

过锂量对富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 结构与电化学性能的影响

王征荣, 张海朗

(江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用流变相法合成得到 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$), 探讨过锂量对结构和电化学性能的影响。X 射线衍射(XRD)对样品进行结构分析证明所有样品具有典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构和较小的阳离子混排度。扫描电镜(SEM)对样品进行表征证明不同过锂量的材料, 颗粒相对均匀, 表面光滑。电化学性能测试结果表明: 最佳过锂量为 $x=0.036$ 时, 正极材料 $\text{Li}_{1.236}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 在 0.05 C 、 $2\sim 4.8\text{ V}$ 测试条件下进行电化学性能测试, 25 和 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下该材料初始放电容量分别为 215.3 和 $297.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次库伦效率分别为 66.6% 和 84.6% , 0.2 C 下循环 50 次后容量保持率分别为 89.0% 和 87.8% , 且 $x=0.036$ 时该材料具有最佳的倍率性能。

关键词: 过锂量; 锂离子电池; $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0941-06

随着经济的发展和化石燃料的紧缺, 对能源的需求将有可能出现激增, 并将受到全世界的关注, 锂离子电池因其具有能量密度高、使用寿命长、绿色环保等优点越来越受到人们的重视^[1]。 LiCoO_2 作为最先出现和最成功的商业化电池材料在商业市场中仍然占据非常重要的位置, 但如今 LiCoO_2 已经不能满足人们日益增长的需求。反复充放电会造成 LiCoO_2 发生从三方晶系到斜方晶系的转变, 导致颗粒之间的松动和脱落从而降低容量。因此, LiCoO_2 的理论容量虽可达 $274\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但实际容量却只能达到理论容量的 $50\%\sim 60\%$ ^[2]。另外, Co 原料的价格一直走高, 生产成本增加, Co 还具有一定的毒性, 对环境和人体都有损害^[3]。因此, 需要一种比容量高且安全性能好的材料来替代 LiCoO_2 。

富锂层状电池材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$, 与传统的正极材料 LiCoO_2 、锰酸锂和磷酸铁锂相比, 该正极材料主要是 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等)形成的固体^[4,5], 具有更高的比容量($200\sim 300\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和更好的循环性能^[6]。由于这些原因, 它被认为是最有前途的正极材料之一。在材料合成过程中, 煅烧工艺中高温保温处理会对锂造成挥发, 影响最终产物的组成造成缺锂现象, 因此原料中锂盐的摩尔量需略高于理论计算值。但配锂量过高则会导致阳离子混排度增大, 造成结构不稳定, 从而降低材料性能。流变相

法是一种软化学方法, 将 2 种或 2 种以上的固体反应物充分研磨混合后, 加入适量的溶剂调制成流变态, 在该状态下固体混合物和溶剂充分接触, 形成不分层、流态化的体系, 将该体系置于适当的反应条件下反应, 得到目标产物^[7]。传统方法原料混合不均匀, 反应温度高和反应时间长, 而流变相法在较低的温度下固体反应物处于流变状态, 增强了固体粒子间的有效接触, 有利于新相的形成, 避免杂质相的产生。本研究采用流变相法合成得到一系列富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$), 通过比较烧结过程中过锂量对材料结构和电化学性能的影响, 得出最佳过锂量。

1 实验

按化学计量比称取 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (国药, AR)、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药, AR)、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药, AR)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药, AR), 加入一定量的蒸馏水, 使混合的原料成为一种糊状, 球磨混合均匀直至整个反应体系形成流变相前驱体, 随后转移至坩埚并在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干, 得到前体。将前体在马弗炉中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 6 h , 冷却至室温取出研磨均匀, 再将其在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 12 h , 冷却后得到最终产物 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。

采用电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-AES)

收稿日期: 2018-03-15

作者简介: 王征荣, 男, 1992 年生, 硕士生, 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122, 电话: 0510-85917763, E-mail: wangzhengrongjs@163.com

