文献报道已经证实)^[20-21],有助于总 容量的提升,所以复合材料的首次充放电比容量会随 着尖晶石相成分的增加而逐渐增大。

图 4 所示为材料在 2.7~4.3 V 下的倍率循环图。由 图 4 可以发现, x 值越大, 即尖晶石相含量较多时, 材料在低倍率下的容量越高。当 x=0.5 时,其在 0.1C 的放电比容量可高达 230 mA·h/g。但同时也可以观察 到,在*x*值较大时,随着倍率的增加,其容量衰减非 常严重, 虽然当 x=0.5 时, 其在低倍率 0.1C、0.2C、 0.5C下的放电比容量最高,但在高电流密度下很快就 衰减到了这几种材料中容量最低。这种快速的容量衰 减现象与材料中尖晶石相含量较多有很大关系,因为 尖晶石材料虽然具有 3D 锂离子扩散通道, 可提高材 料的倍率性能,但同时尖晶石相在 2.7 V 左右存在一 个 Mn^{4+/3+}的氧化还原反应平台,会生成较多的 Mn³⁺,



图 2 不同材料的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of samples: (a) x=0; (b) x=0.1; (c) x=0.2; (d) x=0.3; (e) x=0.4; (f) x=0.5



Fig. 3 Initial charge-discharge curves of samples between 2.7 and 4.3 V at 0.1C

而+3 价的 Mn 又会发生 Jahn-Teller 效应^[22-23],即 Mn³⁺→Mn²⁺+Mn⁴⁺,生成的 Mn²⁺易与电解液发生 副反应,导致主体材料结构的恶化。x=0.2材料的倍率 性能最佳,容量保持率最好,在10C时,放电比容量 可达到 112 mA·h/g,而在 x=0时,原始 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂材料在 10C 的放电比容量仅为 95 mA·h/g。其次是 x 为 0.1、0.3 的材料倍率性能较好, 它们在 10C 时的放电比容量分别为 102 和 107 mA·h/g。电性能结果表明,适量的尖晶石改性能够提 高材料的倍率性能,但过多的量反而会导致材料电化

学性能的恶化。

图 5 所示为材料在 2.7~4.3 V、1C下循环 100 次的循环性能图。由图 5 可以看出,在 *x*=0.2 时,材料的循环性能最佳,放电比容量最高。*X*为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 的材料在 1C 下循环 100 次后的容量保持率分别为 85%、88%、93%、85%、81%和 78%。在 1C 下循环 100 次后的放电比容量分别为 115、124、137、117、116 和 106 mA·h/g。*x*为 0.1 和 0.2 材料的循环稳定性相比于原始 *x*=0 材料的要好,其原因可归结于以下两点:1) 尖晶石材料 LiM₂O₄(M=Ni, Co, Mn)



图 4 材料在 2.7~4.3 V 下的倍率循环性能

Fig. 4 Rate capability of samples between 2.7 and 4.3 V



图 5 材料在 2.7~4.3 V、1*C*下的循环性能 Fig. 5 Cycle performance of samples at 2.7-4.3 V and 1*C*

作为一种高电压类材料,能够承受更大的截止电压, 能在较高的使用电压下(>4.3 V)正常工作^[19-21, 24-25], 所以在本实验的使用电压范围内(2.7~4.3 V),能够保 持较好的晶体结构完整性,故当尖晶石相包覆在层状 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂材料外层时,可以起到保护内部主 体层状结构的作用; 2) 外层的尖晶石相和内层的主体 层状相的晶体结构类似,两者的氧原子都是呈立方密 堆积结构,具有很好的兼容性,不会因为在长时间的 充放电循环过程中因为材料的体积变化差别太大而导 致分离脱落, 故复合材料可视为一个整体, 内部的层 状相可以始终接受外层尖晶石相的保护。但是由循环 性能的测试结果也可发现, x 为 0.3、0.4、0.5 材料的 循环稳定性相对较差,其原因可能是因为这几种复合 材料中尖晶石相含量太多, 而尖晶石相在 2.7 V 左右 又存在 Mn⁴⁺←→Mn³⁺氧化还原反应, 会产生较多的 Mn³⁺,导致 Jahn-Teller 效应大量发生,引起外层尖晶 石相材料结构的坍塌,最终使得整体复合材料的循环 稳定性能下降。

