

锂离子电池 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 层状正极材料的制备与电化学性能

胡传跃, 郭 军, 汪形艳

(湖南人文科技学院 化学与材料科学系, 娄底 417000)

摘 要: 采用液相共沉淀方法合成锂离子电池用 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 正极材料, 以XRD、SEM、原子吸收光谱法和电池充放电循环测试方法表征 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 粉末的结构和性能。结果表明: 900 °C焙烧 10 h合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 粉末样品具有较好的综合电化学性能和良好的六角层状结构, 阳离子混合度小, 六角晶格有序性高, 颗粒为由小晶粒结合而成的多晶体, 平均粒径约为 4.5 μm , I_{003}/I_{104} 为 1.25, R 值为 0.48, 首次放电容量为 172.9 mA·h/g(2.8~4.5 V, 0.1C倍率), 0.2C倍率循环 20 次后容量为首次循环放电容量的 96.1%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 氢氧化物共沉淀; 电化学性能

中图分类号: TQ 137.12; O 646.2

文献标识码: A

Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries

HU Chuan-yue, GUO Jun, WANG Xing-yan

(Department of Chemistry and Material Science, Hunan Institute of Humanities, Science and Technology,
Loudi 417000, China)

Abstract: The layered $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries was synthesized by hydroxide co-precipitation method. The structure and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ were characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, atomic absorption spectroscopy, and galvanostatic charge-discharge cycling. The results show that $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ powder sample synthesized at 900 °C for 10 h reveals good intergration electrochemical properties and well-ordered hexagonal layered structure with low cation mixing. The value of I_{003}/I_{104} is 1.25. The value of R is 0.48. The particles with 4.5 μm size can be identified from SEM observations. The initial discharge capacity of the $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode is 172.9 mA·h/g in the voltage range of 2.8–4.5 V at 30 °C and 1C, and the initial capacity maintains 96.1% after 20 charge-discharge cycles at 0.2C.

Key words: lithium ion batteries; cathode material; hydroxide co-precipitation; electrochemical performance

LiCoO_2 具有低的不可逆容量损失和良好的循环性能, 被广泛应用于商品化锂离子电池中。由于 LiCoO_2 价格昂贵、实际容量不高, 近年来, 研究者们一直在探索 LiCoO_2 的替代材料, 如层状 LiNiO_2 , 尖晶石型 LiMn_2O_4 和橄榄石型 LiFePO_4 。研究发现, 化学计量组成的 LiNiO_2 的合成困难, 在电化学循环过程中容

易发生结构降解^[1-2], LiMn_2O_4 因Jahn-Teller效应而导致容量衰减率严重^[3-4], LiFePO_4 虽然具有良好的热稳定性、但电子阻抗大、使得 LiFePO_4 的高倍率性能欠佳^[5-8]。因此, 人们开始注意Ni-Co-Mn三元系列过渡金属氧化物的在锂离子电池中的应用。

LIU等^[9]首次报道了 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$,

$0 < y < 0.5$)的镍钴锰三元过渡金属复合氧化物。作为锂离子电池正极材料,该复合氧化物综合了 LiCoO_2 的良好循环性能、 LiNiO_2 的高比容量和 LiMn_2O_4 的高安全性,存在明显的协同效应,形成共熔体系。人们对镍钴锰三元过渡金属的各种配比进行了大量研究,如 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ ^[10]、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ^[11-17]和不同元素掺杂的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ^[18], $\text{Li}(\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.29}\text{Al}_{0.04})\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ^[19], Al-与Fe-掺杂的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ^[20], Al_2O_3 包覆的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ^[21], $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{(0.4-x)}\text{Mg}_x]\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ ^[22]及 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ^[23]等。

目前,关于镍钴锰三元正极材料的研究主要集中在材料的合成及电化学性能与结构的关系上,高密度、粒径分布均匀的球形 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 化合物的制备已成为研究热点。如何在保证其电化学性能的情况下,提高振实密度是 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 材料规模生产应用的关键。本文作者拟采用氢氧化物共沉淀法制备 $(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{1/8}\text{Mn}_{3/8})(\text{OH})_2$ 前驱体,然后与 LiOH 固相反应合成 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 材料,考察焙烧温度与焙烧时间对 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的结构和性能的影响。

