

文章编号: 1004-0609(2006)12-2109-06

球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成及其电化学性能^①

朱勇军, 李新海, 王志兴, 杨 志, 胡启阳, 郭华军, 彭文杰

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以化学共沉淀法制备的球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 为前驱体合成了球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 研究 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 合成工艺对产物形貌的影响。结果表明: 直接以前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 与 Li_2CO_3 反应合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的一次颗粒较大, 以前驱体分解后的氧化物与 Li_2CO_3 反应合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的一次颗粒相对细小; 合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 均为具有层状结构的纯相物质; 球形正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 充放电过程中存在一个材料活化的过程, 在前 10 周期充放电时, 电池容量处于增加的状态; 在 2.7~4.3 V 的电压范围内 1 C 倍率下电池的放电比容量达到 149 mA·h/g, 0.2 C 倍率下为 158 mA·h/g, 经 50 次循环后容量无衰减。

关键词: 锂离子电池; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 正极材料; 球形

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

Synthesis and electrochemical performance of spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

ZHU Yong-jun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, YANG Zhi, HU Qi-yang,

GUO Hua-jun, PENG Wen-jie

(School of Metallurgical Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders were synthesized from the coprecipitated carbonate precursor, $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$. The effect of synthesis conditions on the morphology of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ materials was studied. The results show that $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized directly from $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ and Li_2CO_3 has big primary particle size, while $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized from the oxide $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ and Li_2CO_3 is relatively small. All $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ particles are pure phase with layered structure. The spherical cathode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ has an activation process and the capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ increases during the preliminary 10 cycles. The spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ delivers 149 and 158 mA·h/g at the rate of 1 C and 0.2 C and voltage range of 2.7~4.3 V. The material also shows excellent cycling performance that the capacity does not fade after 50 cycles at the rate of 0.2 C.

Key words: Li-ion battery; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; cathode material; spherical

Ohzuku 等^[1]研究发现, 具有单一的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状岩结构的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 无论是电化学容量、循环稳定性与热稳定性均优于 LiCoO_2 、 LiNiO_2 与 Li_2MnO_3 ^[1], 是最有可能代替 LiCoO_2 的廉价替代品^[1~4]。Kim 等^[5]用固相法合成了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 首次充放电在 2.0~4.7 V 范围内放

电容量达 160 mA·h/g, 但其循环性能差, 同时他们指出首次放电效率低是由于在放电过程中, Ni^{4+} 没有完全还原成为 Ni^{3+} 。Tong 等^[6]用 Li_2CO_3 、 NiO 、 CoO 和 Mn_2O_3 在 850 °C 下恒温 4 h 得到的

① 收稿日期: 2006-04-04; 修订日期: 2006-07-04

通讯作者: 李新海, 教授; 电话: 0731-8836633; Email: csuzyj@163.com

$\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 的容量达到 $157 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 表现出良好的循环性能。Kageyama 等^[7] 用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiF 、 $x\text{MnOOH}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 CoO 制备出 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$, 研究表明当 $x = 0.08$ 时材料的循环性能最好。研究表明在 Li^+ 脱/嵌过程中, 材料 $\text{Li}_{1-x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 的结构变化与 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 相比要小得多^[8]。

通常制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的方法是将 LiOH 或 Li_2CO_3 与 Co_3O_4 、 NiO_2 和 MnO_2 混合均匀后通过高温固相反应烧结而成^[9, 10]。这类方法的缺点如下^[11-13]。