(PE, 2100DV)对样品元素含量进行分析测试;采用 X 射线衍射 (XRD) 仪(德国 Bruker AXS 公司生产, D8 Advance 型, Cu K α 靶辐射, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)对样品进行物相分析,管电压 40 kV,扫描角度 2θ 范围 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$,步长 0.02° ;采用场发射扫描电子显微镜(SEM)(日本日立株式会社生产, S-4800)对样品进行形貌分析。

电化学测试是通过组装 2032 型半电池进行测试。此电池由活性材料作为正极,金属锂作为负极,中间由隔膜分开并加上 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{EDC}$ (体积比为 1:1)电解液组成。正极的制作过程如下:将活性材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比 80:12:8 溶解在氮甲基吡咯烷酮(NMP)中,在研磨充分后将混合浆料涂在的铝箔上。在 $80\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥箱里烘 72 h 后切成直径为 14 mm 的圆片。在充满氩气的手套箱中进行电池的组装。最后用武汉蓝电电池测试系统,在 2.0~4.8 V 电压下,对电池进行恒电流充放电测试,分别比较不同过锂量下材料的电学性能。

2 结果与讨论

2.1 元素含量分析

表 1 为 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 各样品通过 ICP 检测出各元素含量以及所得化学式。从表 1 中 Ni/Mn、Co/Mn 和 Li/(Ni+Co+Mn)的数据可以看出实验产物成分基本符合理论设计,实验操作过程中称量误差、原料的损失及高温煅烧锂的蒸发损失是产生误差的主要原因。另外,温煅烧锂的蒸发损失量是相对较少的。

2.2 结构分析

图 1 左侧为不同过锂量下样品的 XRD 图谱。图 1 右侧为对应不同过锂量下样品在 $20^\circ\sim 25^\circ$ 的衍射峰图。从图中可以看到,4 种样品的谱图基本一致。在 $20^\circ\sim 25^\circ$ 之间的衍射峰是由于过渡金属层 Li 和 Mn 具有有序的超晶格,证实了 Li_2MnO_3 相的存在^[8]。除此特征峰外,所有衍射峰与六方相 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构对应,属于空间群 R-3m 六方晶系。XRD 谱图中衍射峰越尖锐代表反应所得产物的结晶性能越好^[9,10]。各晶型结构中, Li 占据(3a)位, Ni、Mn、Co 过渡金属占据(3b)位, O 占据(6c)位,其中 O 沿 c 轴会发生扭曲变形,

表 1 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 Ni/Mn、Co/Mn 和 Li/(Ni+Co+Mn)实验与理论值

Table 1 Experimental and theoretical results of Ni/Mn, Co/Mn and Li/(Ni+Co+Mn) ratios of $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

x	Chemical formula	Ni/Mn		Co/Mn		Li/(Ni+Co+Mn)	
		Theory	Experiment	Theory	Experiment	Theory	Experiment
0	$\text{Li}_{1.191}\text{Ni}_{0.1005}\text{Co}_{0.2030}\text{Mn}_{0.5299}\text{O}_2$	0.2	0.1897	0.4	0.3889	1.500	1.489
0.036	$\text{Li}_{1.234}\text{Ni}_{0.1022}\text{Co}_{0.1991}\text{Mn}_{0.5104}\text{O}_2$	0.2	0.2002	0.4	0.3900	1.545	1.543
0.060	$\text{Li}_{1.255}\text{Ni}_{0.1024}\text{Co}_{0.1994}\text{Mn}_{0.5158}\text{O}_2$	0.2	0.1985	0.4	0.3865	1.575	1.569
0.096	$\text{Li}_{1.289}\text{Ni}_{0.1074}\text{Co}_{0.2019}\text{Mn}_{0.5286}\text{O}_2$	0.2	0.2032	0.4	0.3819	1.620	1.611