1 实验

1.1 实验仪器与实验原料

实验仪器如下:PHS-3C 数字酸度计(上海鹏顺科学仪器有限公司);DZ-2BC 型真空干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);SGQ 管式高温气氛炉(湘潭市中山仪器厂);FA2004 型电子天平(上海良平仪器仪表有限公司);超级净化手套箱(米开罗那(中国)有限公司);BK-6016A/2 mA 可充电电池性能检测设备(广州蓝奇电子实业有限公司)。

实验原料如下: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR,天津市科密欧化学试剂有限公司); $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR,湖南湘中化学试剂有限公司); $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR,天津市科密欧化学试剂有限公司); $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR,湖南湘中化学试剂有限公司); NaOH (AR,湖南汇虹试剂有限公司); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (湖南省株洲市化学工业研究所)。

1.2 实验方法

按化学计量比 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=3:3:2$ 将一定量的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合,配制成2 mol/L混合溶液,然后加入一定量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和2 mol/L的 NaOH 溶液,调节 $\text{pH}=11\sim 12$,在60 °C和氮气气氛下,搅拌12 h制得前驱体沉淀。将前驱体过滤、

洗涤、真空100 °C干燥12 h,再与过量8%的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (过量的锂盐用于补偿高温煅烧过程中损失的锂)混合,以行星式球磨机将其混合均匀,最后进行高温焙烧。焙烧制度如下:将混合粉末置于空气气氛中,以2 °C/min速率升温至480 °C、保温5 h,然后继续升温750~950 °C、保温8~15 h,合成 $\text{LiNi}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8}\text{O}_2$ 正极材料粉末。

物相分析采用Y-2000A型X射线衍射(XRD)分析仪(丹东奥龙射线仪器有限公司),30 kV,20 mA,步宽0.02°,扫描速度4 (°)/min,扫描范围 2θ 为10°~80°。

将活性材料、导电碳黑和PVDF粘结剂按质量比90.5:3.5:6.0混合制备电极。在氩气气氛的手套操作箱中,将活性电极、锂箔(负极)、隔膜和电解液1 mol/L LiPF_6 乙烯基碳酸酯(EC)-二甲基碳酸酯(DMC)-乙基甲基碳酸酯(EMC) (1:1:1,质量比)组装成R2025 型扣式电池,进行电化学性能测试。采用可充电电池性能检测设备(BK-6016A/2,广州蓝奇电子实业有限公司)进行充放电循环测试,循环条件为:16 mA/g,2.8~4.5 V (vs Li/Li^+),25 °C。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对材料相结构与电化学性能的影响

以氢氧化物共沉淀过程制备的棕色粉末 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 前驱体,前驱体中过渡金属离子计量比采用原子吸收光谱分析。结果表明, $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})$ 比为3:3:2。图1所示为不同温度焙烧10 h制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 粉末的XRD谱。由图1可以看出,前驱体的XRD谱中, $2\theta=19^\circ$ 左右存在一个较强衍射峰,这是过渡金属Ni、Co和Mn氢氧化物产生的衍射峰,表明形成 $(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{-(OH)}_2$ 共沉淀。与JCPDS卡片中 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 标准衍射峰比较,结果表明:所有 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 粉末的衍射峰均与 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 衍射峰完全对应,表明合成的样品具有典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,属 $R\bar{3}m$ 空间群和六方晶系。由XRD曲线中可以观察到明显的(006)/(102)和(018)/(110)分裂峰,表明合成的材料为具有层状结构的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 活性材料。

部分研究者^[24]以 I_{003}/I_{104} 的峰强度比表征镍钴锰三元过渡金属锂离子电池层状正极材料结构中阳离子的混合程度。当 $I_{003}/I_{104} > 1.2$ 时,则阳离子混合度小,材料层状结构良好。计算结果表明,当焙烧温度分别为750、800、850、900和950 °C,反应时间为10 h时, $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 粉末样品中 I_{003}/I_{104} 比值依次为

