

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备及电化学性能

马全新¹, 孟军霞², 杨磊³, 曹文⁴

- (1. 新疆工程学院 化学工程系, 乌鲁木齐 830091;
2. 新疆工程学院 基础部, 乌鲁木齐 830091
3. 新疆工程学院 组织人事处, 乌鲁木齐 830091;
4. 哈尔滨庆缘电工材料股份有限公司, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用液相共沉淀法和固相烧结法分别制备镍钴锰复合氢氧化物($\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$)和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。通过 X 射线衍射和电化学性能测试对所得样品的结构及电化学性能进行了表征。结果表明: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 具有很好的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 以 20 mA/g 的电流密度在 2.5~4.3 V 的电压区间充放电时, 最高首次放电比容量达 175 mA·h/g, 首次库伦效率在 89%~90% 之间。当首次放电比容量为 160~170 mA·h/g 时, 30 循环未见容量衰减。锂含量对其电化学性能影响的结果表明: 锂含量($n(\text{Li})/n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$)在 1.03~1.09 的范围内, 随着锂含量的增加, 放电比容量略有减小, 但循环性能、中值电压以及平台性能都得到提高; 当锂含量超过 1.09 时, 循环性能、中值电压以及平台性能开始降低。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标志码: A

Preparation of Li-ion battery cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ and its electrochemical performances

MA Quan-xin¹, MENG Jun-xia², YANG Lei³, CAO Wen⁴

- (1. Department of Chemical Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Wulumuqi 830091, China;
2. Department of Basic, Xinjiang Institute of Engineering, WuLuMuQi 830091, China;
3. Organization Personnel, Xinjiang Institute of Engineering, WuLuMuQi 830091, China;
4. Harbin Celebrate Geo-electrical Materials Limltd Joint-stock Companies, Harbin 150001, China)

Abstract: The nickel and cobalt manganese composite hydroxide($\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$) and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials were prepared by the solid state sintering synthesis and liquid phase coprecipitation. The structure and electrochemical performance were characterized by X-ray diffractometry and electrochemical properties test. The results show that the cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ has $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure. The highest initial discharge capacity is 175 mA·h/g at current density of 20 mA·h/g in 2.7~4.3 V (vs Li/Li^+), while the coulombic efficiency is 89%~90%. When the initial discharge capacity is at the range of 160~170, the capacity does not fade after 30 cycles. When $n(\text{Li})/n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ are 1.03~1.09, the discharge specific capacity decreases little with molar ratio of Li to M increasing. When molar ratio of Li to M is bigger than 1.09, the cycling performance, mean voltage and discharge plateau begin to fade.

Key words: Li-ion battery; cathode material; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; electrochemical properties

新型锂离子动力电池是新能源技术之一。从 20 世纪 90 年代 SONY 公司将锂离子电池商品化以来,钴酸锂(LiCoO_2)一直是锂离子电池正极材料的主导。但钴价格昂贵、毒性较大,因此,寻找 LiCoO_2 的替代品成为各研究机构努力的方向。2001 年,OHZUKU 和 MAKIMURA^[1]报道 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=1:1:1$ 的镍钴锰三元正极材料镍钴锰酸锂 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 该材料良好的电化学性能表现,有望成为钴酸锂的替代。之后,许多课题组^[2-4]对镍钴锰不同摩尔比的三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $x+y < 1$) 的结构、电化学性能等进行了研究。从化学计量的角度,三元正极材料可分为 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)^[5]和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($x \neq y$, $0 \leq x$, $y \leq 1$, $x+y < 1$) 两种形式。对于 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}$, 可看成是 Co 取代 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中的 Ni、Mn 原子后形成的结构。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中的 Ni 为+2 价, Mn 为+4 价^[6], 当两个 Co 取代一个 Ni 和一个 Mn 时,由于 Co 为+3 价,正好等于一个 Ni^{2+} 与一个 Mn^{4+} 的平均化合价,因此, $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}$ 中的 Ni 仍为+2 价, Co 为+3 价, Mn 为+4 价。这种计量形式的结构,可以称之为平衡取代。对于 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($x \neq y$, $0 \leq x$, $y \leq 1$, $x+y < 1$) 的结构,可以看做是 Co、Mn 取代 LiNiO_2 中的 Ni。为了保持化学计量的平衡,其中的 Ni 有+2 和+3 两种价态。这种计量形式的结构,可以称之为非平衡取代。对于非平衡取代中 Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 并存的事实,很多文献都有报道^[7-9]。制备三元正极材料镍钴锰酸锂的方法很多,有共沉淀法^[10]、高温固相法^[1]、溶胶-凝胶法,超声喷雾热分解法^[11]和水热法等方法,锂离子电池材料的电化学性能不仅与制备方法有关,也与制备过程中的焙烧温度和配锂含量有关。岳鹏等^[12]和国海鹏等^[13]指出,合成过程中焙烧温度对三元正极材料镍钴锰酸锂的电化学性能有影响。而国内关于配锂含量对锂离子电池正极材料镍钴锰酸锂的电化学性能影响的研究很少。