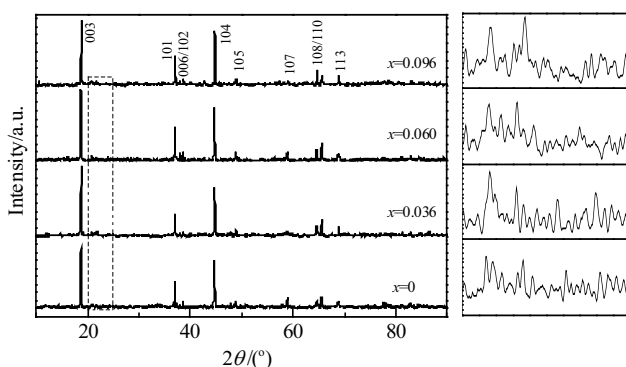


图 1 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$)的 XRD 谱图和 $20^\circ\sim 25^\circ$ 衍射峰局部放大图

Fig.1 XRD pattern and enlarged peaks in the range of $20^\circ\sim 23^\circ$ for $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$)

导致(006)/(102)和(108)/(110)衍射峰分裂^[11]。通常情况下,六方结构的(006)/(102)与(108)/(110)峰分裂,代表该样品具有有序的层状结构^[12]。当 $x=0.060$ 和 $x=0.096$ 时样品在 $25^\circ\sim 30^\circ$ 附近出现杂相峰,可能是锂过量程度过大导致了镍锰尖晶石相的出现。

在六方晶系结构中,位于(3a)位的 Li^+ (0.076 nm)与位于(3b)位的金属 Ni^{2+} (0.069 nm)的离子半径相近,易发生 2 种位置上的 Li/Ni 阳离子混排现象^[13]。随过锂量的不断增加,过量的 Li^+ 也易占据 3b 位置。通常 $I(003)/I(104)$ 的值 R 被用来衡量层状材料的阳离子混排度,这个值越大表明混排度越低,这个值如果小于 1.2,那么材料的阳离子混排会非常严重^[14]。 c/a 值也是衡量材料是否具有理想立方密堆积结构的一个重要参数,只有当 c/a 值大于 4.899 时,材料才会具有理想的立方密堆积结构^[15]。通过 Jade 软件分析,计算得出各个样品的晶格常数数据列于表 2 中。从表 2 可

表 2 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) 各样品的晶胞参数

Table 2 Lattice parameters of $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$)

x	a/nm	c/nm	c/a	$I(003)/I(104)$
0	0.284420	1.419905	4.9923	1.2809
0.036	0.282512	1.432551	5.0708	1.4483
0.060	0.284672	1.434645	5.0396	1.3281
0.096	0.284656	1.420849	4.9915	1.2127

以看出, 各个样品的 c/a 和 $I(003)/I(004)$ 相差不大, 所有样品的 $I(003)/I(004)$ 值都超过了 1.2, c/a 值都大于 4.899, c/a 值越大, $I(003)/I(004)$ 值越高, 六方层状性越好。综上, 当 $x=0.036$ 时样品具有最优的晶体结构。

2.3 形貌分析

图 2 为不同过锂量下样品的 SEM 照片。从图 2 可以看出, 不同过锂量的样品, 外观形貌基本相同, 颗粒分布均匀, 表面光滑, 这表明过锂量不同没有改变材料形貌。图 2a、2b、2c 比图 2d 的颗粒具有更小