除了倍率性能和循环性能,快充慢放能力也是衡 量正极材料在实际应用中的重要指标之一。图6所示 为材料首圈在 2.7~4.3 V、0.1C 充放电激活, 再在 5C 充电、1C放电循环 100 次的循环性能图。由图 6 可发 现, x=0.2 材料具有最优异的快充慢放能力, 而 x 为 0.4、0.5 材料虽然含有较多的尖晶石相,但是其快充 慢放的能力最差,这极有可能与尖晶石材料在低于 3 V 使用时,其 Jahn-Teller 效应严重,导致材料晶体结 构不稳定。而当尖晶石相含量较低时(x=0.1、0.2),虽 然在此电压区间也会发生 Jahn-Teller 效应, 但是由于 尖晶石相含量较低,在2.7V的Mn4+/3+放电平台很短, 对总放电比容量的贡献很少,故 Jahn-Teller 效应不严 重,相反尖晶石相材料的三维(3D)锂离子扩散通道能 够提供Li⁺更快的迁移速率,减少Li⁺脱嵌晶格的阻力, 提高材料的倍率性能和稳定内部层状结构的作用,故 而就使得尖晶石含量较低的这种异质结构材料能够抵 御更加苛刻的充放电条件。x 为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、 0.5 材料在此充放电机制下循环 100 次后的容量保持 率分别为 75%、81%、87%、78%、71%和 68%, 放电 比容量分别为 93、105、120、99、91 和 82 mA·h/g。 尖晶石相引入材料的优势在于可以提供 3D 锂离子扩 散通道,减少扩散阻力,故而可提高材料的倍率性能, 尤其是提高其高倍率性能;但其也存在本征缺陷, Jahn-Teller 效应较严重, 使得 Mn²⁺会逐渐溶解在电解 液中,导致主体结构的破坏,因此只有当尖晶石相和 主体层状材料相达到合适的比例,才能使得其对电性 能的积极影响可以抵消其自身不足。由本实验结果可 以得出 x=0.2 时,制得的异质尖晶石/层状复合材料具 有最好的电化学性能,具有良好的发展前景,同时这 种原位诱导生长方法,也可以为后续的研究提供一种 新的思路,极有可能也适用于其他嵌入式电极材料的 研发。

2539

对于三元正极材料而言,其高温循环稳定性也是 有待改进的问题,同时由前面的电化学性能测试可知, *x*=0.2 的材料具有最佳的循环稳定性,因此本实验中选 取了 *x*=0 的原始材料和 *x*=0.2 的尖晶石/层状异质复合 结构材料来进一步研究其高温循环性能。图 7 所示为 *x*=0 和 0.2 两种材料在恒温 55 ℃、2.7~4.3 V,0.1*C* 下 循环 100 次的循环性能图。*x*=0 材料的首次放电比容 量为 142 mA·h/g,经 100 次循环之后其放电比容量为 101 mA·h/g,容量保持率为 71%;*x*=0.2 材料的首次放 电比容量为 156 mA·h/g,经 100 次循环之后,其放电 比容量为 130 mA·h/g,容量保持率为 83%。研究结果 表明,*x*=0.2 材料的高温循环稳定性能要优于 *x*=0 的原 始材料,说明采用这种在三元材料表面原位诱导生成



