

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 的制备及电化学性能

乔 敏, 张海朗

(江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 采用改进的高温固相法合成锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 。考察不同 x 值、不同 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 摩尔比、不同焙烧温度、不同煅烧时间对其电化学性能的影响并通过 XRD 对其结构进行表征。结果表明, 提高 Co 含量可以改善材料的循环性能; 当 $n(\text{Li})/n(\text{M})(\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})=1.10$, 在 $950\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 20 h 时, 可得到电化学性能优良的正极材料。

关键词: $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$; 固相法; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1667-04

锂离子电池作为电动车车用电池与其它电池相比以能量密度高、循环寿命长、无污染和无记忆效应而受到普遍关注。Ohzuku^[1]等在 2001 年通过高温固相法合成了一种锂离子电池层状正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, 其后又采用混合氢氧化物法再次合成这种材料, 并研究发现它还具有比容量高和热稳定性好的特点^[2]。因 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 具有很多优点, 而被认为是最有潜力替代商品化 LiCoO_2 的正极材料, 特别在动力锂离子电池方面的应用更有优势。目前, 其主要的合成方法有高温固相法^[3-5]、共沉淀法^[6-8]、溶胶凝胶法^[9,10]、喷雾热分解法^[11,12]等。高温固相法由于其操作简单、成本低, 可以精确控制原料配比, 适合大批量生产而成为工业化生产中最普遍使用的方法。但传统的高温固相法很难获得成分均匀分布的产物。本研究采用多次煅烧的改进方法, 并添加分散剂来提高原料的混合均匀程度。因 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 性能受合成条件(如原料组成比、合成方法、煅烧温度和时间等)的影响明显, 因此将考察这方面的一些条件对 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 的结构和性能的影响。

1 实 验

1.1 正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 的制备

以 LiOH 为 Li 源, Co_3O_4 为 Co 源, NiO 为 Ni 源, 电解 MnO_2 为 Mn 源。所用试剂均为分析纯。首先将 Co_3O_4 、NiO、 MnO_2 按计量比混合, 以乙醇为分散剂, 在球磨机上球磨 3 h。取出干燥后, 在马弗炉中于空气气氛下 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 8 h 以得到 3 种金属氧化物的固溶

体。然后, 再将上述物质与 LiOH 按计量比混合、研磨, 在空气气氛下 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 预焙烧 8 h, 然后冷却至室温, 得到混合均匀的前驱体, 再将前驱体置于研钵中加入合适的溶剂研磨至原料分布均匀的流变态, 干燥后再在适宜的温度和时间下烧结, 自然冷却到室温。最后将烧结后的产物研磨、其粒度 $< 43\text{ }\mu\text{m}$, 便可得到样品。

1.2 正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 的表征

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert 全自动 X 射线衍射仪对样品进行物相分析(CuK α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$)。

1.3 材料电化学性能测试

将制备的材料与乙炔黑粉末和粘结剂 PVDF(聚偏氟乙烯)按质量比 84:8:8 混合, 再加适量 NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)搅拌均匀, 制得浆料, 涂覆在铝箔上, 在真空干燥箱中于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h。将烘干好的电极片裁剪成面积为 0.55 cm^2 的工作正极。以金属锂片为对电极, 隔膜采用日本宇部隔膜, 电解液为张家港国泰华荣的 LB-315($1.0\text{ mol L}^{-1}\text{LiPF}_6$ /DMC:EMC:EC 1:1:1)型电解液, 在充满氩气的手套箱中制得模拟电池。模拟电池在新威电池测试仪上进行材料循环性能的测试, 测试采用恒流充-放电, 充-放电电流密度为 $0.36\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 充放电电压为 $3.0\sim 4.3\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同 x 值对材料结构及性能的影响

采用加入锂量 $n(\text{Li})/n(\text{M})=1.05$, x 值分别为 0.20,

收稿日期: 2008-09-10

作者简介: 乔 敏, 女, 1982 年生, 硕士生, 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 通讯作者: 张海朗, 博士后, 教授, 电话: 0510-85878026, E-mail: zh18868@vip.163.com

