

高容量正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的合成及电化学性能

杜 柯, 黄 霞, 胡国荣, 彭忠东

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 Mn_3O_4 为原料, 采用固相法合成锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对所得样品的结构和形貌进行表征, 并测试了该材料的倍率性能和高温性能。结果表明: 900 °C 下烧结 10 h 后可获得晶粒细小均匀的层状 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料, 并具有良好的电化学性能, 放电容量最高可达 235.9 mA·h/g; 在 50 °C 下测试时该材料的放电容量高达 284.4 mA·h/g, 并表现出良好的循环性能, 其倍率性能和低温性能还有待进一步改善。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 固相法; 电化学性能

中图分类号: TM 912.9

文献标志码: A

Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ as high capacity cathode material

DU Ke, HUANG Xia, HU Guo-rong, PENG Zhong-dong

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ was synthesized by solid state method using $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and Mn_3O_4 as starting materials. The structure and morphologies of products were characterized by XRD and SEM. The electrochemical performances were also investigated at different rates and temperatures. It is found that the sandwich $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ material obtained at 900 °C for 10 h exhibits uniform and fine particle sizes, indicating high electrochemical capacity and good cycling stability. The maximum discharge capacity is 235.9 mA·h/g. The discharge capacity can reach as high as 284.4 mA·h/g at 50 °C, and an excellent cyclability is also obtained, while the performance deteriorated at low temperature and the rate capability needs to be improved.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; solid state method; electrochemical performance

锂离子电池在现代社会的应用越来越广泛和重要。在锂离子电池产品组成成分中, 正极材料占据最重要的地位, 正极材料的好坏直接决定锂离子电池产品的性能指标。目前, 锂离子电池正极材料主要包括层状结构 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、尖晶石型结构 LiMn_2O_4 ^[1]、橄榄石型结构 LiFePO_4 ^[2] 以及 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ^[3] 等含锂复合氧化物。这些正极材料比容量一般在 200 mA·h/g 以下, 相对于稳定在 350 mA·h/g 以上时碳负极^[4]来说, 已成为进一步提高锂离子

电池能量密度的瓶颈, 有待开发更高容量的新型正极材料。

锰基固溶体正极材料可用通式 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}-\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\cdot(1-x)\text{LiMO}_2$ 来表达, 其中 M 为过渡金属, $0\leq x\leq 1$, 其结构类似于 LiCoO_2 , 当首次充电电压超出常规锂离子电池上限电压时, 这种锰基固溶体材料会在 4.5 V 左右出现一个充电平台, 从而产生超出按层状材料中过渡金属元素氧化还原计算获得的容量, 可达 200 mA·h/g 以上^[5-6]。而且由于材料中使用了大

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50604018); 中南大学中央高校基本科研资助项目(2010QZZD0101)

收稿日期: 2011-05-21; 修订日期: 2011-09-26

通信作者: 杜 柯, 副教授; 电话: 0731-88830474; E-mail: duke22@csu.edu.cn

量的 Mn 元素, 与 LiCoO_2 和三元材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 相比, 不仅价格低, 而且安全性好、对环境友好。因此, $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料被众多专家学者视为下一代锂离子电池正极材料的理想之选^[7-8]。

其中, $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) 系列锂离子电池复合正极材料不仅使用了大量的 Mn 元素, 而且完全不含 Co 元素, 因此价格得到进一步降低, 而且安全性好、对环境友好, 具有很好的发展前景^[9]。KIM 等^[10]将合成的 $0.3\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.7\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 材料在 2.5~4.6 V 电压范围充放电, 首次放电容量达到 260 mA·h/g, 当电压调整为 1.45~4.6 V 时首次放电容量高达 320 mA·h/g。LU 等^[11]合成的 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ ($x=1/6$) 材料在 10 mA/g、3.0~4.8 V 充放电时, 表现出良好的电化学性能, 20 次循环后放电容量达到 225 mA·h/g, 容量保持率高达 98%。LEE 等^[12]合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料在 2.0~4.6 V 充放电时首次放电容量高达 270 mA·h/g。但是, 以上报道中的材料都采取共沉淀法合成, 流程较长, 条件不易控制, 且易产生废液而污染环境。在此, 本文作者则通过改进固相法制备锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$, 研究焙烧条件及测试温度对该材料电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品合成