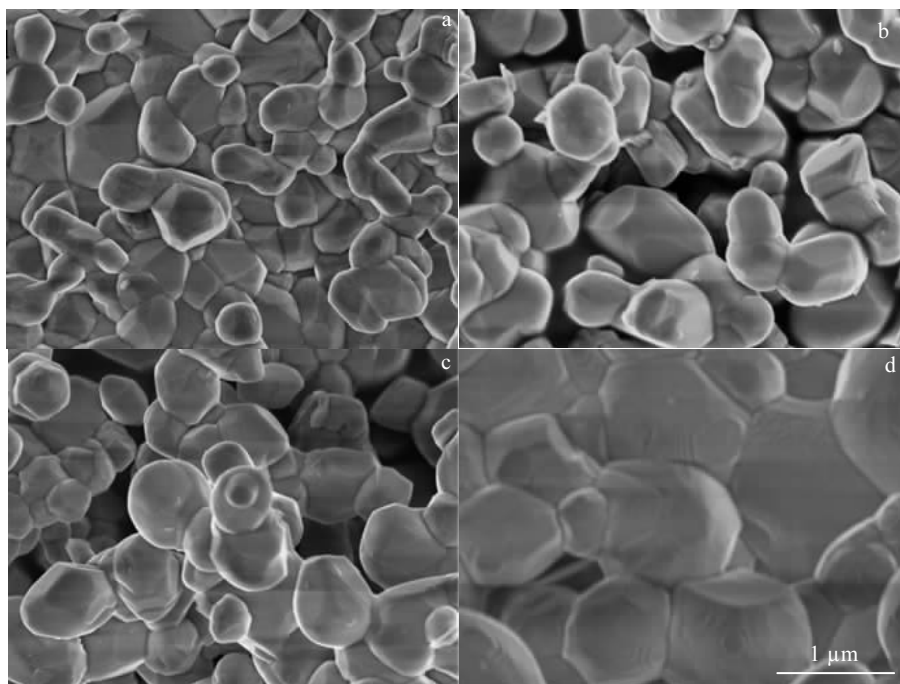


图 2 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$: (a) $x=0$, (b) $x=0.036$, (c) $x=0.060$, and (d) $x=0.096$

的颗粒粒径, 较小的颗粒粒径有利于缩短锂离子迁移路径, 与电解液接触面积增大, 参与反应的有效金属离子比例增大。图 2a 的颗粒堆叠过于紧密, 不利于与电解液接触, 参与反应的有效金属离子比例较少。图 2b 和图 2c 具有合理颗粒粒径和适宜的排列紧密程度, 图 2b 的颗粒比图 2c 的颗粒排列更加均匀, 其电化学性能也表现出更高的比容量和首次库伦效率。所以 $x=0.036$ 的样品具有最佳的形貌。

2.4 电化学性能分析

图 3a 和 3b 为 4 种样品制成的半电池在 0.05 C ($1\text{C}=250\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 时的首次充放电曲线, 测试条件为电压 2.0~4.8 V, 温度 25、55 °C。可以看出, 不同过锂量样品在第 1 次充电过程中均表现出 2 个富锂材料特征平台, 分别为低于 4.5 和 4.5 V 的平台。据报道^[16], 富锂材料 4.5 V 平台的出现应归因于富锂固溶体材料在高

电位下存在电化学活化过程, 这也是富锂层状材料具有高初始放电容量的主要原因。当充电电位小于 4.5 V 时, 锂离子的脱嵌伴随着 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 之间的氧化还原反应^[17]; 当充电电位达到 4.5 V 时, 锂层和过渡金属层脱锂并以 Li_2O 的形式释放氧^[18-20]。各样品首次充放电数据列于表 3。从表 3 可以看到, 随着过锂量的增加, 首次放电比容量先增大后减小, 首次库伦效率也得到改善, 该材料初始放电容量高达 $215.3\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次效率为 66.6%。这主要是煅烧工艺中高温保温处理会对锂造成挥发, 生成非化学计量比的缺锂性产物, 适当过量的锂可以补偿锂的损失, 保证化合物的化学计量比和良好的结晶度, 确保电化学性能优良, 而锂含量过高则会使(3b)位的 Ni^{2+} 离子转变成高价态的 Ni^{3+} 离子, 从而减少有效电子转移数, 降低初始容量。另外, 高温下充放电比容量和库伦效率较