图6 样品的快速充电能力

Fig. 6 Fast-charging test results of samples





Fig. 7 Cycle performance curves of x=0 and 0.2 samples at 55 °C

尖晶石相的方法可以有效改善三元正极材料自身高温 循环性能不佳的问题。

为了研究改性前后材料的热稳定性,本实验中对 在 4.3 V 充电后的 *x* 为 0 和 0.2 两电极材料进行差示扫 描量热仪(DSC)测试,测试结果如图 8 所示。由图 8 都可观察到明显的放热峰,对应着电极材料与电解液 之间的放热反应,以及电极材料中的氧原子从晶格中 的脱出^[26]。*x*=0 材料的放热峰在 296 ℃附近,放热量 为 585 J/g;而 *x*=0.2 材料的放热峰在 318 ℃,放热量 为 483 J/g。无论是从发生放热反应的温度,还是放热 量的多少,都显示出 *x*=0.2 材料的热稳定性要优于 *x*=0 的原始材料,其原因可归结于异质结构复合材料中的 尖晶石相 LiM₂O₄ (M=Ni, Co, Mn)成分具有较好的热





Fig. 8 DSC profiles of *x*=0 and 0.2 electrodes after charging to 4.3 V

稳定性能^[27],以及该复合材料较好的晶体结构稳 定性。

本实验中采用恒电流间歇滴定技术(GITT)测试对 x 为 0 和 0.2 的材料进行了充电过程的动力学分 析^[28-29],从微观上来研究引入尖晶石相对 Li⁺扩散的 影响。GITT 测试是通过在恒定的电流密度 0.1*C* 下对 电池充电 0.5 h,然后弛豫静置 3 h 达到近平衡状态, 并一直重复该过程直到上限电压 4.3 V。图 9(a)所示为 电极在室温下充电至3.7798 V的单个 GITT 滴定曲线。 图中过电势(Δ V)是弛豫阶段中初始电压(φ_0)和平衡态 电压(φ_∞)间的差值,表示电极的极化。化学扩散系数 (D_{Li+})根据下述扩散公式通过拟合每段电压弛豫曲线 计算得到^[30]:

$$\ln\left[\exp\frac{F}{RT}(\varphi - \varphi_{\infty}) - 1\right] = -\ln N - \frac{4.49^2}{r_0^2} D_{\text{Li}}t$$
(1)

如图 9(b)所示,通过拟合 $ln[exp(\varphi-\varphi_{\infty})F/(RT^{-1})]$ 与时间(t)的曲线,可以得到斜率-4.49² D_{Li}/r_0^2 。其中: r_0 为 Li⁺的扩散长度,取自研究样品的平均粒子直径。 经过计算斜率的值就可以将 D_{Li+} 的值计算出来。基于 图 9(a)和(b)的分析方法以及测试 x 为 0 和 0.2 两种材 料所得到的 GITT 数据,可以得到 x 为 0 和 0.2 时两种 电极材料在室温下充电时的 GITT 和表观扩散系数曲 线,如图 9(c)和(d)所示。经计算 x=0 材料在 2.7~4.3 V 下的 锂 离子 脱 嵌 主体相的扩散 速率为 2.2×10⁻¹² cm²/s,该值与之前报道的层状材料 LiMO₂(M=Ni、Co、 Mn)的 D_{Li+} 结果差不多^[31]; x=0.2 的电极材料在 2.7~4.3 V 下的 锂 离子 脱 嵌 主体相的扩散速率大约为 5.0×10⁻¹¹ cm²/s。x=0.2 材料的 D_{Li+} 值比 x=0 的材料要 高出一个数量级,说明适量的尖晶石相改性确实能从 本质上改善材料的电化学性能。



图9 电极充电至3.7798 V(vs Li⁺/Li)的单个滴定曲线(a)、ln[exp(*φ*−*φ*∞)*F*/(*RT*⁻¹)]−时间曲线(b)和*x*为0(c)和0.2(d)时电极在25 ℃ 下充电时的 GITT 和表观扩散系数曲线

Fig. 9 Single titration at electrode being charged to 3.7798 V (vs Li⁺/Li) (a) and corresponding curve of $\ln[\exp(\varphi - \varphi_{\infty})F/(RT^{-1})]$ vs *t* (b) and GITT and apparent chemical coefficient curves of electrodes with *x* of 0 (c) and 0.2 (d) in charging process at 25 °C