1.66、1.35、1.31、1.25 和 0.95。这说明除了 950 °C 条件以外，在其余温度下均获得层状结构良好、阳离子混合度小的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 样品。另外，有研究者以 R 因子 ($R = I_{102} + I_{006} / I_{101}$) 表征六角晶格的有序性， R 数值愈小，则六角晶格有序性愈好^[19, 24]。计算结果表明，焙烧温度分别为 750、800、850、900 和 950 °C 时， $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 样品结构中 R 数值依次为 0.38、0.59、0.53、0.48、0.68，表明在 900 °C 和 750 °C 合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 样品具有较小的 R 因子，即样品结构具有较好的六角晶格有序性。

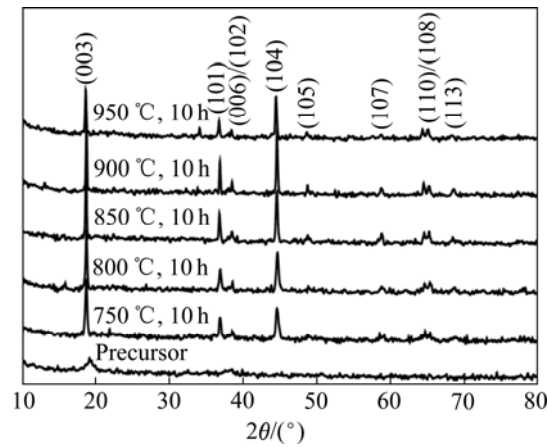


图 1 不同温度 10 h 合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ synthesized at various temperatures for 10 h

为了进一步研究合成条件对 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的电化学性能的影响，实验中在室温、2.8~4.5 V (vs Li/Li^+) 电压范围，以 16 mA/g 的电流密度对测试电池进行充放电循环。图 2 所示为不同温度焙烧 10 h 制备

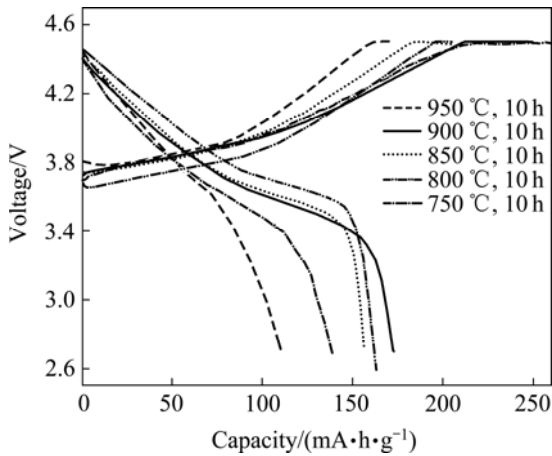


图 2 不同温度合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的 0.1C 倍率时的首次循环充放电曲线
Fig.2 Initial charge-discharge profiles of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ synthesized at different temperatures and 0.1C

的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的首次充放电曲线，首次循环后的交流阻抗图谱如图 3 所示，首次放电容量，放电效率和交流阻抗数据如表 1 所示。

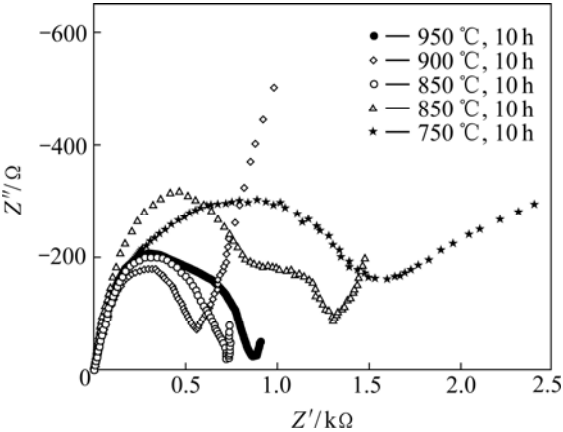


图 3 不同温度焙烧 10 h 合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的首次循环后的交流阻抗谱
Fig.3 Impedance patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ powder synthesized at various temperatures for 10 h