本文作者以液相共沉淀法制备的镍钴锰复合氢氧化物($\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$)为前驱体,与碳酸锂混合后,高温固相焙烧制得锂离子正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。研究前驱体镍钴锰复合氢氧化物($\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$)和锂离子正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的晶体结构及温度和锂含量对晶体结构的影响,并研究高温焙烧(860 °C)条件下锂含量对产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电化学性能的影响。

1 实验

将 NiSO_4 、 MnSO_4 、 CoCl_2 3 种混合溶液 ($n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=5:2:3$)与 $\text{Na}(\text{OH})_2$ 溶液及络合剂氨水,以一定的加液速度同时加入到 500L 反应釜中,控制反应的 pH 值,温度在一定范围,搅拌频率为 50 Hz,并通入氮气做保护气体条件下,可连续得到粒度成正态分布的镍钴锰三元复合氢氧化物沉淀。将此沉淀物多次抽滤、洗涤后,在 120 °C 真空干燥箱中干燥 24 h,得到 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 三元前驱体。将三元前驱体与碳酸锂(电池级)以 $n(\text{Li})/n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.03$ 混合,以无水乙醇(分析纯)为分散介质,在真空搅拌器中混合均匀,放在干燥箱内干燥,把干燥后的混合物在高温管式电阻炉中于 500 °C 焙烧 6 h,再于 860 °C 焙烧 16 h(电阻炉升温速率 5 °C/min),随炉冷却至室温,制得样品 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。以同样的工艺将三元前驱体与碳酸锂分别以摩尔比 $n(\text{Li})/n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 为 1.06、1.09、1.12,焙烧温度为 860 °C,制得另外 3 种锂含量的正极材料,分别编号为 LNCMO-860-1.06、LNCMO-860-1.09 和 LNCMO-860-1.12。改变焙烧温度为 780 °C,制得另外 4 种 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品,分别编号为 LNCMO-780-1.03、LNCMO-780-1.06、LNCMO-780-1.09 和 LNCMO-780-1.12。采用 X 射线衍射(德国布鲁克公司, D8 ADVANCE, Cu 靶, K_α 辐射,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步进式扫描,步长 0.02°,停留时间 0.4 s)对材料进行结构分析。

将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 与乙炔黑,聚偏氟乙烯(PVDF)以 85:8:7 的比例在氮甲基吡咯烷酮(NMP)中混合,然后在玛瑙钵中混合均匀,制得正极料浆,用玻璃棒将此浆料均匀涂敷在 0.1 mm 厚铝箔上,在干燥箱中于 120 °C 干燥 24 h,从而制得正极片。负极采用金属锂片,电解液采用锂离子电池专用电解液(LB-201,北京化学试剂研究所),在手套箱中(德国 M.Braun Inertgas-Systeme GmbH, Unilab-2000)组装 LIR2025 型扣式电池,控制 $w(\text{H}_2\text{O}) < 4 \times 10^{-6}$, $w(\text{O}_2) < 4 \times 10^{-6}$ 。充放电测试采用恒流恒压(CCCV)充放电方式(武汉金诺电子公司, CT2001A 型电池测试仪),首次循环以 10 mA/g 的电流密度恒流充至截止电压 4.3 V,之后恒压充至电流低于设定电流值的十分之一;以 10 mA/g 的电流密度恒流放电,直到电压低于 2.5 V。自第二次循环起,充放电电流密度均采用