3 结论

1) 对 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 材料进行了原位诱导生 成尖晶石相的改性处理,希望能凭借尖晶石相的三维 锂离子扩散通道(3D)来提供 Li⁺更快的迁移速率,减少 Li⁺脱嵌晶格的阻力,改善材料的倍率性能不佳、长周 期 循 环 寿 命 短 等 问 题 。 制 备 得 到 了 一 系 列 xLiM₂O₄·(1-x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(M=Ni, Co, Mn; x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)异质结构的尖晶石/层状复合正极 材料。

2) *x*=0.2 的电极材料具有最好的倍率性能和循环 性能,在 2.7~4.3 V、10C 时的放电比容量为 112 mA·h/g(原始 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂材料为 95 mA·h/g); 在 1*C* 下循环 100 次后,容量保持率为 93%。此外, 该材料也具有最优异的快充慢放能力,这在实际应用 中尤为重要,在 5*C* 充/1*C* 放的充放电机制下,循环 100 次后的放电比容量为 120 mA·h/g (容量保持率为 87%)。

3) x=0.2 的异质尖晶石/层状复合材料具有最好的 电化学性能,是一种很具有使用前景的锂离子电池正 极材料,且该原位诱导改性的方法可以为后续的其他 负极/正极材料的研发提供一种新的思路。

REFERENCES

- [1] YU H C, LING C, BHATTACHARYA J, THOMAS J C, THORNTON K, VAN DER VEN A. Designing the next generation high capacity battery electrodes[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(5):1760–1768.
- [2] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(4): 1167–1176.
- [3] 朱伟雄,李新海,王志兴,郭华军. 锂离子电池富锂材料 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ 的制备及掺杂改性[J]. 中国有色金属学 报, 2013, 23(4): 1047-1052.
 ZHU Wei-xiong, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Synthesis and modification of Li-rich cathode Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ for Li-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1047-1052.
- [4] 张培新,张 利,谭智博,任祥忠. Si⁴⁺和 F⁻掺杂对 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 结构和电化学性能的影响[J]. 中国有色金 属学报, 2011, 21(11): 2805-2811.
 ZHANG Pei-xin, ZHANG Li, TAN Zhi-bo, REN Xiang-zhong. Effect of Si⁴⁺ and F⁻ doping on structure and electrochemical properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂[J]. The Chinese Journal of

Nonferrous Metals, 2011, 21(11): 2805-2811.

[5] 禹筱元,胡国荣,刘业翔. 层状 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正极材料 的多元掺杂改性[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1170-1176.

YU Xiao-yuan, HU Guo-rong, LIU Ye-xiang. Modification of layered $LiN_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode materials with doping multiple components[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1170–1176.

- [6] ZHANG J B, ZHONG Y J, SHI X X, ZHENG Z, HUA W B, CHEN Y X, LIU W Y, ZHONG B H. Preparation and electrochemical performance of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ synthesized using Li₂CO₃ as template[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2015, 33(11): 1303–1309.
- [7] JIANG Q, XU L, LI X, ZHANG H. Superior electrochemical properties of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂/C synthesized by the precursor solid-phase method[J]. Applied Physics A, 2015, 121(1): 23–28.
- [8] 王海燕,唐爱东,黄可龙,荆 涛,赵 薇. LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 正极材料的制备与倍率性能研究[J]. 无机 化学学报, 2008, 24(4): 593-599.
 WANG Hai-yan, TANG Ai-dong, HUANG Ke-long, JING Tao, ZHAO Wei. Preparation and rate capability study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ as cathode material[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(4): 593-599.
- [9] 张继斌, 滑纬博, 郑 卓, 刘文元, 郭孝东, 钟本和. 高倍率 性能锂离子电池 Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O₂ 正极材料的制备及其电 化学性能[J]. 物理化学学报, 2015, 31(5): 905–912. ZHANG Ji-bin, HUA Wei-bo, ZHENG Zhuo, LIU Wen-yuan, GUO Xiao-dong, ZHONG Ben-he. Preparation and Electrochemical Performance of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for high-rate lithium-ion batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(5): 905–912.
- [10] WU F, LI N, SU Y F, SHOU H F, BAO L Y, YANG W, ZHANG L J, AN R, CHEN S. Spinel/layered heterostructured cathode material for high-capacity and high-rate Li-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2013, 25(27): 3722–3726.
- [11] XIA Q, ZHAO X, XU M, DING Z, LIU J, CHEN L, IVEY D G, WEI W. A Li-rich layered@spinel@carbon heterostructured cathode material for high capacity and high rate lithium-ion batteries fabricated via an in situ synchronous carbonization-reduction method[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(7): 3995–4003.
- [12] SONG B, LIU H, LIU Z, XIAO P, LAI MO, LU L. High rate capability caused by surface cubic spinels in Li-rich layer-structured cathodes for Li-ion batteries[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 3094.
- [13] MANTHIRAM A, CHEMELEWSKI K, LEE E S. A perspective on the high-voltage LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ spinel cathode for lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(4): 1339–1350.