1) 粉体原料需要长时间的研磨混合, 且混合均匀程度有限。

2) 高温固相反应中由于配料混合的不均匀性直接影响到正极材料中镍钴锰分布。因此产品在组成、结构、粒度分布等方面存在较大差别, 材料电化学性能重现性不好。

Ohzuku 等^[14] 用镍钴锰氢氧化物与氢氧化锂混合均匀压成片后在空气气氛中 1000°C 下恒温 10 h 合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 在 $2.5 \sim 4.6 \text{ V}$ 、以 0.125 C 倍率电流放电, 能达到 $225 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。Lee 等^[4] 将 NiSO_4 、 CoSO_4 和 MnSO_4 配成镍、钴、锰阳离子浓度相同的水溶液, 与等浓度的 NaOH 水溶液通过共沉淀法制备出球状的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 其振实密度高达 2.39 g/cm^3 , 与商品化钴酸锂的振实密度接近^[4]。为了使镍、钴、锰在原子水平上混合, 同时基于球形正极材料流动性好, 振实密度较高适合加工具有高体积比容量的锂离子电池。相对非球形正极材料, 球形材料更易于进行表面包覆改性, 因为生长在球形基体上的包覆层分散更加均匀, 生长致密, 性能也相对更加稳定^[15-17]。因此, 本文作者采用共沉淀法制备球形前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$, 然后用固相法合成具有振实密度较高的球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 并对其结构和电化学性能进行了研究。

1 实验

1.1 球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的制备

将 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比为 $1:1:1$ 配成总浓度为 2 mol/L 的溶液, 与 2 mol/L 的 Na_2CO_3 按反应计量比加入到转速为 500 r/min 的反应釜中, 同时加入一定量的氨水, 在 50°C 下反应一定时间得到球型 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 。所得产物用去离子水洗涤 3 次, 在

80°C 下烘干, 得到 Ni 、 Co 、 Mn 混合金属的碳酸盐前驱体。

1.2 球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成

第一种合成工艺是将球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 在一定温度下氧化, 所得氧化物按 Li 与氧化物中总金属摩尔比为 $1:1$ 配入碳酸锂, 在 900°C 恒温 12 h, 随炉冷却得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 第二种合成工艺是直接将球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 按与第一种合成工艺相同的配比配入碳酸锂, 先在低温下恒温一段时间, 然后在 900°C 恒温 12 h, 随炉冷却得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

1.3 XRD 与 SEM 表征

对所得材料进行 XRD 结构表征, 仪器为 D/max-A 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学)。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV 扫描电镜观察样品的形貌。采用新帕泰克公司的激光粒度测定仪对材料的粒度进行表征。

1.4 实验电池组装及电化学性能测试

用制备的材料为正极活性物质, 乙炔黑为导电剂, 聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂, 按质量比为 $90:6:4$ 混合, 以 N -甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 制成浆料, 涂覆在集流体铝箔上, 在 140°C 干燥后制成正极膜; 以中间相碳微球(MCMB, 上海产)涂覆在集流体铜箔上, 140°C 干燥后制成负极; 用 $1.0 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (体积比 $1:1$) 作为电解液, Celgarg2300 为隔膜, 在干燥室中(相对湿度 $< 2\%$) 装配成 063048 方型电池。

用电池自动充放电仪(武汉蓝电)进行充放电及循环性能测试。充放电采用恒流/恒压方法进行, 电池的测试电压范围为 $2.7 \sim 4.3 \text{ V}$ 。以 0.2 C 倍率对电池进行循环性能测试。

2 结果与讨论

2.1 球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$

图 1 所示为制备的前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的 SEM 形貌。由图可以看出, 产物球形度较高, 颗粒大小在 $15 \mu\text{m}$ 左右, 粒度分布集中。颗粒表面生长致密, 测得其振实密度为 2.0 g/cm^3 , 用这种球形前驱体可以合成高振实密度锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