0.33, 0.40, 0.45 时合成温度为 950 °C, 煅烧 20 h 的 XRD 图谱如图 1 所示。可以看出, 合成的一系列材料都具有六方晶系的 α -NaFeO₂ 结构, 其空间群为 R-3m(166)。(006)峰与(102)峰及(108)峰与(110)峰的分裂程度被用来表征层状二维结构的有序程度^[13]。图中(006)/(102)和(108)/(110)两组峰分裂程度比较明显, 其 $c/a > 4.899$ (表 1), 表明具有结晶程度良好的层状结构。从表 1 的晶胞参数可以看出, 随着钴含量(1-2x)的增加, 晶胞参数 a 、 c 和晶胞体积随之降低。这是由于低自旋离子半径较小的 Co³⁺离子 0.0545 nm 替代了离子半径较大的 Ni²⁺离子 0.0690 nm 的缘故^[14]。结构参数连续的变化表明 LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO₂ 在 $x=0.20\sim 0.45$ 之间形成的是具有单一相的固溶体^[15]。从表 1 合成材料的电化学性能测试结果可发现, 随着钴含量的增加, 10 次循环后容量保持率有增加趋势, 同 J.Choi 等人^[15]的研究结果相同。由此可见, 钴可以提高材料的循环性能。随着 Co 含量的增加, 首次放电比容量也随之增加。从 Choi 等人^[15]对锂离子的脱嵌速率研究结果来看, 随着钴含

量的增加, 锂离子的脱嵌速率也随之增加, 从而放电比容量也随之增加。

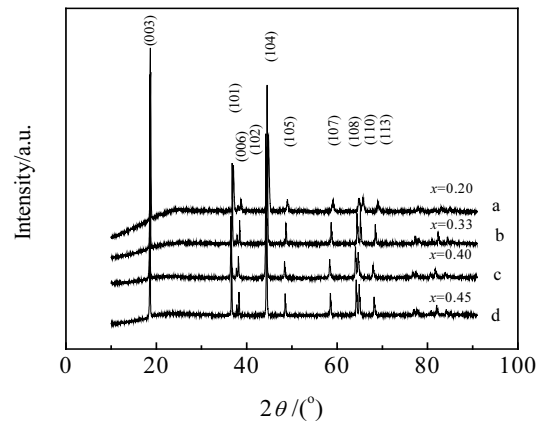


图 1 不同 x 值下 LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO₂ 合金在 950 °C 煅烧 20 h 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO₂ alloy calcined at 950 °C for 20 h

表 1 不同 x 值下 LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO₂ 的晶胞参数及电性能

Table 1 The effects of x values on the lattice parameters and electrochemical properties of LiNi_xCo_{1-2x}Mn_xO₂

x	a/nm	c/nm	c/a	$V/0.1^3 \text{ nm}^3$	Initial charge capacity /mAh·g ⁻¹	Initial discharge capacity/mAh·g ⁻¹	First efficiency /%	The capacity retention after 10 cycles
0.20	0.284 02	1.417 20	4.990	99.01	187	153	81.8	86.3
0.33	0.286 09	1.423 61	4.967	100.91	181	150	82.9	84.7
0.40	0.287 10	1.426 62	4.969	101.84	186	137	73.7	83.9
0.45	0.288 03	1.429 47	4.959	102.7	188	138	73.4	62.3

2.2 不同 Li/(Ni+Co+Mn)的摩尔比对材料电化学性能的影响

采用 x 值为 0.40, Li/(Ni+Co+Mn) 摩尔比分别为 1.00, 1.05, 1.10, 1.15 时合成温度为 950 °C, 煅烧 20 h 得到的一系列产物对其表征。在加入锂盐的高温烧结阶段, 由于长时间的煅烧导致锂的挥发损失, 使化合物的非化学计量程度加大, 导致阳离子混排程度加剧。加入过量的锂盐可以弥补煅烧过程中锂的挥发, 且过量的锂也可以促进以单一相形式存在的固溶体的形成^[16]。当 $n(\text{Li})/n(\text{M})$ 较高时, 多余的锂盐在高温下处于熔融状态, 促使细颗粒长大, 同时促进了多元

金属氧化物的液-固相烧结扩散过程, 使产物中过渡金属元素分布更均匀, 提高了材料的结晶度^[17]。表 2 为不同配比 $n(\text{Li})/n(\text{M})$ 的电化学性能。可以看出, 随着 $n(\text{Li})/n(\text{M})$ 的增加, 材料的首次放电比容量增大至最大值, 然后再减小。由此可以看出, 当 Li/(Ni+Co+Mn) 的比值偏离其化学计量比时, 对其电化学性能的影响较大, 当 Li/(Ni+Co+Mn) 比值小于计量比及大于计量比过多时都会削弱其电化学性能^[18]。当 $n(\text{Li})/n(\text{M})=1.10$ 时, 首次放电比容量和容量保持率最高。首次放电比容量为 151 mAh/g, 10 次循环后的容量保持率为 94.7%。