第 27 卷第 12 期 郑 卓,等:尖晶石/层状异质结构 xLiM₂O₄·(1-x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 锂离子电池正极材料的制备及电化学性能

- [14] WANG D, BELHAROUAK I, ZHOU G, AMINE K. Nanoarchitecture multi-structural cathode materials for high capacity lithium batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(8): 1070–1075.
- [15] LIU W, WANG M, GAO X L, ZHANG W, CHEN J, ZHOU H, ZHANG X. Improvement of the high-temperature, high-voltage cycling performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode with TiO₂ coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 543(23): 181–188.
- [16] HUANG Y, CHEN J, CHENG F, WAN W, LIU W, ZHOU H, ZHANG X. A modified Al₂O₃ coating process to enhance the electrochemical performance of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and its comparison with traditional Al₂O₃ coating process[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(24): 8267–8274.
- [17] LEE S H, YOON C S, AMINE K, SUN Y K. Improvement of long-term cycling performance of Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O₂ by AlF₃ coating[J]. Journal of Power Sources, 2013, 234(21): 201–207.
- [18] LI J, XIONG S, LIU Y, JU Z, QIAN Y. Uniform LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ hollow microspheres: Designed synthesis, topotactical structural transformation and their enhanced electrochemical performance[J]. Nano Energy, 2013, 2(6): 1249–1260.
- [19] ZHANG B, WANG Z X, GUO H J. Effect of annealing treatment on electrochemical property of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(2): 287–290.
- [20] PARK S H, OH S W, KANG S H, BELHAROUAK I, AMINE K, SUN Y K. Comparative study of different crystallographic structure of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-\delta}$ cathodes with wide operation voltage (2.0–5.0V)[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(25): 7226–7230.
- [21] CHEMELEWSKI K R, LEE E S, LI W, MANTHIRAM A. Factors influencing the electrochemical properties of high-voltage spinel cathodes: Relative impact of morphology and cation ordering[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(14): 2890–2897.
- [22] XIAO J, CHEN X, SUSHKO P V, SUSHKO M L, KOVARIK L, FENG J, DENG Z, ZHENG J, GRAFF G L, NIE Z, CHOI D, LIU J, ZHANG J G, WHITTINGHAM M S. High-performance LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel controlled by Mn³⁺ concentration and site disorder[J]. Advanced Materials, 2012, 24(16): 2109–2116.
- [23] ZHENG J, XIAO J, YU X, KOVARIK L, GU M, OMENYA F, CHEN X, YANG X Q, LIU J, GRAFF G L, WHITTINGHAM M S, ZHANG J G. Enhanced Li⁺ ion transport in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ through control of site disorder[J]. Physical Chemistry Chemical

Physics, 2012, 14(39): 13515-13521.