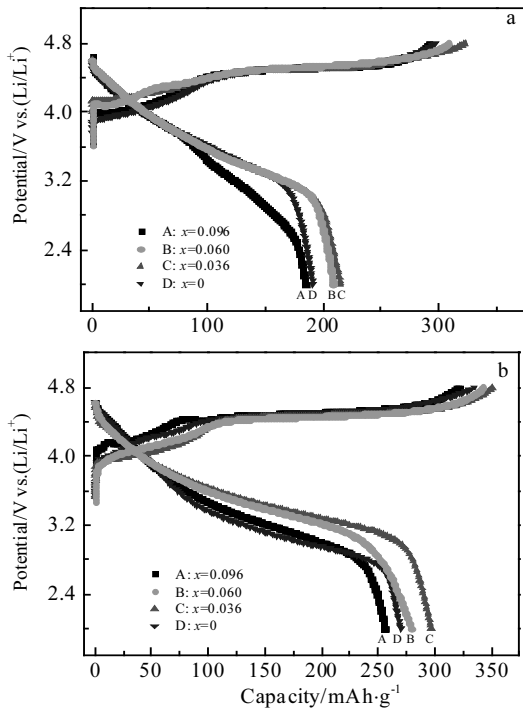


图 3 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) 在 0.05 C 下 25 和 55 °C 时的首次充放电曲线

Fig.3 Initial charge and discharge curves of $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) at 0.05 C: (a) 25 °C and (b) 55 °C

常温也有所提升，这主要是低温形成的 SEI 膜较为致密，高温有助于 SEI 膜重整，升温有助于扩散，降低了迁移阻力。当 $x=0.036$ 时放电比容量达到最大，这说明适当过量的锂对改善材料首次充放电有益。

图 4a 和图 4b 为 4 种样品在 0.2 C 下的循环性能曲线。从图中可以清晰看到随着循环次数的增加，各材料的放电比容量在缓慢的衰减。不可逆容量损失主要由以下几种原因：第 1，充放电过程中电解液与活性物质之间的副反应，使活性物质溶解，同时生成不溶物等堵塞了锂离子转移通道；第 2，充放电过程中发生锂离子的沉积，有效锂离子数量减少^[21]。随着过量 x 的增加，25 °C 下，50 次循环后各材料的放电比容量分别为 126.1、149.6、138.2、114.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，相对于首次容量的保持率分别为 84.1%、89.0%、86.3%、81.5%；55 °C 下，50 次循环后各材料的放电比容量分别为 193.4、233.6、217.0、169.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，相对于首次容量的保持率分别为 82.1%、87.8%、85.3%、79.8%。 $x=0.036$ 的样品在室温和高温下均具有最高的容量保持率，显示出其优异的循环性能。

图 5a 和 5b 为 4 种样品在 25、55 °C 的倍率性能曲线。各样品具有相同的趋势，放电比容量随着电流密度的增加而减小。在不同倍率下， $x=0.036$ 时的样品都具有最高放电容量。当 $x < 0.036$ 时，材料由于合成需

表 3 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) 的首次充放电数据

Table 3 Initial charge/discharge data of $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$)

Temperature/°C	x	Charge capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Discharge capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Eff. /%
25	0	297.3	191.5	64.4
	0.036	323.5	215.3	66.6
	0.060	312.7	206.7	66.1
	0.096	292.5	184.7	63.1
55	0	334.8	270.1	80.7
	0.036	351.4	297.1	84.6
	0.060	342.5	279.0	81.5
	0.096	321.4	255.7	79.6