以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (雅安华汇锂业科技有限公司生产, 电池级) 为锂源、过渡金属原料采用金属 Ni、Mn 的氧化物: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (长沙矿冶研究院生产, 电池级)、 Mn_3O_4 (长沙金瑞新材料科技股份有限公司生产, 工业级), 按一定比例混合, 在球磨机中机械活化 4 h, 之后将经过机械活化后的混合前驱体置于 60℃ 烘箱中烘干后碾碎过筛, 再放入马弗炉中以 2℃/min 的升温速度在温度为 800~950℃ 条件下煅烧 4~24 h, 自然冷却至室温, 取出磨细后即得到 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 正极材料。

1.2 材料表征

采用日本 Rigaku 公司生产 Miniflex 型的 X 线自动衍射仪对产物的结构进行测试, 实验条件如下: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射; 管电压 40 kV; 管电流 250 mA; 扫描速度 10 (°)/min; 2θ 10°~80°; 步长 0.02°。

采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描

电子显微镜对产物的颗粒大小和表面形貌进行观察。

1.3 材料电化学性能测试

将样品与乙炔黑、PVDF 黏结剂按质量比 8:1:1 均匀混合, 再加入适量有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)继续研磨至黑色糊状物质。将糊状物均匀涂在铝箔上, 再置于 60℃ 的烘箱中 1~2 h, 之后置于 120℃ 烘箱中真空干燥 24 h, 然后轧制成正极片。以金属锂为对负极, Celgard 2400 多孔聚乙烯膜为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 的 EC、DMC 和 EMC (体积比 1:1:1) 的混合溶液作为电解液, 在水和氧含量均低于 1×10^{-6} 的充满氩气的手套箱 (上海米开罗那机电技术有限公司生产, Universal 2440/750) 中组装成扣式实验电池, 用电池测试系统 (武汉市金诺电子有限公司生产, LAND CT2001A) 对扣式电池进行恒电流循环充放电测试, 电压范围为 2.0~4.8 V, 电池在不同温度下的充放电性能实验于恒温箱 (重庆颢源环境试验设备有限公司生产, DW7005P) 中进行。

2 结果与讨论

2.1 合成温度对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料性能的影响

图 1 所示为分别在 800、850、900 和 950℃ 下反应 10 h 合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 该正极材料的 XRD 谱可以归属为空间群为 $R\bar{3}m$ 型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构。其中, 在 $2\theta=20^\circ\sim 28^\circ$ 范围内的衍射峰是由过渡离子层 Li^+ 和

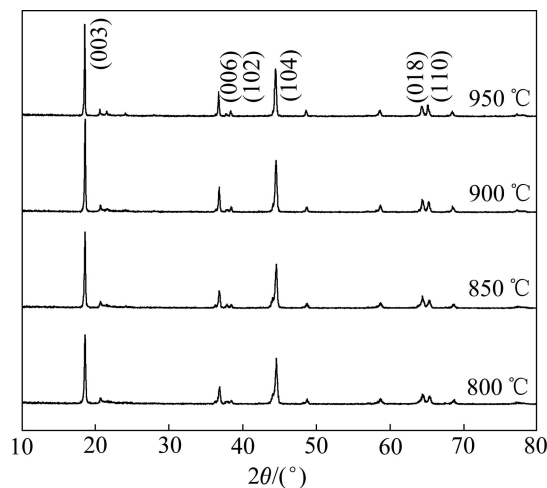


图 1 不同温度下反应 10 h 合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures for 10 h

Mn^{4+} 的超晶格排列引起的。800 °C 时合成的样品已具有纯相 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的层状结构, 但衍射峰强度稍弱。随着合成温度升高, 产物的结晶度加强。900 °C 时合成样品的(006)和(102), (018)和(110)两组峰的分裂明显, 表明在此条件下合成的材料具有良好的层状结构。

由 XRD 图所给信息计算出样品的晶胞参数(a 和 c)、 c/a 值以及 I_{003}/I_{104} 强度比, 各样品的具体数据见表 1。从表 1 可以看出, 在各温度条件下合成的样品的晶胞参数 c/a 值均大于理想的立方密堆积结构的 c/a 值(4.899), 这表明各样品均具有较为完整的层状结构。 I_{003}/I_{104} 值可以用来衡量材料中的阳离子混排程度^[13], 其值越大, 阳离子混排程度越低, 一般认为, 其值大于 1.2 时, 形成的层状结构较好。而表 1 中各样品的 I_{003}/I_{104} 值均大于 1.5, 并随着合成温度的升高而逐渐增大, 这表明阳离子混排程度随着温度的升高而降低, 形成的层状结构理想。