20 mA/g。

2 分析与讨论

2.1 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的结构分析

未经干燥的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 衍射谱(见图 1, MOH-wet)与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (JCPDS14-0117)衍射谱对应得很好, 说明其与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 结构相同, 属六方晶系, $P\bar{3}m1$ 空间群。过渡金属 Co 或 Mn 的二价氢氧化物也都有这种结构。在这种结构中, Ni 为+2 价态, Co 为+2/+3 混合价态, Mn 为+4 价态^[14]。将此氢氧化物在 700 °C 焙烧 5 h, 与 120 °C 干燥 24 h 制得的前驱体进行结构对比。前者(图 1, MOH-700 °C)为 Co_3O_4 结构(JCPDS42-1467), 立方晶系, $\text{Fd}\bar{3}m$ 空间群; 而后者(图 1, MOH-120 °C)为介于 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 与 Co_3O_4 之间的一种过渡结构, 标准粉末衍射图谱中还未有该结构, JOUANNEAU 和 DAHN^[15]认为这种结构可能是金属氢氧化物层随机取向形成, 并且金属氢氧化物层被一些靠氢键与氢氧根结合的水分子分隔开。

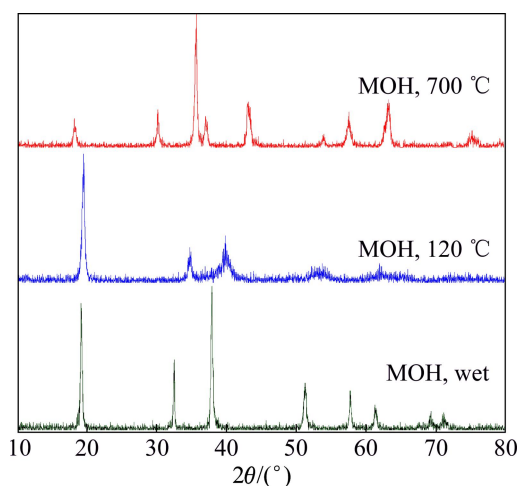


图 1 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$

4 种不同锂含量的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 不论是在 780 °C, 还是 860 °C 焙烧制得的样品, 其衍射谱的各个衍射峰都与层状镍酸锂 LiNiO_2 (JCPDS74-0919)的衍射图谱的各个衍射峰分布规律相同, 说明 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 具有与 LiNiO_2 相同的层状结构, 属六方晶系, 原始格子, $R\bar{3}m$ 空间群, 就是文献中大量引用的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构(图 2, LNCM-860-1.09 的

XRD 谱, 表示 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的典型 XRD 谱)。根据 LNCM-860-1.09 的衍射数据, 选取 7 个清晰、无重叠的衍射峰, 用最小二乘法拟合, 计算晶胞参数, $a=2.863\ 74\ \text{\AA}$, $c=14.223\ 89\ \text{\AA}$ 。

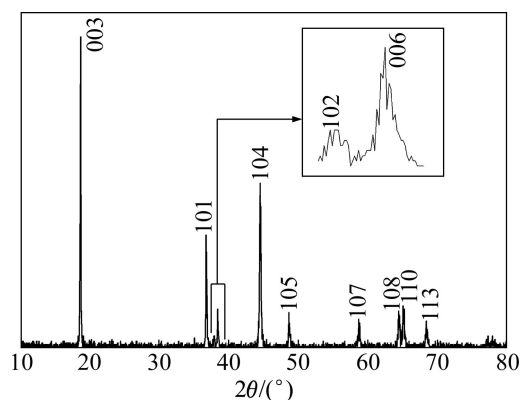


图 2 LNCM-860-1.09 的 XRD 谱($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的典型 XRD 谱)

Fig. 2 XRD pattern of LNCM-860-1.09 (typical XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)