表 2 不同摩尔比 $n(\text{Li})/n(\text{M})$ 材料的电化学性能

Table 2 The electrochemical properties of materials for different $n(\text{Li})/n(\text{M})$

$n(\text{Li})/n(\text{M})$	Initial charge capacity/mAh·g ⁻¹	Initial discharge capacity/mAh·g ⁻¹	First efficiency/%	Capacity retention after 10 cycles/%
1.00	161	126	78.3	91.3
1.05	186	137	73.7	83.9
1.10	197	151	76.6	94.7
1.15	172	119	69.2	58.8

2.3 不同烧结温度对材料结构及电化学性能的影响

图2为采用 x 值为 0.33, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 摩尔比为 1.05, 合成温度分别为 800, 900, 950, 1000 °C 时煅烧 20 h 的 XRD 图谱。从图2中可以看出, 当煅烧温度为 800 °C 时, 产物的衍射峰强度较低, 在(104)峰附近有杂峰出现(立方相 NiO)。(006)/(102)和(108)/(110)两组峰分裂程度不明显, 说明材料没有形成明显的层状结构。在 900 °C 时, 产物中已没有杂相存在, (006)/(102)和(108)/(110)两组峰分裂程度明显, 表现为具有良好的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 纯相。由此可见, 随着温度的升高, 杂相逐渐消失, 形成单一的纯相; (006)/(102)和(108)/(110)两组峰分裂程度更加明显, 材料阳离子混合占位程度降低, 层状特征更加明显。表3为不同烧结温度下材料的晶格常数及电化学性能值。从表3的晶格常数可以看出, 随着温度的升高, 晶胞参数 a 和晶胞体积 V 都随之增加, 有助于提高材料的可逆嵌锂容量。由于 800 °C 时没有形成明显层状结构, 故不存在晶格常数。从表3的电化学数据可以看出, 随着

温度的升高, 首次充电比容量也随之增加。而首次放电比容量在 950 °C 时达到最大值, 当温度升到 1000 °C 时, 放电比容量降低。综合考虑, 煅烧温度在 950~1000 °C 之间时材料的电化学性能较好。

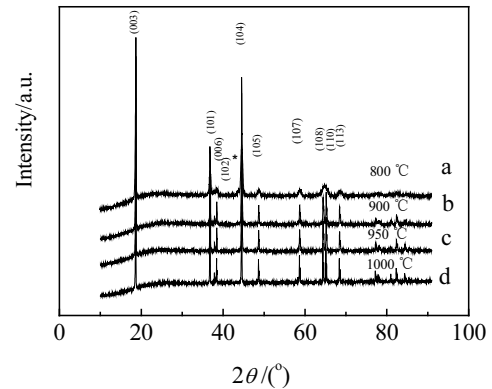


图2 不同烧结温度下产物的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of materials at different sintering temperatures

表3 不同烧结温度下材料的晶格常数及电化学性能值

Table 3 The lattice parameters and electrochemical properties of materials at different sintering temperatures.

Temperature/°C	a/nm	c/nm	c/a	$V/0.1^3\text{nm}^3$	Initial charge capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Initial discharge capacity/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	The first efficiency/%	The capacity retention after 10 cycles /%
800					139	123	88.5	95.1
900	0.286 05	1.423 55	4.977	100.88	166	138	83.1	81.2
950	0.286 09	1.423 61	4.976	100.91	181	150	82.9	84.7
1000	0.286 82	1.422 68	4.960	101.36	183	137	74.9	91.2

2.4 不同焙烧时间对材料放电容量及循环性能的影响

图3为 x 值为 0.20, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 摩尔比为 1.05, 合成温度为 950 °C, 不同煅烧时间下产物的放电比容量与循环次数的关系曲线。可以看出, 随