图 2 所示为不同温度下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的 SEM 像。从图 2 可以看出, 800 和 850 °C 下合成的样品颗粒较小, 且有较明显的团聚现象; 900 °C 得到的样品结晶完整, 形貌规则, 颗粒相对较

表 1 不同温度下反应 10 h 合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的晶胞参数和强度比值

Table 1 Lattice parameters, c/a ratio and I_{003}/I_{104} intensity ratio of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures for 10 h

Temperature/°C	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	I_{003}/I_{104}
800	2.849 6	14.232	4.994 4	1.513
850	2.857 2	14.251	4.987 9	1.739
900	2.859 9	14.274	4.991 3	1.793
950	2.865 6	14.284	4.984 9	1.943

小, 分布较为均匀; 950 °C 得到的样品颗粒粒度明显增大, 进一步说明温度的升高在较大程度上促进了晶粒的生长, 形成了较大的颗粒。一般认为, 大粒径的颗粒材料会导致锂离子在固相中扩散距离的增加, 颗粒中心的部分活性物质难以脱嵌锂, 容量下降。

图 3 所示为不同温度下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品首次充放电曲线。从图 3 可以看出, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料在首次充电时出现了两个主要充电区域: 3.8~4.5 V 的 S 型区域和 4.5 V 以上的

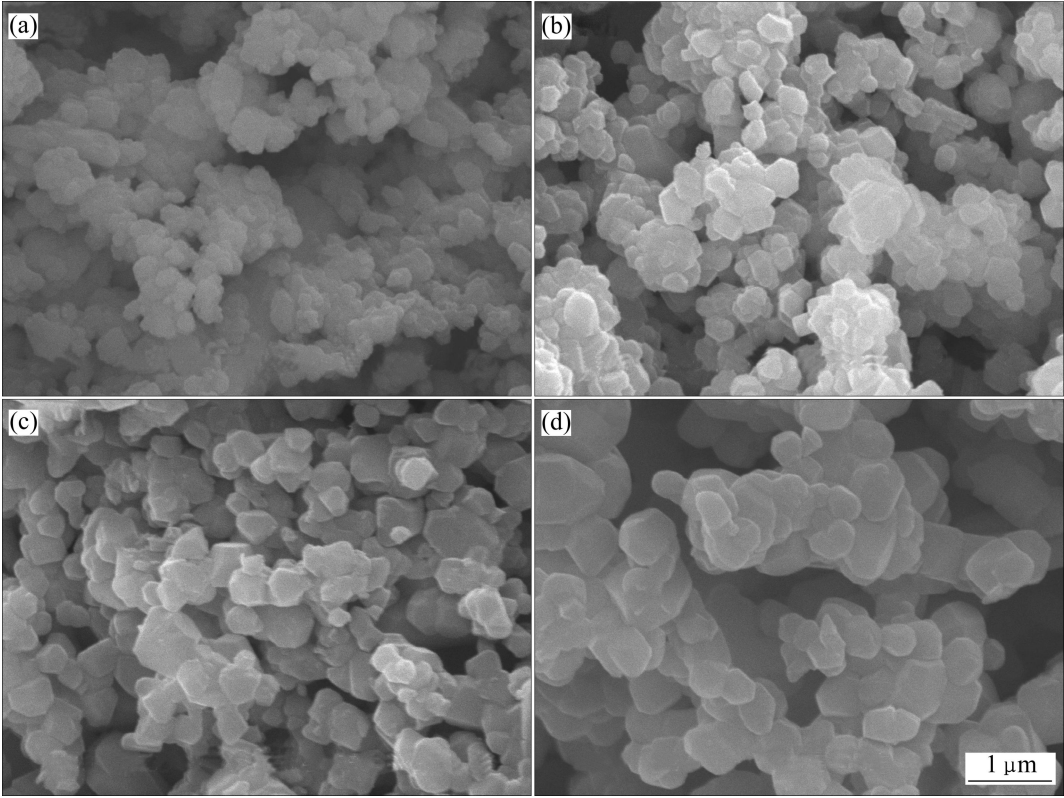


图 2 不同温度下反应 10 h 合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的 SEM 像
Fig. 2 SEM images of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures for 10 h: (a) 800 °C; (b) 850 °C; (c) 900 °C; (d) 950 °C

