

研究简报

掺镍型层状 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 正极材料的合成与电性能研究钟辉^{*1} 许惠¹ 汪文成² 周燕芳¹⁽¹⁾ 成都理工大学材料与生物工程学院, 成都 610059⁽²⁾ 成都雷雳高科技公司, 成都 610045

关键词: 锂离子电池 正极材料 层状 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$
分类号: O611.4 O614.111 O614.81+3

以嵌锂化合物作为正极材料的锂离子电池具有比容量大、电压高、自放电小等优点, 自1992年问世以来得以迅猛发展, 层状结构的 Li_2CoO_2 、 LiNiO_2 和尖晶石型 LiMn_2O_4 是目前研究最多的正极材料。但作为锂离子正极材料的 LiCoO_2 价格贵, 污染大; LiNiO_2 合成困难、安全性差; 尖晶石型 LiMn_2O_4 因放电比容量仅为 $110\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右而限制了其发展。锂锰氧化物因其污染小、价格低等优点成为目前最具吸引力的正极材料。具有 $\alpha\text{-NaMnO}_2$ 层状结构的 LiMnO_2 理论放电比容量为 $285\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 实际放电比容量可达 $190\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 是一种具有极大发展前景的正极材料^[1]。

未经掺杂的 LiMnO_2 正极材料在充放电过程中由于锂离子的反复脱出和插入, 晶体结构易发生变化, 逐渐向尖晶石结构变化, 并发生 Jahn-Teller 扭曲, 致使其充放电容量降低, 循环稳定性差。通过掺入其它半径和价态与 Mn 相近的金属离子进行改性是提高层状 LiMnO_2 的循环性能以及抑制其向尖晶石相转变的有效方法^[2]。Armstrong^[3, 4] 等通过掺入钴, 制备出层状 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 0.1, 0.2$), 其可逆容量达 $190\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 可抑制其向尖晶石结构转移, 并有助于克服 Jahn-Teller 扭曲, 显示出较好的循环稳定性。Paulsen 等^[5, 6] 通过掺入 Ni, 先制备出 P2 型 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, 然后通过离子交换法合成出 O2 型层状 $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, 在 2.0~4.2V 之间充放电, 容量在 $170\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 且有较好的循环稳定性。Ammundsen 等^[7] 用高温固相反应制备了

掺 Al 的 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_2$ 的正极材料, 在 2.0~4.20V 之间充放电, 首次容量可达 $180\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 10 次循环后, 容量基本无衰减, 但在 16 次循环后, 结构慢慢转变为尖晶石层状结构。Armstrong、Paulsen 等人的研究虽然大大推进了层状 LiMnO_2 的研究进展, 但其合成工艺极为复杂, 在前驱体 ($\alpha\text{-NaMnO}_2$) 和离子交换合成工艺中, 需在氩气气氛下反复高温煅烧, 且煅烧时间均在 24h 以上, 并用液氮反复淬火急冷; 同时合成出的层状 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{1-y}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}$) 正极材料放电曲线在 3.5~3.9V 范围内仍存在一微小的放电平台, 表明该材料在这一电压区仍存在一微小相变, 从而导致材料在 10 次循环后稳定性下降。

本文研究了在空气气氛下采用一次性高温煅烧及冰水急冷法制备出掺 Ni 的前驱体 $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$, 再进行离子交换得到层状结构的 $\text{LiMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 的正极材料。

1 实验部分

1.1 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 材料的制备

本实验采用高温固相反应和离子交换法制备 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 正极材料。将电解 MnO_2 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 按一定比例混合后, 于 600~900℃ 煅烧 10~20h, 用冰水急冷后干燥研磨, 得到前驱体 $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 。将研细的前驱体材料加入到熔融状态的硝酸锂中, 在 300~400℃ 下保温 4~8h, 用蒸馏水洗涤数遍, 80℃ 真空干燥 12h 以上, 即合成出正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 化合物。