表 1 不同温度焙烧 10 h 合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 材料首次循环放电容量和交流阻抗值

Temperature/ °C	First discharge capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	First discharge efficiency/%	First cycle impedance/Ω
750	138.4	50	1 500
800	162.8	70	1 300
850	156.5	81	750
900	172.9	80	550
950	110.4	65	850

由图 2 可以看出，所有样品的充放电曲线平滑且单调。充电过程中，电池电压迅速升至 3.75 V，然后保持在 3.75~3.95 V 之间，直到充电容量达到约 100 mA·h/g 后继续充电。由于在这电压范围内发生 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原反应，电池电压线性增加到 4.5 V。由图 2 和表 1 的数据可知，在 900 °C 焙烧 10 h 合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 具有较高的首次放电容量 (172.9 mA·h/g) 和较高的首次放电效率 (80%)。

图 3 所示为不同温度焙烧 10 h 合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的首次循环后的交流阻抗谱。由图 3 可以看出，仅 800 °C 合成的样品具有两个明显的半圆，其余样品的两个半圆因界面反应与电化学反应的频率区间重叠而成一个半圆。由图 3 和表 1 的数据可知，900 °C 焙烧 10 h 合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的总

交流阻抗(包括界面反应阻抗和电化学反应阻抗)最小,为550 Ω 。

图4所示为不同温度烧10 h合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的0.2C倍率循环寿命曲线。在750、800、850、900和950 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧10 h合成的样品循环20次后,其放电比容量依次为105.1、130.5、141.0、166.2和97.5 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,分别为首次放电容量的75.9%、80.2%、90.1%、96.1%和88.3%。

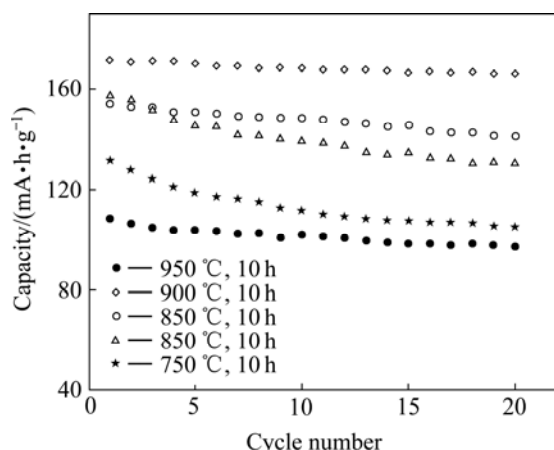


图4 不同温度焙烧10 h合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的0.2C倍率循环寿命曲线

Fig.4 Discharge capacities as function of cycle number of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ (2.8–4.5 V) synthesized at different temperatures at 0.2C

根据以上结果讨论,900 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧10 h合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 具有较好的层状的结构与电化学性能。

2.2 反应时间对材料相结构与电化学性能的影响

图5所示900 $^{\circ}\text{C}$ 不同焙烧时间合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的XRD谱。由图可知,焙烧8、10和15 h合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的XRD谱中存在(006)/(102)和(018)/(110)分裂峰,说明粉末样品具有较好的层状结构。900 $^{\circ}\text{C}$ 分别焙烧8、10和15 h合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的 I_{003}/I_{104} 值依次为1.55、1.25、1.20, R 因子依次为0.36、0.48、0.72。其中 I_{003}/I_{104} 值大于或等于1.20,表明3个 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 样品具有较好的层状结构、阳离子混合度小,这与存在(006)/(102)和(018)/(110)分裂双峰的事实一致,焙烧8和10 h合成的样品的 R 值较小,六角晶格有序性更好。

图6所示为900 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧不同时间合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的首次充放电容量曲线,首次循环后的交流阻抗图谱如图7所示,首次放电容量、放电效率和交流阻抗数据如表2所示。结果表明,对焙