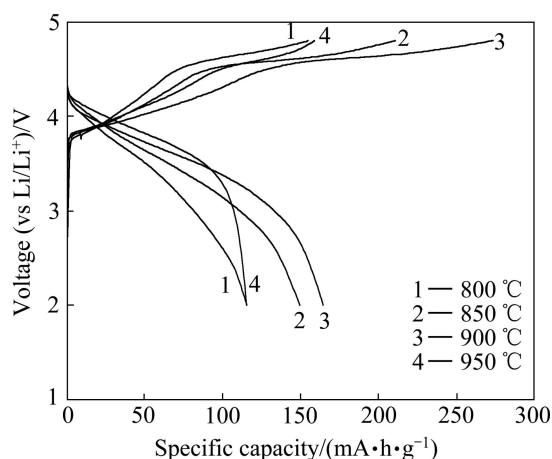


图3 不同温度下反应 10 h 合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的首次充放电曲线

Fig. 3 First charge-discharge curves of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures for 10 h

L 型区域, S 型区域对应二元材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 中的 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{4+} [14], 而 L 型区域对应 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料中 Li_2MnO_3 组分被激活, Li_2O 脱出, 导致首次充电时在 4.5 V 左右出现平台[15-16], 经首次充放电后该充电平台消失。800 °C 样品的首次放电比容量为 115.6 mA·h/g, 850 °C 样品为 149.4 mA·h/g, 900 °C 样品为 164.4 mA·h/g。可见, 随着温度的升高, 产物的晶体更加完整。但 950 °C 样品的首次放电比容量则下降至 115.4 mA·h/g, 下降幅度较大, 这可能是由于颗粒粒径增大而导致的容量下降。

图 4 所示为不同温度下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的充放电循环曲线。从图 4 可以看出, 不同温度下制备的样品均出现了明显的随着循环的进行容量上升的现象, 其中 900 °C 下反应合成的样品首次放电比容量为 164.4 mA·h/g, 循环 16 次后, 最高达到 235.1 mA·h/g, 较首次比容量有大幅度提升。这一现象在 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 类材料中较为普遍。KANG 等[17]采用溶胶-凝胶法合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 在 2.0~4.6 V 电压范围内充放电时, 首次放电比容量为 155 mA·h/g, 循环 10 次后达到 205 mA·h/g, 之后循环稳定; 任岩等[18]采用低热固相法在 700 °C 合成了 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$) 正极材料, $x=0.3, 0.5$ 时, 材料在循环中比容量逐渐增大, 后续循环稳定性较好。对于这一现象可能的解释如下: 在放电循环中材料的堆垛层错逐渐移出, 阳离子进行重排, 因此容量上升可能与材料固溶程度随循环增加、结构尤其是过渡金属离子的排列

逐渐有序化相关。从 800 到 900 °C, 材料性能提高, 这主要是由于升高合成温度有助于提高材料的晶化程度及完善其层状结构, 从而提高其电化学性能, 但当合成温度升高至 950 °C 时, 该样品的容量及循环性能反而降低, 这可能是由于一方面过高的温度造成晶体颗粒的长大, 不利于材料内部的活性物质的充分利用, 而另一方面, 高温会造成微量 Li 挥发而形成了部分 Li 缺位, 增大了 Ni^{2+} 在空间群中 Li^+ 位置的占有率, 而 Li^+ 位上的 Ni^{2+} 是造成含镍氧化物循环性能衰减的主要原因之一, Li^+ 位上的 Ni^{2+} 在脱锂后期将被氧化成离子半径更小的 Ni^{4+} , 容易造成该离子附近结构塌陷, 在随后的嵌锂过程中锂将难以嵌入已塌陷的位置, 从而造成嵌锂量和容量减小[19]。

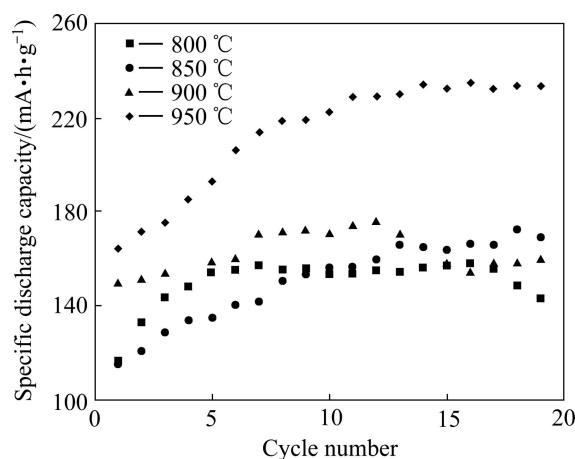


图4 不同温度下反应 10 h 合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的放电循环性能曲线

Fig. 4 Cycle performance curves of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures for 10 h