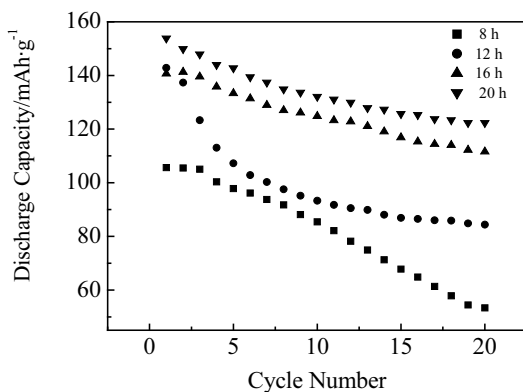


图3 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的循环曲线

Fig.3 Cycling curves of $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$

着焙烧时间的增加, 放电容量也随之增加。焙烧 16~20 h 时的容量衰减速率也明显低于焙烧 8~12 h。由此可见, 在煅烧时间为 8~20 h 时, 随着焙烧时间的延长, 材料的放电比容量和循环性能都得以提高。因此, 焙烧时间选择 20 h 为宜。

3 结论

1) 采用改进的高温固相反应法成功合成出锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x=0.20, 0.33, 0.40, 0.45$), 随钴含量的增加, 晶胞参数 a 、 c 和晶胞体积 V 都随之减小, 材料的循环性能逐渐提高。

2) $n(\text{Li})/n(\text{M})=1.10$ 时, 首次放电比容量和容量保持率最高, 材料的“阳离子混排”得到抑制, 结构的稳定性提高。

3) 煅烧温度在 950~1000 °C 之间, 焙烧时间选择 20 h 时材料的电化学性能较好。

4) 煅烧时间为 8~20 h 时, 随焙烧时间的延长, 材

料的放电比容量和循环性能都得以提高。

21(7): 999

参考文献 References

- [1] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem Lett*[J], 2001, 1: 642
- [2] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J Power Sources*[J], 2003, 119: 171
- [3] Naoaki Y, Tsutomu O. *J Power Sources*[J], 2003, (119~121): 171
- [4] He Y S, Ma Z F, Liao X Z *et al.* *J Power Sources*[J], 2007, 163: 1053
- [5] Guo J, Jiao L F, Yuan H T *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51: 3731
- [6] Lee M H, Kang Y J, Myung S T *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2004, 50: 939
- [7] Cho T H, Park S M, Yoshio M. *J Power Sources*[J], 2005, 142: 306
- [8] Cho T H, Shiosaki Y, Noguchi H. *J Power Sources*[J], 2006, 159: 1322
- [9] Wei Nini(韦旒妮), Lai Qiongyu(赖琼钰), Gao Yuan(高媛) *et al.* *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2005, 21(7): 999
- [10] Liao L, Wang X Y, Luo X F *et al.* *J Power Sources*[J], 2006, 160: 657
- [11] Park S H, Yoon C S, Kang S G *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2004, 49: 557
- [12] Li D C, Muta T, Zhang L Q *et al.* *J Power Sources*[J], 2004, 132: 150
- [13] Shaju K M, Subba G V R, Chowdari B V R. *Electrochimica Acta*[J], 2002, 48(2): 145
- [14] Sun Y, Ouyang C, Wang Z *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2004, 151: A504
- [15] Choi J, Manthiram A. *Solid State Ionics*[J], 2005, 176: 2251
- [16] Zhang L Q, Wang X Q. *J Power Sources*[J], 2006, 162: 629
- [17] Liu Yafei(刘亚飞), Cen Yanbin(陈彦彬), Bai Houshan(白厚善). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2007, 31(9): 690
- [18] Hu Xheshan(胡学山), Liu Xingquan(刘兴泉). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2006, 30(3): 183

Synthesis and Electrochemical Performances of Cathode Material $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ for Lithium-Ion Battery

Qiao Min, Zhang Hailang

(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries were synthesized by an improved high temperature solid-state method. The effects of x values ($x=0.20, 0.33, 0.40, 0.45$, Li/(Ni+Co+Mn) molar ratios $n(\text{Li})/n(\text{M})=(1.00, 1.05, 1.10, 1.15)$, sintering temperatures (800, 900, 950, 1000 °C) and sintering times (8, 12, 16, 20 h) on the performances of $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ were studied and the structures of products were characterized by X-ray diffraction (XRD). The results showed that the cycling performance was improved for higher Co content. The cathode material with excellent electrochemical performance was obtained by sintering the mixed raw materials with $n(\text{Li})/n(\text{M})=1.10$ at 950~1000 °C for 20 h.

Key words: $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$; solid-state method; lithium-ion battery; cathode material

Biography: Qiao Min, Candidate for Master, School of Chemical and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, P. R. China; Corresponding Author: Zhang Hailang, Postdoctor, Professor, Tel: 0086-510-85878026, E-mail: zhl8868@vip.163.com