收稿日期: 2002-11-25。收修改稿日期: 2003-01-10。

* 通讯联系人。E-mail: furge1978@163.com

第一作者: 钟辉, 男, 43 岁, 副教授; 研究方向: 能源材料。

1.2 分析测试

日本理学 D/MAC-3B 进行 XRD 分析。

将制备好的正极材料与乙炔黑粘结剂 (PTFE) 按 84: 8: 8(质量比) 混合均匀, 涂在铝箔集流体上, 以金属锂为负极, 电解液为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆/EC + DEC(1: 1) 溶液, 美国 Celgard 2400 为隔膜, 装配成模拟扣式电池, 然后用武汉 LANDBT1-10 蓝电测试仪进行恒流充放电测试, 充放电电流密度为 $0.25\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 充放电电压在 2.0 ~ 4.2V。

2 结果与讨论

2.1 前驱体焙烧时间对材料性能的影响

实验考察了在不同煅烧温度及煅烧时间下制备前驱体, 再用本文所述方法, 通过离子交换法制得 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 正极材料, 并进行 XRD 分析和充放电测试。

图 1 为样品 S1 ~ S4 前驱体 $\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 的 XRD 图。由图 1 可以出, 在 600℃ 及 700℃ 时均不能合成出具有层状结构的碱青铜, 在 800℃ 以上时, 可以合成出具有理想层状结构性的 $\alpha\text{-NaMnO}_2$, 为六角层状结构, 在 $2\theta = 15.9^\circ$ 时, 出现其 002 特征峰 (空间群 $C2/m$), 其 $a = 2.889\text{nm}$, $c = 11.14\text{nm}$, $c/a = 3.8547$ 。但在 900℃ 煅烧的前驱体 XRD 中有 Mn_2O_3 杂峰存在 (如图 1 中 * 所示)。同时由表 1 可以看出, 由 800℃ 合成的前驱体经离子交换后, 首次放电容量达 $178\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 10 次循环后仍有 $175\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 显示出较好的电化学性能, 900℃ 煅烧的前驱体尽管也有较高的比容量, 但其循环稳定性不及 800℃ 的样品, 故选择 800℃, 16h 为最佳的煅烧条件。

2.2 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 中 Ni 含量 (即 y 值) 的影响

按本文所述方法, 实验研究了在 800℃, 16h 条件下煅烧合成前驱体, 经离子交换制备的材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 在不同 y 值的电性能, 测试结果见表 2。

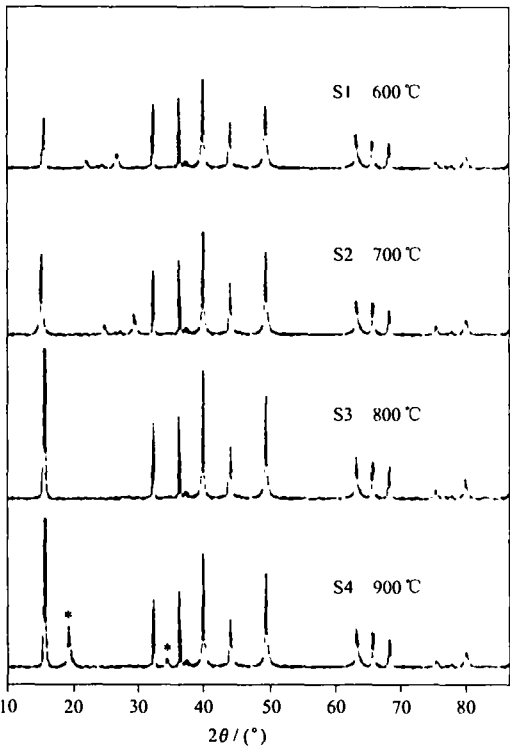


图 1 不同煅烧温度下前驱体的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of precursors at different calcine temperatures