2.2 反应时间对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料性能的影响

图 5 所示为 900 °C 时 4、10、16 和 24 h 下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的 XRD 谱。从图 5 可以看出, 在 900 °C 下反应 4 h 就已经可以得到结晶完整的单一相, 但衍射峰强度稍弱。当反应时间延长至 10 h 时, 产物的结晶度增大, 样品(006)和(102), (018)和(110)两组峰的分裂明显, 表明在此条件下合成的材料具有良好的层状结构。

由 XRD 图所给信息计算出样品的晶胞参数(a 和 c)、 c/a 值以及 I_{003}/I_{104} 强度比, 各样品的具体数据见表 2。从表 2 可以看出, 在各反应时间合成的样品的晶胞参数 c/a 值均大于理想的立方密堆积结构的 c/a 值 (4.899), 这表明各样品均已具有较为完整的层状结构。各样品的 I_{003}/I_{104} 值均大于 1.5, 表明 Li 离子和过渡金属阳离子的混排程度很低[20], 形成的层状结构很好。

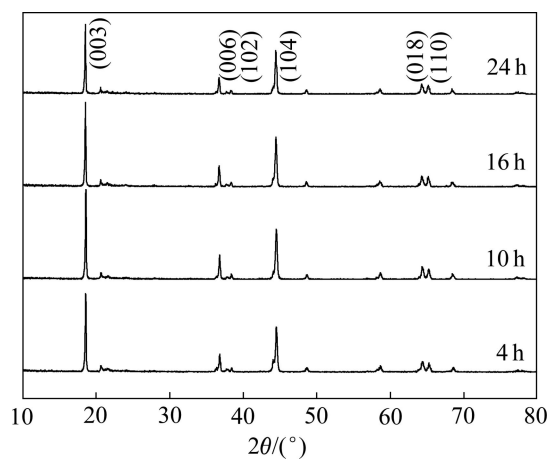


图 5 900 °C 时不同时间下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at 900 °C for different reaction times

图 6 所示为 900 °C 时不同反应时间下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的 SEM 像。从图 6 可以看出, 反应时间对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的表面形貌影响较小。反应时间为 4 h 得到的样品颗粒较小, 但团聚较为明显, 反应时间为 10 h 得到的样品颗粒细

表 2 900 °C 时不同时间下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的晶胞参数和强度比值

Table 2 Lattice parameters, c/a ratio, I_{003}/I_{104} intensity ratio of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at 900 °C for different reaction times

Time/h	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	I_{003}/I_{104}
4	2.853 0	14.250	4.994 8	1.740
10	2.859 9	14.274	4.991 3	1.793
16	2.852 9	14.242	4.992 2	1.690
24	2.852 4	14.220	4.985 3	1.595

小, 分布均匀, 随着反应时间的增加, 生成的样品的颗粒有所增大。

图 7 所示为 900 °C 时不同反应时间下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的首次放电曲线。从图 7 可以看出, 随着反应时间的增加, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的放电比容量先增加后减小。其中: 900 °C 时反应 10 h 生成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的首次放电比容量为 164.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 而反应时间为 4、16、24 h 得到的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的首次放电比容量分别为 148.6、129.5 和 106.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。反应时间对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}$