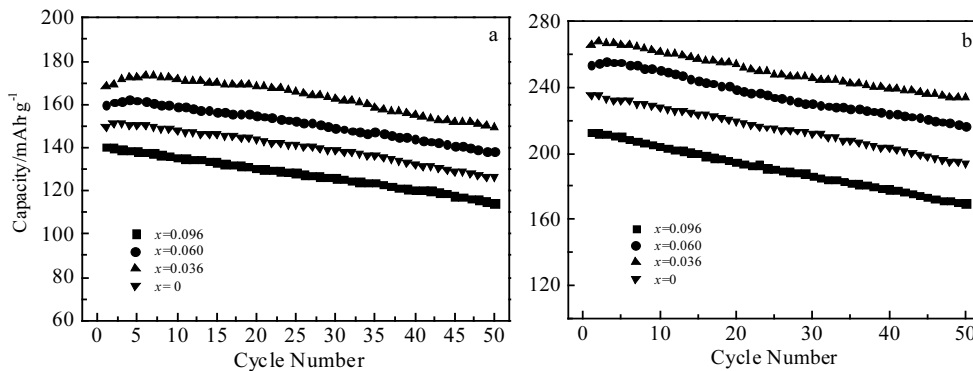


图 4 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) 在 0.2 C 下 25 和 55 °C 时的循环性能曲线

Fig.4 Cycling performance of $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) at 0.2 C: (a) 25 °C and (b) 55 °C

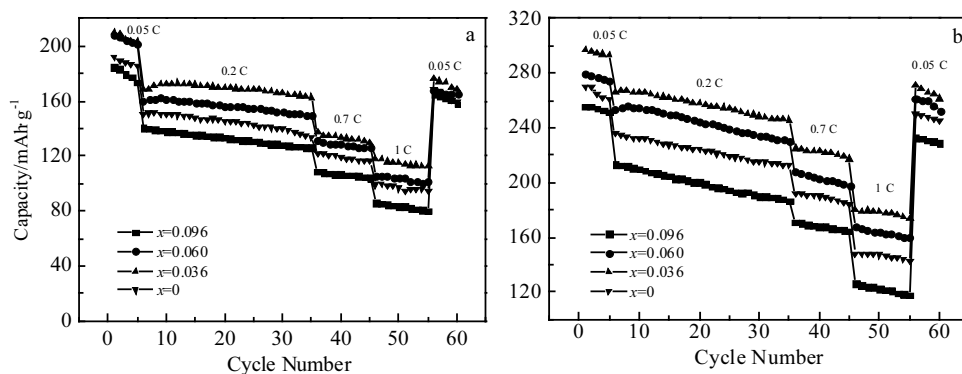


图5 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) 在 25 和 55 °C 时的倍率性能曲线

Fig.5 Rate performance of $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) at 25 °C (a) and 55 °C (b)

经历长时间的高温热处理过程造成锂损失, 生成非化学计量比的缺锂性产物, 导致比容量随电流的增大而衰减; 当 $x > 0.036$ 时, 使得 Ni^{2+} 离子转变成高价态的 Ni^{3+} 离子, 从而减少有效电子转移数, 降低放电比容量。室温时, 当倍率由 0.05C 增大到 1C 时, 随着 x 增大, 各样品放电比容量分别为: 94.1、112.3、101.8、80.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。高温时, 随着 x 增大, 不同倍率下 55 次循环后放电比容量分别为: 142.3、174.2、159.6、117.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为: 52.7%、58.6%、57.2%、46.1%。

3 结论

1) 采用流变相法合成得到 $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) 样品。通过对比不同过锂量的实验样品, 得出 $x=0.036$ 是合成材料的最佳过锂量, 此时具有最佳的结构和电化学性能。

2) 在 2.0~4.8 V 的充放电区间内, 0.05 C、25 °C 条件下该材料初始放电容量高达 215.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次效率为 66.6%, 0.2 C 下循环 50 次后容量保持在 149.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 0.05 C、55 °C 条件下该材料初始放电容量高达 297.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。首次效率为 84.6%, 0.2 C 下循环 50 次后容量保持在 233.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献 References