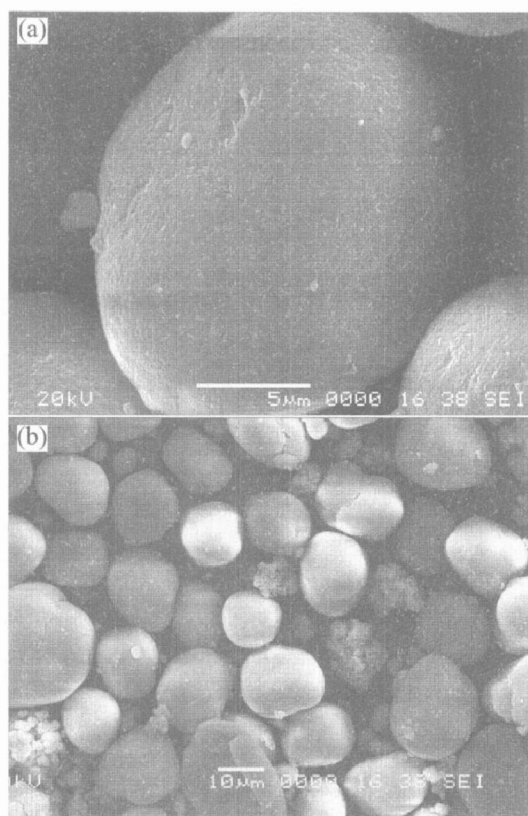


图 1 球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of spherical $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$

2.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 合成工艺对产物的影响

图 2 所示为不同合成条件下得到的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 XRD 谱。研究者根据实验数据提出了判断 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状化合物结构中过渡金属原子占位有序度的方法: XRD 图中衍射强度比 I_{003}/I_{104} 及 $(I_{006} + I_{102})/I_{101}$ 可以表征 Ni、Co、Mn 原子占位有序度。有研究者认为^[1, 18~20], 要使具有层状结构的电池材料有良好的电化学性能, 其 I_{003}/I_{104} 值应大于 1.2。 I_{003}/I_{104} 和 $(I_{006} + I_{102})/I_{101}$ 可以反映原子在 3a 和 3b 位占据的情况, I_{003}/I_{104} 比值越大, $(I_{006} + I_{102})/I_{101}$ 比值便越小, Ni、Co、Mn 在 Li 层 3b 位占据数越小。在符合化学计量比的理想 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中, Ni、Co、Mn 原子的占位与具有理想结构的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 是一致的, 所以 I_{003}/I_{104} 及 $(I_{006} + I_{102})/I_{101}$ 同样可以表征 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中过渡金属原子有序度。

由图 2 可知, 这 3 种物质的 I_{003}/I_{104} 都大于 1.2, (006) 和 (102) 的衍射峰分裂完全, $(I_{006} + I_{102})/I_{101}$ 较小, 表明合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有完整的层状结构。两种合成工艺、不同的预处理温度和方法, 都可以合成层状结构很好的纯相 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。与 LiNiO_2 相比, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

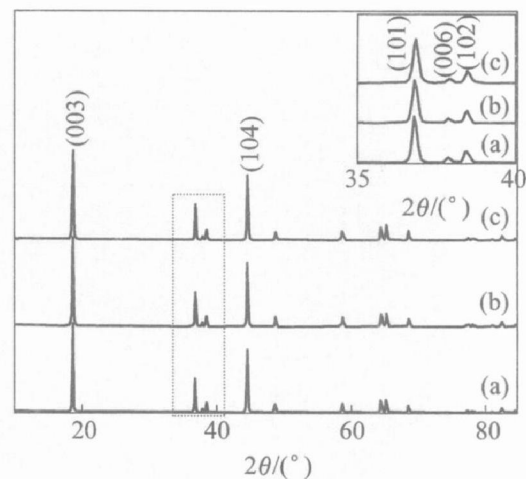


图 2 不同方法合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized in different ways
(a) — $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ compounds synthesized by mixture of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ heat-treated and Li_2CO_3 at 900 °C;
(b) — $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ compounds synthesized by mixture of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ and Li_2CO_3 at 900 °C, kept at 500 °C for 5 h before 900 °C;
(c) — $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ compounds synthesized by mixture of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ and Li_2CO_3 at 900 °C, kept at 600 °C for 5 h before 900 °C