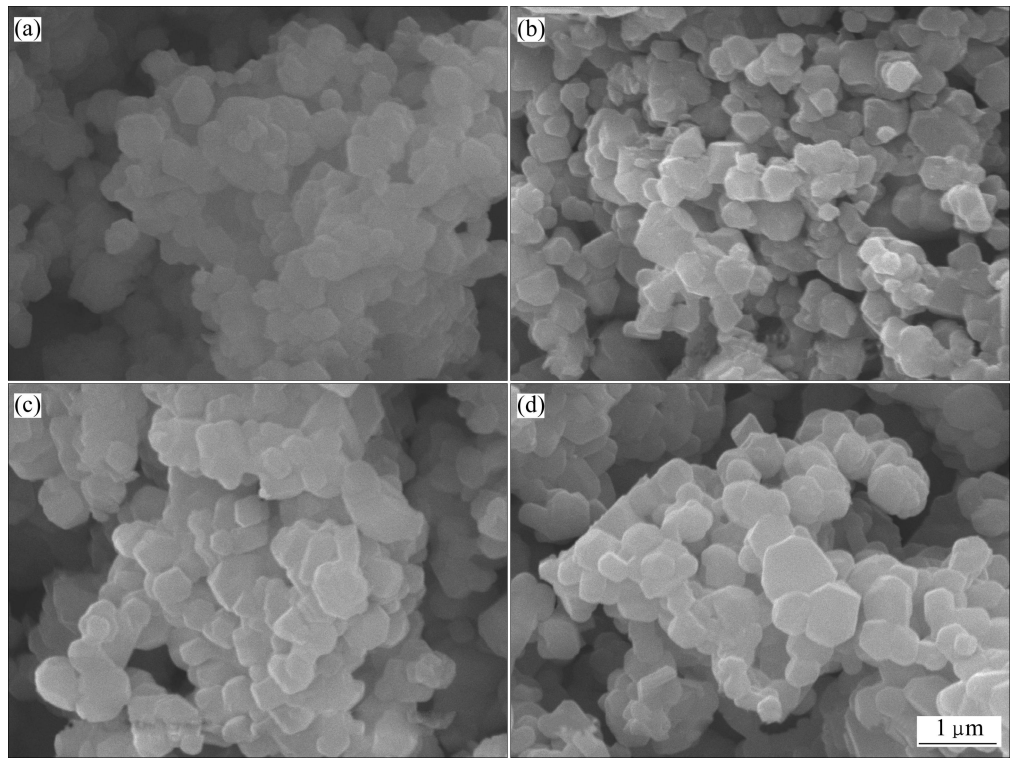


图 6 900 °C 时不同时间下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at 900 °C for different reaction times: (a) 4 h; (b) 10 h; (c) 16 h; (d) 24 h

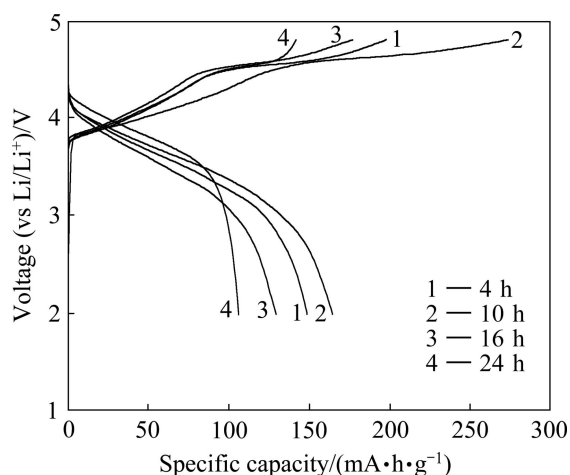


图 7 900 °C 时不同时间下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的首次充放电曲线

Fig. 7 First charge-discharge curves of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at 900 °C for different reaction times

$\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的电化学性能有较大的影响。适当延长反应时间有利于增强材料的结构稳定性, 使层状特征更加明显, 但如果反应时间过长则会造成微量 Li 挥发, 导致部分 Ni^{2+} 占据晶体结构中 Li^+ 的位置而形成微小结构塌陷区, 增大了材料的晶胞畸变, 从而导致放电容量下降。

图 8 所示为 900 °C 时不同反应时间下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的充放电循环曲线。从图 8 可以看出, 10 h 反应时间合成的样品的循环性能较其他反应时间合成的样品的性能更优良。

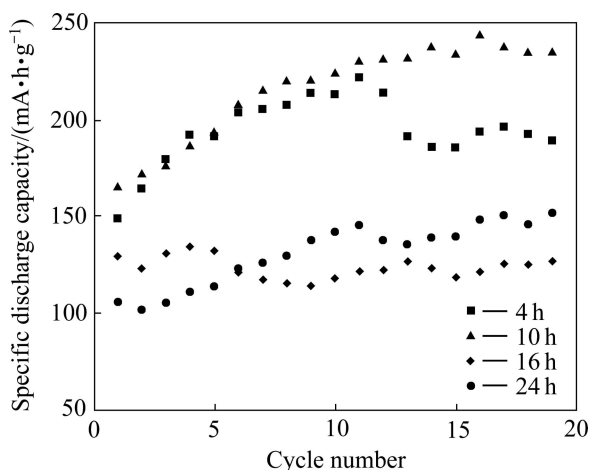


图 8 900 °C 时不同时间下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品的循环性能曲线

Fig. 8 Cycle performance curves of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at 900 °C for different reaction times