对于具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的镍钴锰三元正极材料, (102)与(006)峰、以及(108)与(110)峰的分裂程度可反映出层状结构是否良好。本研究制得的三元正极材料的(102)与(006)峰, 以及(108)与(110)峰都分裂明显(图 2), 表明在 780~860 °C 温度范围, 都能制得层状结构良好的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。(003)峰与(104)峰强度的比值 R 可反映因镍钴锰混合金属层中的 Ni^{2+} 进入锂层而导致的金属阳离子混杂程度, 当 $R=I_{003}/I_{104}<1.2$ 时, 晶体内的阳离子混杂较为剧烈, 将导致材料电化学性能的恶化^[16]。图 3 所示为 R 值(I_{003}/I_{004})随温度与锂含量的变化关系。由图 3 可以看出, 锂含量从 1.03 增加到 1.12, R 值呈现不断增加的趋势, 表明增加锂含量可以降低三元正极材料阳离子混杂; 且低温时, 锂含量对阳离子混杂影响显著; 高温时, 锂含量对阳离子混杂影响不显著。图 3 还显示出随着温度的提高, R 值明显提高, 指示出提高焙烧温度可以降低阳离子混杂程度。 R 值与温度、锂含量的变化关系, 可用于指导三元正极材料的 pH 控制。pH 是三元正极材料很重要的一个产品指标, 而 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=5:2:3$ 的三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 pH 要比相同焙烧工艺的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=1:1:1$)的 pH 高, 工艺条件控制不合适, 生产出的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 容易产生 pH 过高的问题。从锂含量角度考虑

降低 pH 的途径, 就是减少锂配比, 但 R 值随温度、锂含量的变化需要以加大阳离子混杂为代价。从温度角度考虑降低 pH 的途径就是提高焙烧温度, 同时, 由 R 值变化关系可知, 提高温度还可以降低阳离子混杂, 从而提高 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的电化学性能。因此, 根据 R 值随温度与锂含量的变化关系, 综合考虑温度与锂含量这两个工艺条件对三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 pH 以及电化学性能的影响, 合理的方法是提高温度的同时, 适当降低锂配比。

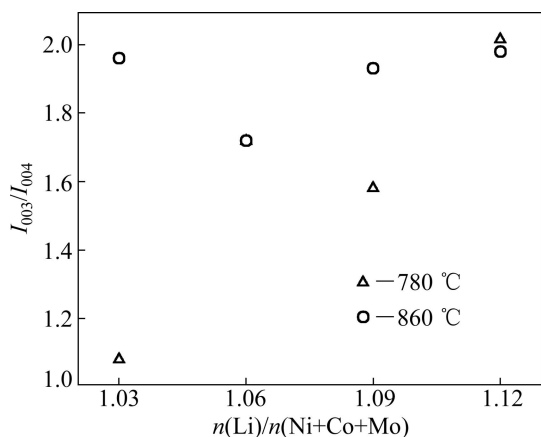


图 3 I_{003}/I_{004} 随温度与锂含量的变化

Fig. 3 Dependence of I_{003}/I_{004} on temperature and Li content

2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的电化学性能表征

改变温度、锂含量以及时间等焙烧条件, 得到的最高首次放电比容量为 $175 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (见图 4(a)), 最高首次充放电库伦效率为 90.5%。当首次放电比容量在 $160\sim 170 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 之间时, 自第 10 个循环起, 30 循环未见容量衰减 (见图 4(b), 首次放电比容量在 $160\sim 170 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 之间时的典型充放电曲线)。合成的三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 往往在首次循环充放电时并没有达到最高放电比容量, 直到第 10 个循环左右, 放电比容量才达到最大值, 这可能是由于材料活化的原因。从充放电曲线上来看, 不论充电还是放电, 曲线都较平滑, 只有一个平台。

2.3 高温时锂含量对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电化学性能的影响分析

以 860°C 制得的 4 种锂含量焙烧样品的电化学性能数据为依据, 分析高温时 (相对于 780°C) 锂含量对三元正极材料电化学性能的影响。考虑到从第二次循环起, 采用相同的充放电制度, 因此, 考查锂含量对

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的电化学性能的影响时, 采用第二次循环的数据。另外, 需要注意的是, 温度与锂含量存在交互影响, 因此, 高温时锂含量对材料电化学性能的影响关系并不能代表低温时的状况。