$\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成条件较宽松, 主要原因是在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中的 Ni 为 +2 价, 另外 Co 的存在使 Ni 位的配位场增强, 导致 (Ni、Co、Mn) O_2 层中的 Ni^{3+} 的稳定性降低, 促使 Ni^{3+} 变成 Ni^{2+} , 提高了生成物中 Ni^{2+} 的含量; Mn 以 +4 价存在于晶格的过渡金属层中, 减少了 Ni 层上 Li 的含量, 从而抑制镍离子和锂离子的混排, 达到稳定层状结构的目的, 这有利于提高合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学活性^[2, 3, 12, 20]。

由图 3 所示的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 SEM 像可以看出, 3 种条件下均可以得到球型度较理想的产物, 观察高放大倍数下的 SEM 像可发现: 前驱体经过预处理合成的产物中的一次颗粒比直接用前驱体一步合成材料的小。这 3 种材料的振实密度达到 2.1 g/cm^3 , 接近钴酸锂的振实密度。

2.3 电化学性能

图 4 所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的充放电曲线。从图中可以看出, 1 C 倍率下, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 3.6 V 以上放电容量为总容量的 60%, 与文献[21]的报道相符。

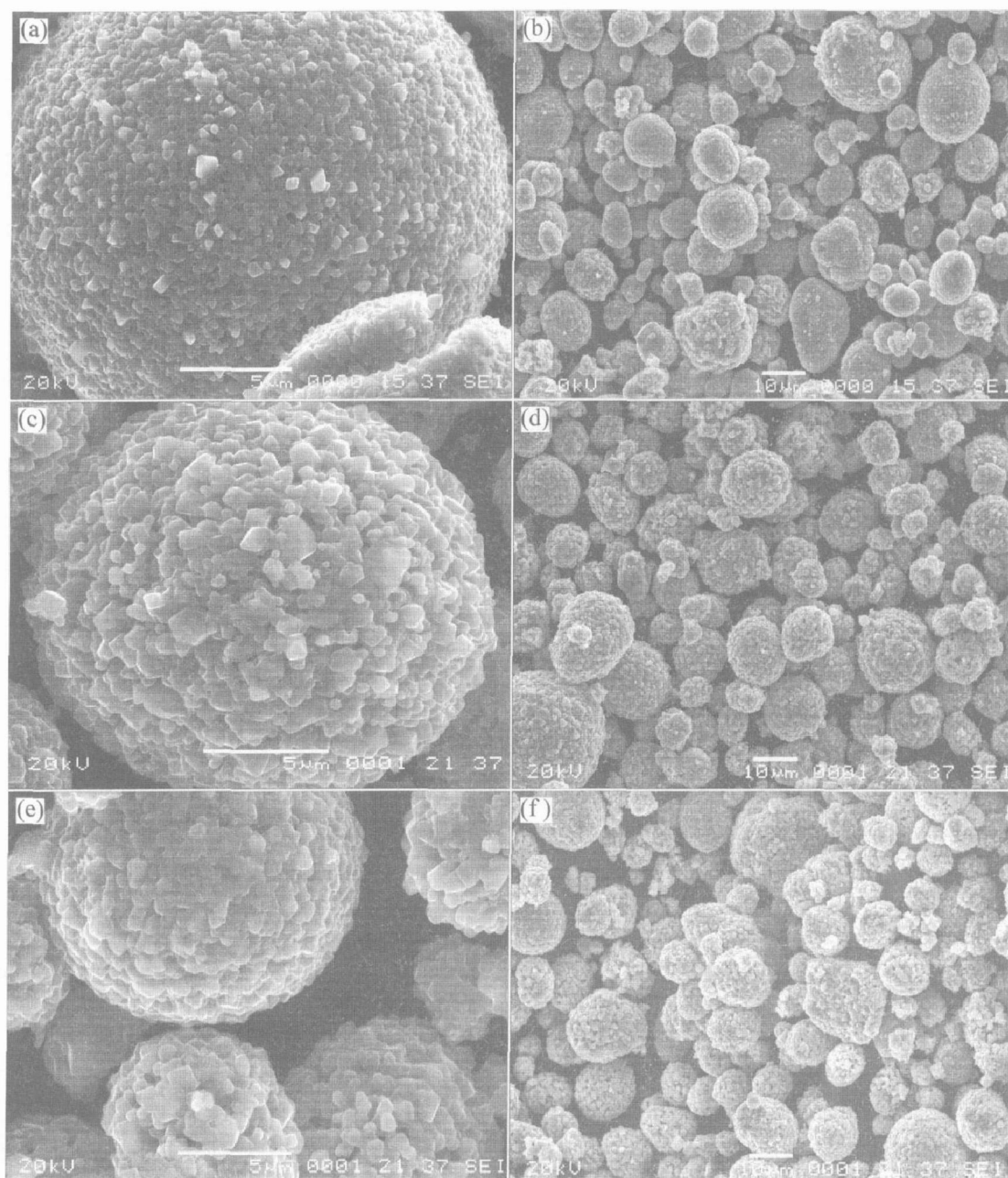


图 3 不同合成方法制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 SEM 像

Fig 3 SEM images of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized in different ways

- (a), (b) — $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ compounds synthesized by mixture of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ heat-treated and Li_2CO_3 at 900 °C;
 (c), (d) — $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ compounds synthesized by mixture of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ and Li_2CO_3 at 900 °C, kept at 500 °C for 5 h before 900 °C;