2.3 优化条件下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料的性能

图 9 所示为优化条件下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料的倍率循环曲线。从图 9 可以看出, 该材料在 30 mA/g 的条件下充放电时, 比容量最高达到 235.9 mA·h/g。当充电电流为 60 mA/g、而放电电流分别为 60、150 和 300 mA/g 时, 放电比容量分别为 209.4、190.9 和 161.6 mA·h/g, 随着倍率的增加而下降明显, 这表明所合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料的倍率性能有待进一步提高。

图 10 所示为优化条件下合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料作为正极而制成的扣式电池先后在 25、50 和

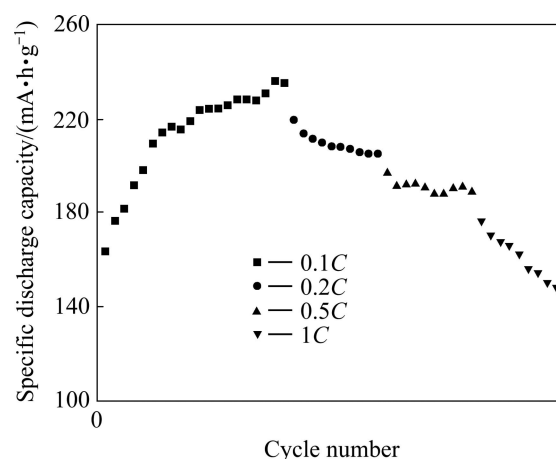


图 9 900 °C 下反应 10 h 合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的倍率循环性能曲线

Fig. 9 Cycle performance curves of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at 900 °C for 10 h

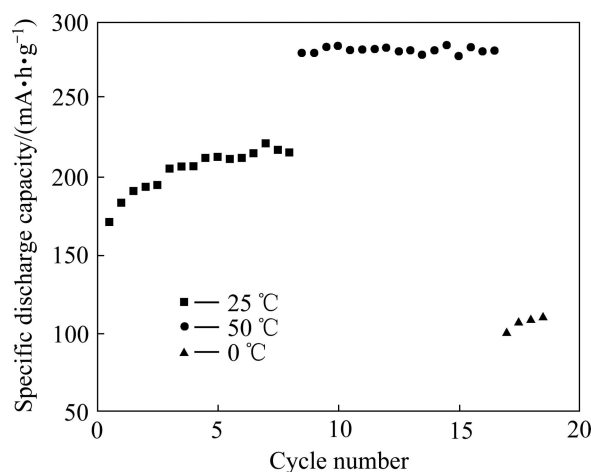


图 10 900 °C 下反应 10 h 合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 样品在不同温度下的放电循环性能曲线

Fig. 10 Cycle performance curves at 25, 50 and 0 °C for $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples synthesized at 900 °C for 10 h

0 °C下以 30 mA/g 充放电时的放电循环性能曲线。从图 10 可以看出,在 50 °C高温条件下,该材料放电比容量高达 284.4 mA·h/g,且循环性能很稳定,17 次循环后容量几乎没有衰减。提高温度能提高材料的容量,但是,该材料在 0 °C下的容量急剧下降,这表明 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料的电化学性能对温度敏感性较强。

3 结论

1) 以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 Mn_3O_4 为原料,采用固相法合成了锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 。合成温度和反应时间对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料的晶体结构、形貌和电化学性能都有着明显的影响。温度为 900 °C、反应时间为 10 h 时合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 产物晶体结构完整,颗粒细小均匀,以 30 mA/g 的电流充放电循环数次后,容量增大,放电比容量可达到 235.9 mA·h/g。

2) 当充电电流为 60 mA/g、而放电电流分别为 60、150 和 300 mA/g 时,放电比容量分别为 209.4、190.9 和 161.6 mA·h/g,随着倍率的增加而下降明显,表明该材料的倍率性能有待进一步改善。