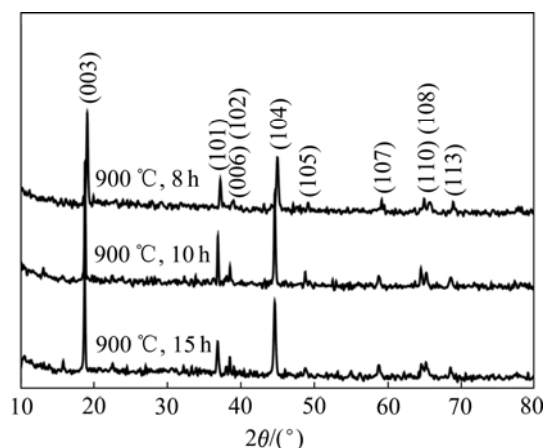


图5 900 $^{\circ}\text{C}$ 不同焙烧时间合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ synthesized at 900 $^{\circ}\text{C}$ for different times

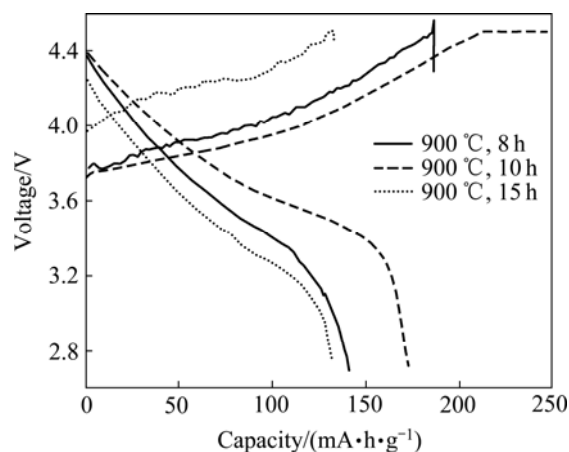


图6 900 $^{\circ}\text{C}$ 不同时间合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的0.1C倍率首次循环充放电曲线

Fig.6 Initial charge-discharge profiles of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ synthesized at 900 $^{\circ}\text{C}$ for different times (2.8–4.5 V) at 0.1C

烧8、10和15 h合成的3个 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 样品而言,900 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧10 h合成的样品具有较低的充电电压平台和较高的放电电压平台、较高的放电容量(172.9 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)和较低的交流阻抗(550 Ω)。而焙烧15 h合成的样品虽然放电效率高(99.6%),但放电容量较低(仅132.8 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)、并且交流阻抗值高达1300 Ω ,表明锂离子的固相扩散和电化学反应所需的活化能较高。

图8所示为900 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧不同时间合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的0.2C倍率循环寿命曲线。由图8可以看出,焙烧8、10和15 h合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 以0.2C倍率循环20次后的放电比容量依次为120.5、

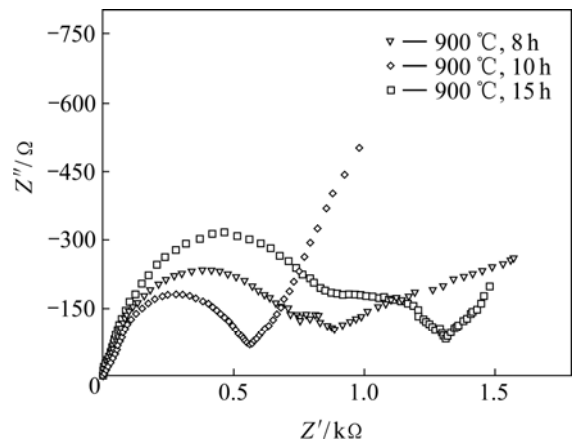


图 7 900 °C不同焙烧时间合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的首次循环后的交流阻抗谱

Fig.7 Impedance patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ synthesized at 900 °C for different times

表 2 900 °C不同焙烧时间合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的首次循环放电容量与交流阻抗(0.1C)

Table 2 Initial discharge capacity and impedance of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ synthesized at 900 °C for different times

Time/h	First discharge capacity/(mA·h·g ⁻¹)	First discharge efficiency/%	First cycle impedance/Ω
8	140.6	75	900
10	172.9	80	550
15	132.8	99.6	1 300