 (e), (f) — $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ compounds synthesized by mixture of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ and Li_2CO_3 at 900 °C, kept at 600 °C for 5 h before 900 °C

由图 4 可见, 在相同的合成温度下, 采用氧化物配入 Li_2CO_3 合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 1 C 倍率下的放电比容量比采用碳酸盐直接合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的要高; 样品 1 的放电比容量为 149 mA · h/g; 样品 2 为 141 mA · h/g; 样品 3 为 130 mA · h/g。造成这种现象的原因可能与

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料合成过程的气氛及 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的一次颗粒大小有关(图 3(a)、(c)和(e))。文献[3, 4, 9~10]报道 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中的 Ni 为 +2 价, Co 为 +3 价, Mn 为 +4 价, 所以合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 实际是金属氧化的过程。采用碳酸盐直接合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 时,

由于 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 和 Li_2CO_3 分解产生 CO_2 , 不利于金属离子的氧化, 导致材料活性下降; 同时样品 1 的一次颗粒最小, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与电解液接触最充分, 球形颗粒放电更加完全, 所以样品 1 的容量比样品 2 和样品 3 高; 从图 3(c)、(d)、(e) 和 (f) 可以看出, 样品 2 和样品 3 的球形颗粒大小及一次颗粒大小基本一致, 但图 3(e) 和 (f) 中的单晶更加圆滑, 表明第一次恒温对产物形貌和其电化学性能影响很大。样品 3 的单晶有部分融合的趋势, 球形内部的孔隙率明显小于样品 2 的孔隙率, 故样品 2 的放电容量比样品 3 的要大。

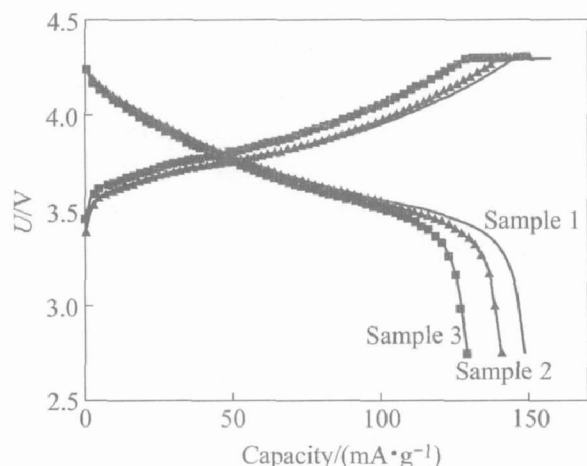


图 4 不同合成方法制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 1 C 倍率下的充放电曲线

Fig. 4 Charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by different methods at rate of 1 C