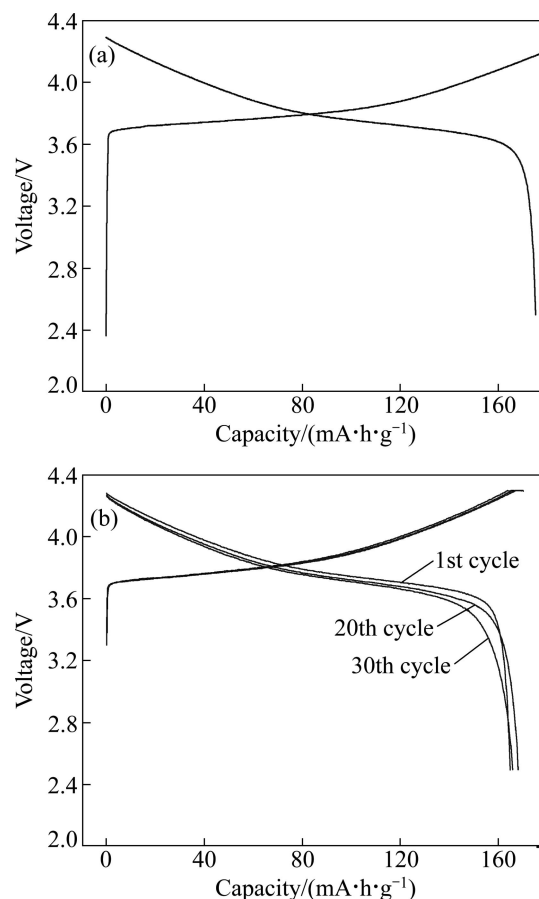


图 4 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 首循环充放电曲线及首循环至 30 循环充放电曲线

Fig. 4 First charge and discharge curves of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (a) and charge and discharge curves from first to 30th cycles (b) operated at current density of 20 mA/g and voltage of $2.5\sim 4.3 \text{ V}$

2.3.1 锂含量对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 放电比容量及容量保持性影响分析

通过 860°C 时 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 放电比容量及衰减率随锂含量的变化关系 (见表 1)。由表 1 可以看出, 锂含量对第二次循环放电比容量影响不大, 但随着锂含量的增加, 其容量略有减小, 锂含量为 1.03 时为 $170.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 锂含量为 1.12 时为 $165 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。这与 TODOROV 和 NUMATA^[17] 研究得出的结论是一致的, 随着锂含量的增加, 导致非平衡结构的三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 为了维持其化合价平衡, 使得

表 1 不同锂含量 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的放电比容量及衰减率

Table 1 Discharge capacity and decay rate of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ with different Li contents

Sample	$n(\text{Li})/n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$	Discharge capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)					Decay rate/%
		Two cycle	Ten cycle	Twenty cycle	Thirty cycle	Forty cycle	
LNCMO-860-1.03	1.03	170.8	169.7	163	157.5	155.7	0.23
LNCMO-860-1.06	1.06	166.7	170.1	167.7	165.7	159.3	0.12
LNCMO-860-1.09	1.09	168.5	169.5	163	160.8	162.5	0.09
LNCMO-860-1.12	1.12	165.0	162.2	155.8	155.5		0.19

$\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 比例增加,从而导致放电比容量减小。由表 1 还可明显看出,随着锂含量的增加,容量保持性先增加后减小,在锂含量为 1.09 时容量保持性最好。根据 R 值与锂含量之间的影响关系,锂含量增加,抑制 Ni^{2+} 与 Li^{+} 的混杂,从而提高了容量保持性;而当锂含量增加到一定程度,造成残余锂过多,又会造成容量保持性的降低。因此,为了提高 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的循环性能,适度地增加锂含量是一种理论上可行的方法。根据 TODOROV 和 NUMATA^[17]的研究,锂含量增加,还可以提高三元正极材料的首次循环库伦效率以及倍率性能,综合考虑循环及倍率性能,锂含量为 1.0 左右的最佳^[17]。