3) 在 50 °C条件下测试时该材料的放电比容量高达 284.4 mA·h/g,并表现出良好的循环性能,但其低温性能较差。

REFERENCES

- [1] HOSONO E, KUDO T, HONMA I, MATSUDA H, ZHOU Hao-shen. Synthesis of single crystalline spinel LiMn_2O_4 nanowires for a lithium ion battery with high power density[J]. Nano Letters, 2009, 9(3): 1045–1051.
- [2] 肖政伟, 胡国荣, 杜柯, 彭忠东, 邓新荣. 高密度锂离子电池正极复合材料 LiFePO_4/C [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(12): 2040–2045.
XIAO Zheng-wei, HU Guo-rong, DU Ke, PENG Zhong-dong, DENG Xin-rong. High density LiFePO_4/C composite cathode material for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(12): 2040–2045.
- [3] 杨平, 张传福, 戴曦, 樊友奇, 湛菁, 蒋伟燕. 正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) 的合成及性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(1): 101–107.
YANG Ping, ZHANG Chuan-fu, DAI Xi, FAN You-qi, ZHAN Jing, JIANG Wei-yan. Synthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) cathode material by oxalate precursor and its properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(1): 101–107.
- [4] 郭炳焜, 徐徽, 王先友, 肖立新. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 93–146.
GUO Bing-kun, XU Hui, WANG Xian-you, XIAO Li-xin. Lithium-ion battery[M]. Changsha: Central South University, 2002: 93–146.
- [5] JOHNSON C S, LI NAICHAO, LEFIEF C, VAUGHEY J T, THACKERAY M M. Synthesis, characterization and electrochemistry of lithium battery electrodes: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{-LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ ($0\leq x\leq 0.7$)[J]. Chem Mater, 2008, 20: 6095–6106.
- [6] THACKERAY M M, KANG S H, JOHNSON C S, VAUGHEY J T, BENEDEK R, HACKNEY S A. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17: 3112–3125.
- [7] ZHENG J M, ZHANG Z R, WU X B, DONG Z X, ZHU Z, YANG Y. The effects of AlF_3 coating on the performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ positive electrode material for lithium-ion battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(10): A775–A782.
- [8] GUO Xiao-jian, LI Yi-xiao, ZHENG Min, ZHENG Jian-ming, LI Jie, GONG Zheng-liang, YANG Yong. Structural and electrochemical characterization of $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\cdot(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0\leq x\leq 0.9$) as cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184: 414–419.
- [9] 肖劲, 曾雷英, 彭忠东, 赵浩, 胡国荣. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的循环性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1439–1444.
XIAO Jin, ZENG Lei-ying, PENG Zhong-dong, ZHAO Hao, HU Guo-rong. Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as cathode material for lithium secondary batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1439–1444.
- [10] KIM J S, JOHNSON C S, JOHN T. Electrochemical and structural properties of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes for lithium batteries ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Zr}; 0\leq x\leq 0.3$)[J]. Chem Mater, 2004, 16: 1996–2006.
- [11] LU Zhong-hua, BEAULIEU L Y, DONABERGER R A, THOMAS C L, DAHN J R. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(6): A778–A791.
- [12] LEE D K, PARK S H, AMINE K, BANG H J, PARAKASH J, SUN Y K. High capacity $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode materials via a carbonate co-precipitation method[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162: 1346–1350.
- [13] KIM Y, KIM H S, MARTIN 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].

- Electrochim Acta, 2006, 52: 1316–1322.
- [14] 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: 43–49.
- [15] WU Y, MANTHIRAM A. High capacity, surface modified layered $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$ cathodes with low irreversible capacity loss[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(5): A221–A224.
- [16] JOHNSON C S, KIM J S, LEFIEF C, LI N, VAUGHEY J T, THACKERAY M M. The significance of the Li_2MnO_3 component in ‘composite’ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6: 1085–1091.
- [17] KANG S H, SUN Y K, AMINE K. Electrochemical and *ex situ* X-ray study of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode material for Li secondary batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, 6(9): A183–A186.
- [18] 任 岩, 连 芳, 李 栋, 仇卫华. $(1-x)\text{LiMnO}_2 \cdot x\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 的低温固相制备及电化学性能研究[J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2009(增刊 1): 10–12.
- REN Yan, LIAN Fang, LI Dong, QIU Wei-hua. Electrochemical performance of $(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot x\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ prepared via low-heating solid-state reaction method[J]. Journal of South China Normal University: Science and Technology, 2009(S1): 10–12.
- [19] 苏继桃, 苏玉长, 赖智广, 方惠同. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的制备及其表征[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(2): 221–227.
- SU Ji-tao, SU Yu-chang, LAI Zhi-guang, Fang Hui-tong. Preparation and characterization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material[J]. Central South University: Science and Technology, 2008, 39(2): 221–227.
- [20] ZHANG Shi-chao, QIU Xin-ping, HE Zhi-qi, WENG Dang-sheng, ZHU Wen-tao. Nanoparticled $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode material for high-rate lithium-ion batteries[J]. Power Sources, 2006, 153: 350–353.

(编辑 龙怀中)