Sample 1— $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ compounds

synthesized by mixture of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$

heat-treated and Li_2CO_3 at 900 °C;

Sample 2— $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ compounds

synthesized by mixture of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ and

Li_2CO_3 at 900 °C, kept at 500 °C for 5 h before 900 °C;

Sample 3— $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ compounds

synthesized by mixture of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ and

Li_2CO_3 at 900 °C, kept at 600 °C for 5 h before 900 °C

图 5 所示为样品 1 在 0.2 C 倍率下充放电的循环曲线。从图中可以看出, 在 0.2 C 倍率下材料的放电比容量在前 10 周期一直处于攀升状态, 其后趋于稳定, 达到 $158 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 可见球形材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在循环初期存在一个活化的过程。50 次循环后容量保持不变, 表明合成的球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有优良的循环性能。

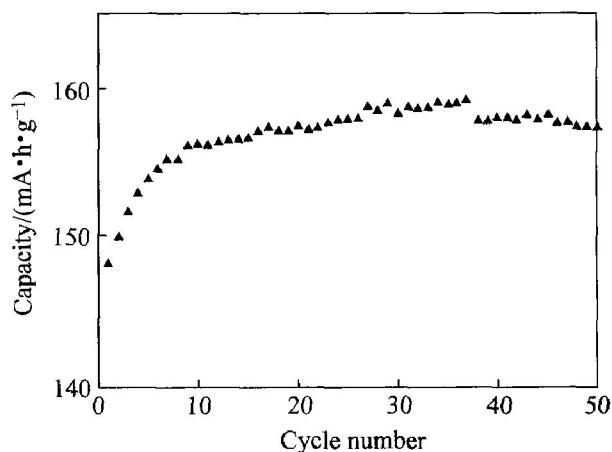


图 5 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

在 0.2 C 倍率下放电的循环性能曲线

Fig. 5 Cycle ability curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ at rate of 0.2 C

3 结论

1) 用共沉淀法制备了球形前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$, 以该前驱体合成了具有层状结构的纯相球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。

2) 球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有优良的电化学性能, 制作成 063048 型电池, 在 2.7~4.3 V 之间进行充放电测试, 在 1 C 倍率下放电, 球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的放电容量可达 $149 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$; 在 0.2 C 倍率下放电容量为 $158 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 循环 50 次后容量无衰减。

REFERENCES

- [1] Yabuuchi N, Ohzuku T. Electrochemical behaviors of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in lithium batteries at elevated temperatures[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146: 636-639.
- [2] Nukuda T, Inamasu T, Fujii A, et al. Development of a lithium ion battery using a new cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146: 611-616.
- [3] Cho T H, Park S M, Yoshio M, et al. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by carbonate co-precipitation method[J]. Journal of Power Sources, 2005, 142: 306-312.
- [4] Lee M H, Kang Y J, Myung S T, et al. Synthetic optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via co-precipitation[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50: 939-948.
- [5] Kim J M, Chung H T. Role of transition metals in