2.3.2 锂含量对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 中值电压影响的分析

由不同循环中值电压的平均值随锂含量的变化关系图(见图 5,图中数据为 2 循环、10 循环、20 循环、30 循环的平均值)可以看出,随着锂含量的增加,中值电压呈现出先增加后减小的趋势。30 循环时,锂含量为 1.03 的样(LNCMO-860-1.03)其中值电压为 3.73(表 2),锂含量为 1.06 的样(LNCMO-860-1.06)其中值电压则为 3.74,而锂含量为 1.09 与 1.12 的样(LNCMO-860-1.09、LNCMO-860-1.12)中值电压都为 3.75。40 循环时,由 LNCMO-1.03、LNCMO-1.06、LNCMO-1.09 这 3 个样品的中值电压依然清晰显示,在锂含量为 1.03~1.09 范围,随着锂含量的增加,中值电压呈现不断提高的趋势。提高中值电压,有利于提高材料的能量密度。

2.3.3 锂含量对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 放电平台影响分析

镍钴锰三元正极材料的放电平台性能比钴酸锂差,因此,提高镍钴锰三元正极材料的平台性能对于其在应用中取代钴酸锂是非常有意义的。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的放电平台随锂含量的增加,呈现

出先增加后减小的趋势(见图 5)。锂含量为 1.09 时放电平台最高。

图 6 所示为中值电压随锂含量的变化关系。由图 6 可看出,中值电压以及平台性能随锂含量的变化关系表现出相同的规律,都是先增加后减小,这可能与锂含量对材料结构的影响有关,例如,锂含量的增加

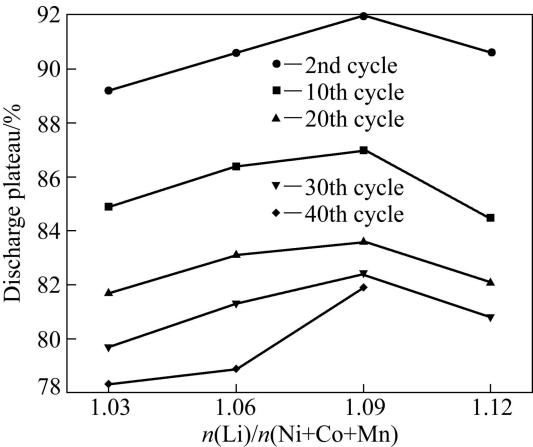


图 5 放电平台随锂含量的变化关系
Fig. 5 Dependency of discharge voltage plateau on Li content

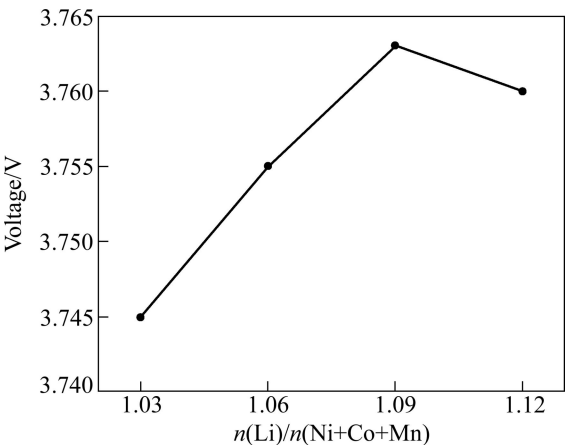


图 6 中值电压随锂含量的变化关系图
Fig. 6 Dependency of mean voltage on Li content

表 2 不同锂含量 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的中值电压

Table 2 Mean voltage of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ different Li contents

Sample	$n(\text{Li})/n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$	Mean voltage/V				
		Two cycles	Ten cycles	Twenty cycles	Thirty cycles	Forty cycles
LNCMO-860-1.03	1.03	3.76	3.75	3.74	3.73	3.72
LNCMO-860-1.06	1.06	3.77	3.76	3.75	3.74	3.73
LNCMO-860-1.09	1.09	3.78	3.76	3.76	3.75	3.75
LNCMO-860-1.12	1.12	3.78	3.76	3.75	3.75	—

可以降低阳离子混杂，同时不同的锂含量还可能造成不同的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 比例，从而给材料的内阻以及电极电势造成影响。提高中值电压以及改善平台性能，对于提高正极材料的能量密度，使其在实际的电池工作中发挥出更好的性能都是非常有意义的。但需要注意的是，电池测试所得的中值电压与电池的工作电压不同，电池测试中所得的中值电压与平台性能有较大的关联。

3 结论

1) 以共沉淀法制备的镍钴锰复合氢氧化物为前躯体，与 Li_2CO_3 混合焙烧制得镍钴锰三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。经 XRD 检测，该正极材料为层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构，与 LiNiO_2 和 LiCoO_2 的结构相同。