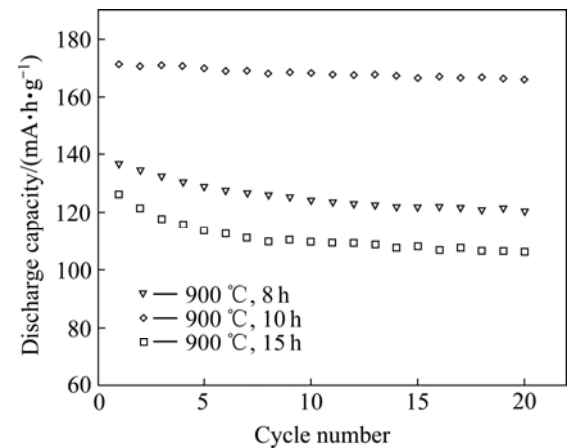


图 8 900 °C不同焙烧时间合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 材料 0.2C倍率循环寿命曲线

Fig.8 Discharge capacities as function of cycle number of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ synthesized at 900°C for different times (2.8–4.5 V) at 0.2C

166.2 和 106.5 mA·h/g,分别为首次放电容量的 85.7%、96.1%和 80.2%，说明 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的循环性能开始随着焙烧时间的增加而升高，但焙烧时间达到 15 h 以上后样品的循环性能开始下降。

根据以上结果讨论可知，在 900 °C焙烧 10 h 制备的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 具有较好的综合电化学性能和良好的层状结构，阳离子混合度小。

图 9 所示为 900 °C焙烧 10 h 后合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的SEM形貌。由图可以看出，合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 粉末样品的平均粒径约为 4.5 μm，由小晶粒附着而成的多晶体，并存在小晶粒的团聚现象。



图 9 900 °C焙烧 10 h合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的SEM形貌

Fig.9 SEM image of $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ synthesized at 900 °C for 10 h

3 结论

1) 900 °C焙烧 10 h合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 的 I_{003}/I_{104} 比值为 1.25， R 值为 0.48，首次放电容量为 172.9 mA·h/g(2.8~4.5 V, 0.1C倍率)，首次充放电容量效率为 80%，首次循环后的交流阻抗值为 550 Ω，0.2C倍率循环 20 次后，放电容量为 166.2 mA·h/g(为首次放电容量的 96.1%)。

2) 900 °C焙烧 10 h合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 粉末具有较好的综合电化学性能和良好的层状结构、阳离子混合度小，六角晶格有序性高。由其SEM形貌可以看出，合成的 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 粉末是由小晶粒结合而成的多晶，平均粒径为约 4.5 μm。

REFERENCES

[1] MOLEND A J, WILK P, MARZEC J. Structural, electrical and electrochemical properties of LiNiO_2 [J]. Solid State Ionic,