- [1] Yi T F, Tao W, Chen B *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 188: 686
- [2] Wei Xiao(魏晓), Han Gaorong(韩高荣). *Journal of Materials Science & Engineering(材料科学与工程学报)*[J], 2006, 24(1): 118
- [3] Takahashi Y, Tode S, Kinoshita A *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2008, 155(7): A537
- [4] Shin S S, Sun Y K, Amine K. *Journal of Power Sources*[J], 2002, 112(2): 634
- [5] Hu Liuquan(胡柳泉), Du He(杜何), Liao Daqian(廖达前) *et al.* *Mining and Metallurgical Engineering(矿冶工程)*[J], 2015, 35(5): 113
- [6] Thackeray M M, Wolverton C, Isaacs E D. *Energy & Environmental Science*[J], 2012, 5(7): 7854
- [7] Xu Rui(徐瑞), Guo Xiaodong(郭孝东), Liu Heng(刘恒) *et al.* *Chinese Journal of Power Sources(电源技术)*[J], 2011, 35(11): 1339
- [8] Loraine T C, Maria A A S, Ram S K *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(7): A1464
- [9] Li J, Liu X. *Cryst Eng Comm*[J], 2014, 16: 184
- [10] Liang J, Wang Z, Li Z *et al.* *Nanomaterials and Nanotechnology*[J], 2016, 6: 1
- [11] Fan Guangxin(范广新), Wen Yin(闻寅), Zhang Chuanxiang(张传祥) *et al.* *New Chemical Materials(化工新型材料)*[J], 2015, 43(10): 79
- [12] Shivashankarai R B, Manjunatha H, Mahesh K C *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2012, 16(3): 1279
- [13] Chen Zhaoyang(陈朝阳), Wang Yexi(汪业喜), Zhang Jinjing(章晶晶) *et al.* *Chinese Journal of Power Sources(电源技术)*[J], 2010(8): 815
- [14] Zhang M, Hu G, Liang L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 673: 237
- [15] Sun H H, Choi W, Lee J K *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 275: 877
- [16] Shi S J, Tu J P, Tang Y Y *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 241: 186

- [17] Wang J, Yuan G, Zhang M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2012, 66: 61
- [18] Johnson C S, Li N, Lefief C *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9(4): 787
- [19] MacNeil D D, Lu Z, Dahn J R. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002, 149(10): A1332
- [20] Armstrong A R, Holzapfel M, Novák P *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128(26): 8694
- [21] Tang Zhiyuan(唐致远), Ruan Yanli(阮艳莉). *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2005, 17(1): 1

Effect of Extra Lithium Amount on the Structure and Electrochemical Properties of Li-rich Manganese-based Cathode Material of $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

Wang Zhengrong, Zhang Hailang
(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The Li-rich manganese-based cathode of $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0, 0.036, 0.060, 0.096$) was synthesized by a rheological phase method. The effect of extra lithium amount on the structure and electrochemical properties was discussed. X-ray diffraction (XRD) analysis indicates that all samples have typical $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure and small cationic mixing degree. Scanning electron microscope (SEM) observation shows that the materials with different amounts of extra lithium exhibit relatively uniform particles and smooth surface. The result of electrochemical tests show that the material with an optimal amount of extra lithium ($x=0.036$) achieves the best electrochemical performance. The testing of electrical performance between 2~4.8 V at 0.05 C shows that the initial discharge capacity is up to 215.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 25 °C with the initial efficiency of 66.6% and 297.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 55 °C with the initial efficiency of 84.6%. After 50 cycles at 0.2 C, the capacity retention is 89.0% at 25 °C and 87.8% at 55 °C. And when $x=0.036$, the material has the best rate performance.

Key words: extra lithium amount; lithium ion battery; $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$; electrochemical properties

Corresponding author: Zhang Hailang, Ph. D., Professor, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, P. R. China, Tel: 0086-510-85917763, E-mail: ZHL8868@vip.163.com