2) 经电化学性能检测，该三元正极材料在电流密度为 20 mA/g，电压为 2.5~4.3 V 的充放电条件下，最高首次放电比容量达到 175 mA·h/g，当首次放电比容量在 160~170 mA·h/g 时，30 循环未见容量衰减，表明 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=5:2:3$ 的三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 是一种电化学性能优良的三元正极材料。

3) 锂含量对其电化学性能的影响研究表明，当锂含量在 1.03~1.09 的范围内，随着锂含量的增加，放电比容量略有减小，但循环性能、中值电压以及平台性能都得到提高。当锂含量超过 1.09 时，循环性能、中值电压以及平台性能开始降低。

REFERENCES

[1] OHZUKU T, MAKIMURA Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. Chemistry Letters, 2001, 30(7): 642–645.

[2] MACNEIL D D, LU Z, DAHN J R. Structure and Electrochemistry of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$)[J]. J

Electrochem Soc, 2002, 149(10): 1332–1335.

[3] JOUANNEAU S, MACNEIL D D, LU Z, BEATTIE S D, MURPHY G, DAHN J R. Morphology and Safety of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$)[J]. J Electrochem Soc A, 2003, 150(10): 1299–1304.

[4] LI D C, NOGUCHI G, YOSHIO M. Electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_2$ ($0 < x < 0.1$) prepared by spray dry method[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2/3): 425–428.

[5] LI De-cheng, SASAKI Y, KAGEYAMA M, KOBAYAKAWA K, SATO Y. Structure, morphology and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ prepared by solid state reaction[J]. Journal of Power Sources, 2005, 148 (9): 85–89.

[6] YOON W S, PARK Y, YANG X Q, BALASUBRAMANIAN M, MCBREEN J, GREY C P. Investigation of the local structure of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material during electrochemical cycling by X-ray absorption and NMR spectroscopy[J]. Electrochemical and solid-state letters, 2002, 5(11): 263–266.

[7] LIAO P Y, DUH J G, SHEEN S R. Microstructure and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 2005, 143(1): 212–218.

[8] CAO H, ZHANG Y, ZHANG J, XIA B. Synthesis and electrochemical characteristics of layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(13/14): 1207–1211.

[9] KOSOVA N V, DEVYATKINA E T, KAICHEV V V. Optimization of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ratio in layered $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ cathodes for better electrochemistry[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 965–969.

[10] 闫芳, 叶乃清, 刘丹, 钟卓洪. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的草酸共沉淀合成[J]. 材料导报, 2011, 25(17): 297–303.

YAN Fang, YE Nai-qing, LIU Dan, ZHONG Zhuo-hong. Synthesis of cathode material $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ via oxalate Co-precipitation process[J]. Materials Review, 2011, 25(17): 297–303.

[11] 刘智敏, 胡国荣, 方正升, 张新龙. 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. 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 Material*, 2007, 22(4): 637–641.
- [12] 岳 鹏, 彭文杰, 王志兴, 李新海. 正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的合成及电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(7): 1601–1606.
- YUE Peng, PENG Wen-jie, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai. Synthesis and electrochemical performance of micro-size $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(7): 1601–1606.
- [13] 国海鹏, 贾梦秋, 廖煜熠, 翟中楠. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备与性能[J]. *过程工程学报*, 2008, 8(4): 808–812.
- GUO Hai-peng, JIA Meng-qiu, LIAO Yu-zhao, ZHAI Zhong-nan. Synthesis and characterization of cathode material $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion secondary batteries[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2008, 8(4): 808–812.
- [14] KOSOVA N V, DEVYATKINA E T, KAICHEV V V. Mixed layered Ni-Mn-Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 735–740.
- [15] JOUANNEAU S, DAHN J R. Preparation, structure, and thermal stability of new $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$) phases[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(2): 495–499.
- [16] 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]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48(2): 145–151.
- [17] TODOROV Y, NUMATA K. Effects of the Li:(Mn+Co+Ni) molar ratio on the electrochemical properties of LiMnCoNiO cathode material[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 495–499.

(编辑 李艳红)