- 2002, 146(1/2): 73–79.
- [2] LEE K K, YOON W S, KIM K B, LEE K Y, HONG S T. Thermal behavior and the decomposition mechanism of electrochemically delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ [J]. *J Power Sources*, 2001, 97/98: 321–325.
- [3] CHUNG K Y, KIM K B. Investigations into capacity fading as a result of a Jahn-Teller distortion in 4 V LiMn_2O_4 thin film electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 4(20)9: 3327–3337.
- [4] TU J, ZHAO X B, XIE J, CAO G S, ZHUNAG D G, ZHU T J, TU J P. Enhanced low voltage cycling stability of LiMn_2O_4 cathode by ZnO coating for lithium ion batteries[J]. *J Alloys and Compounds*, 2007, 432: 313–317.
- [5] KIM H S, CHO B W, CHO W L. Cycling performance of LiFePO_4 cathode material for lithium secondary batteries[J]. *J Power Sources*, 2004, 132(1/2): 235–239.
- [6] MELIGRANA G, GERBALDI C, TUEL A, BODOARDO S, PENAZZI N. Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO_4 powders as cathode for Li-ion cells[J]. *J Power Sources*, 2006, 160(1): 516–522.
- [7] LIU H, LI C, ZHANG H P, FU L J, WU Y P, WU H Q. Kinetic study on LiFePO_4/C nanocomposites synthesized by solid state technique[J]. *J Power Sources*, 2006, 159(1): 717–720.
- [8] CHO D, PRASHANT I, KUMTA N. Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2007, 163(2): 1064–1069.
- [9] LIU Z L, YU A S, LEE J Y. Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 1999, 81/82: 416–419.
- [10] ZHANG Y, CAO H, ZHANG J, XIA B J. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material by a carbonate co-precipitation method and its electrochemical characterization[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(37/38): 3303–3307.
- [11] MYUN S T, LEE M H, KOMABA S C, KUMAGAI N, SUN Y K. Hydrothermal synthesis of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as positive electrode material for lithium secondary battery[J]. *Eelectrochimica Acta*, 2005, 50(24): 4800–4806.
- [12] YU X Y, HU G M, PENG Z D, XIAO, LIU Y X. Synthesis and electrochemical characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries[J]. *Trans nonferrous Met Soc China*, 2005, 15(6): 1425–1428.
- [13] CHO A H, SHIOSAKI Y, NOGUCHI H. Preparation and characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as cathode material by an oxalate co-precipitation method[J]. *J Power Sources*, 2006, 159(2): 1322–1327.
- [14] NAOAKI Y, TSUTOMU O. Electrochemical behaviors of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ in lithium batteries at elevated temperature[J]. *J Power Sources*, 2005, 146(1/2): 636–639.
- [15] LEE M H, KANG Y J, MYUNG S T, SUN Y K. Synthetic optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via co-precipitation[J]. *Eelectrochimica Acta*, 2004, 50(4): 939–948.
- [16] LUO Xu-fang, WANG Xian-you, LIAO Li, WANG Xi-min, GAMBOA S, SEBASTIAN P J. Effects of synthesis conditions on the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material via the hydroxide co-precipitation method LIB SCITECH[J]. *J Power Sources*, 2006, 161(1): 601–605.
- [17] 刘智敏, 胡国荣, 方正升, 张新龙, 刘业翔. 超声喷雾热分解制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 及表征[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(4): 637–641.
- LIU Zhi-min, HU Guo-rong, FANG Zheng-sheng, ZHANG Xin-long, LIU Ye-xiang. Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium batteries by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(4): 637–641.
- [18] HE Yu-shi, PEI Li, LIAO Xiao-zhen, MA Zi-feng. Synthesis of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ cathode material from oxalate precursors for lithium ion battery[J]. *J Fluorine Chemistry*, 2007, 128(1): 139–143.
- [19] LIAO Li, WANG Xiang-you, LUO Xu-fang, WANG Xi-ming, GAMBOA S, SEBASTIAN P J. Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.293}\text{Al}_{0.04}]\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ cathode materials prepared by the sol-gel method[J]. *J Power Sources*, 2006, 160(1): 657–661.
- [20] LIU Dao-tan, WANG Zhao-xiang, CHEN Li-quan. Comparison of structure and electrochemistry of Al- and Fe-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(20): 4199–4203.
- [21] KIM Y, KIM H S, MARGIN S W. Synthesis and electrochemical characteristics of Al_2O_3 -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2006(52): 1316–1322.
- [22] SHIN H S, SHIN D, SUN Y K. Improvement of electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{(0.4-x)}\text{Mg}_x]\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ cathode materials at high voltage region[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52: 1477–1482.
- [23] 王希敏, 王先友, 易四勇, 曹俊琪. 层状锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的制备及性能工巧匠[J]. *过程工程学报*, 2007, 7(4): 817–821.
- WANG Xi-min, WANG Xian-you, YI Si-yong, CAO Jun-qi. Synthesis and characteristics of layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium rechargeable batteries[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2007, 7(4): 817–821.
- [24] LI De-cheng, TAKAHISA M, ZHANG Lian-qi, MASAKI Y, HIDEYUKI N. Effect of synthesis method on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. *J Power Sources*, 2004, 132(1): 150–155.

(编辑 龙怀中)