- layered $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}] \text{O}_2$ under electrochemical properties[J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(11): 1789 - 1796.
- [6] Tong Dong-gea, LAI Qiong-yu, WEI Nini. Synthesis of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium ion battery by water-in-oil emulsion method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 94: 423 - 428.
- [7] Kageyama M, Li D C, Kobayakawa K, et al. Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ prepared by solid state reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 1(157): 494 - 500.
- [8] 唐爱东, 黄可龙. 层状锰酸锂衍生物的阳离子价态与锂电池的电化学性能研究[J]. *化学学报*, 2005, 13(63): 1210 - 1214.
- TANG A-dong, HUANG Ke-long. Cationic ion value state of layered lithium manganate derivative and electrochemical properties of lithium battery [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 13(63): 1210 - 1214.
- [9] 刘永欣, 马晓华, 邱玮丽, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的研究进展[J]. *电池*, 2005, 35(5): 398 - 400.
- LIU Yong-xin, MA Xiao-hua, QIU Wei-li, et al. Research progress in cathode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Li-ion battery[J]. *Battery Bimonthly*, 2005, 35(5): 398 - 400.
- [10] 谭显艳, 胡国荣, 高旭光, 等. 正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的研究进展[J]. *电池*, 2005, 35(4): 315 - 316.
- TAN Xian-yan, HU Guo-rong, GAO Xu-guang, et al. Research progress in $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material[J]. *Battery Bimonthly*, 2005, 35(4): 315 - 316.
- [11] 吴宇平, 万春荣, 姜长印, 等. 锂离子二次电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 20.
- WU Yu-ping, WAN Chun-rong, JIANG Chang-yin, et al. *Li-ion Secondary Battery*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 20.
- [12] 韩景立, 刘庆国. 锂镍钴复合氧化物锂离子电池正极材料的研究[J]. *电化学*, 2000, 6(4): 469 - 471.
- HAN Jing-li, LIU Qing-guo. Investigation of a complex lithium cobalt nickel oxide as lithium ion battery cathode materials prepared by a new citrate sol-gel method[J]. *Electrochemistry*, 2000, 6(4): 469 - 471.
- [13] 应皆荣, 姜长印, 万春荣. 溶胶凝胶法制备 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 正极材料的研究进展[J]. *化学世界*, 2001, 3: 157 - 160.
- YING Jie-rong, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong. Progress in research on synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ cathode materials via sol-gel methods [J]. *Chemistry World*, 2001, 3: 157 - 160.
- [14] Yabuuchi N, Ohzuku T. Electrochemical behaviors of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in lithium batteries at elevated temperatures[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146: 636 - 639.
- [15] HE Xiang-ming, LI Jian-jun, CAI Yan, et al. Preparation of spherical spinel LiMn_2O_4 cathode material for Li-ion batteries [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 95: 105 - 108.
- [16] 应皆荣, 高 剑, 姜长印, 等. 控制结晶法制备球形锂离子电池正极材料的研究进展[J]. *无机材料学报*. 2006, 2(21): 291 - 298.
- YING Jie-rong, GAO Jian, JIANG Chang-yin, et al. Research and development of preparing cathode spherical materials for lithium ion batteries by controlled crystallization method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 2(21): 291 - 298.
- [17] 何向明, 蒲薇华, 蔡 砚. 基于控制结晶法制备的锂离子电池正极材料球形锰酸锂[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 9(15): 1390 - 1395.
- HE Xiang-ming, PU Wei-hua, CAI Yan, et al. Preparation of spherical LiMn_2O_4 for Li-ion batteries based on controlled crystallization[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 9(15): 1390 - 1395.
- [18] 彭文杰, 李新海, 王云燕, 等. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的制备及其电化学性能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2004, 35(3): 390 - 394.
- PENG Wen-jie, LI Xin-hai, WANG Yun-yan, et al. Preparation and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2004, 35(3): 390 - 394.
- [19] Luo X F, Wang X Y, Li L, et al. Synthesis and characterization of high tap-density layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material via hydroxide co-precipitation[J]. *Journal of Power Sources*, 2006(158): 654 - 658.
- [20] 万新华, 余仲宝, 王 静, 等. $\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}]\text{O}_2$ 的制备及性能研究[J]. *电池*, 2004, 34(2): 84 - 86.
- WAN Xin-hua, YU Zhong-bao, WANG Jing, et al. Synthesis and performance of $\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}]\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Battery Bimonthly*, 2004, 34(2): 84 - 86.
- [21] Kim G H, Myung S T, Kim H S, et al. Synthesis of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{(1/3-z)}\text{Co}_{(1/3-z)}\text{Mn}_{(1/3-z)}\text{Mg}_z]\text{O}_2$ as positive electrode material for lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 12(51): 2447 - 2453.