- [24] SUN Q, LI X H, WANG Z X, JI Y. Synthesis and electrochemical performance of 5V spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ prepared by solid-state reaction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(1): 176–181.
- [25] ZHOU Y B, DENG Y F, YUAN W H, SHI Z C, CHEN G H. Synthesis of spinel LiMn₂O₄ microspheres with durable high rate capability[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(10): 2541–2547.
- [26] ZHOU P F, Meng H J, Zhang Z, Chen C C, Lu Y Y, Jun C, CHENG F Y, CHEN J. Stable layered Ni-rich LiNi_{0.9}Co_{0.07}Al_{0.03}O₂ microspheres assembled with nanoparticles as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 2724–2731.
- [27] 周新文,代忠旭,张克立. 锂离子电池正极材料的热稳定性
 [J]. 武汉大学学报(理学报), 2010, 56(3): 258-262.
 ZHOU Xin-wen, DAI Zhong-xu, ZHANG Ke-li. Thermal stability of cathode materials of lithium-ion battery[J]. Journal of Wuhan University(Natural Science Edition), 2010, 56(3): 258-262.
- [28] LIM S N, SEO J Y, JUNG D S, AHN W, SONG H S, YEON S H, PARK S B. Rate capability for Na-doped Li_{1.167}Ni_{0.18}Mn_{0.548}Co_{0.105}O₂ cathode material and characterization of Li-ion diffusion using galvanostatic intermittent titration technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 623: 55–61.
- [29] WANG Q, LI H, HUANG X J, CHEN L Q. Determination of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads with potential relaxation technique[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(7): A737–A741.
- [30] 苏 婧, 吴兴隆, 郭玉国. LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C 纳米复合材料的 制备与电化学性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(11): 1248-1254.
 SU Jing, WU Xing-long, GUO Yu-guo. Preparation and

electrochemical properties of $LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4/C$ nanocomposite[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(11): 1248–1254.

[31] HUA W B, ZHANG J B, ZHENG Z, LIU W Y, PENG X H, GUO X D, ZHONG B H, WANG Y J, WANG X L. Na-doped Ni-rich LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material with both high rate capability and high tap density for lithium ion batteries[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(39): 14824–14832.

Preparation and characterization of spinel/layered heterostructured xLiM₂O₄·(1-x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathodes for Li-ion battery and its electrochemical properties

ZHENG Zhuo¹, GUO Xiao-dong^{2, 3}, WU Zhen-guo², XIANG Wei⁴, YANG Xiu-shan²

(1. Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3. Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, Wollongong NSW 2522, Australia;

4. College of Materials and Chemistry and Chemical Engineering,

Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: A series of heterostructured spinel/layered $xLiM_2O_4 \cdot (1-x)LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (M=Ni, Co, Mn; x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) cathodes were prepared by in-situ induced coating method. Powder X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), galvanostetic intermittent titration technique (GITT) and galvanostatic charge-discharge tests were employed to analyze the crystal structure, micromorphology and electrochemical properties of the as prepared materials. Electrochemical results indicate that the x=0.2 sample has the best rate performance and long-term cycling stability. It delivers a discharge capacity of 137 mA·h/g at 2.7–4.3 V and 1*C* after 100 cycles, with the outstanding capacity retention being 93%. At 10*C*, the specific capacity of the material is 112 mA·h/g, which is improved greatly when compared with the pristine $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (95 mA·h/g at 10*C*). Additionally, the fast-charging test results are indicative of the fact that this cathode has sufficiently stable structure, because it can still deliver a discharge capacity higher than 120 mA·h/g after 100 cycles with capacity retention of 87% at 5*C* charge and 1*C* discharge. Galvanostatic intermittent titration technique (GITT) results show that D_{Li+} of x=0.2 sample is higher by one order of magnitude than the pristine $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, indicating that the introduced spinel phase could fundamentally enhance the electrochemical performance for cathodes.

Key words: heterostructured spinel/layered; LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂; lithium-ion battery; electrochemical performance

Received date: 2016-10-12; Accepted date: 2017-03-30

Corresponding author: YANG Xiu-shan; Tel: +86-28-85410272; E-mail: yangxs@scu.edu.cn

(编辑 龙怀中)

Foundation item: Projects(21506133)supported by the National Natural Science Foundation of China