由表 2 可以看出, 未掺 Ni 时, 材料基本没有电容量, 也许未形成层状结构。但随着 Ni 含量的增加, 材料的比容量逐步增加, 且当 $y = 0.3$ 时, 材料显示出较高的比容量和较好的循环稳定性。这说明 Ni 的掺入有助于层状结构的形成和材料结构稳定性的提高。但当 $y = 0.4$ 时, 材料的稳定性急剧下降。Paulsen 等^[8]指出, 在 Li-Mn-O 系正极材料中, 如果 Mn 的平均化合价大于 3.5, 有助于抑制 Jahn-Teller 扭曲, 保持材料结构的稳定性。在掺 Ni 型的材料 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 中, 若 Ni 在材料中的化合价为 +2 价, 则前面的分子式可写为 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}_{1-3y}, \text{Mn}^{\text{IV}}_{2y}]\text{O}_2$, 当 $y = 1/3$ 时, Mn 的平

表 1 前驱体的煅烧条件对材料放电容量的影响

Table 1 Relation of the Calcine-Temperature of Precursors and the Discharge Capacity

sample	temperature/℃	the first discharge capacity /(mAh · g ⁻¹)	the third discharge capacity /(mAh · g ⁻¹)	the tenth discharge capacity /(mAh · g ⁻¹)
S1	600	18	13	9
S2	700	27	23	19
S3	800	178	181	175
S4	900	171	168	159

* All the samples are calcined for 16h.

表 2 不同 Ni 含量对材料放电容量的影响

Table 2 Relation of Different Ni Contents and the Discharge Capacity

sample	y	the first discharge capacity / (mAh · g ⁻¹)	the third discharge capacity / (mAh · g ⁻¹)	the tenth discharge capacity / (mAh · g ⁻¹)
S5	0	14	13	13
S6	0.1	154	146	133
S7	0.2	162	155	147
S8	0.3	178	181	175
S9	0.4	162	140	113

表 3 不同锂含量对材料放电容量影响

Table 3 Relation of Different Li Contents and the Discharge Capacity

x	composition of sample	the first discharge capacity / (mAh · g ⁻¹)	the third discharge capacity / (mAh · g ⁻¹)	the tenth discharge capacity / (mAh · g ⁻¹)
0.60	$\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$	155	157	148
0.70	$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$	178	181	175
0.85	$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$	173	172	166
1.00	$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$	172	169	165

均化合价恰好为 +4 价, 为 Mn 的最稳定价态, 此时的材料 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}^{II}_{1/3}\text{Mn}^{IV}_{2/3}]\text{O}_2$ 具有最稳定的结构。因而在充放电循环时既可抑制材料的 Jahn-Teller 效应又有助于阻止其向尖晶石转移, 保持原层状结构。但当 $y > 0.33$ 时, 材料中就可能出现 NiO 杂相而影响材料的循环稳定性。实验证明, 当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 0.3 : 0.7$, 即 $y = 0.3$ 时具有较优异的电化学性能。

2.3 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 中钠含量即 x 值的影响

正极材料 Li_xMO_2 中, 锂离子含量 x 对材料充放电容量有显著的影响, 理论上 x 越大, 在充电过程中就会有更多的锂离子可以脱出, 相应材料的比容量就越高。而材料中的锂含量与前驱体中 Na 离子含量呈一一对应关系。前驱体 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 中 Na 的含量决定了产物 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 中 Li 的含量。

实验取 $n(\text{Na}) : n(\text{Ni} + \text{Mn}) = 0.6 : 1.0$ 、 $0.7 : 1.0$ 、 $0.85 : 1.0$ 、 $1.0 : 1.0$ 其中 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 0.3 : 0.7$, 于 800℃ 煅烧 16h 后制得的前驱体, 离子交换时锂的用量均是所对应样钠的 10 倍, 制得的正极材料进行组成分析及电性能测试, 实验结果见表 3。

表 3 可见, 在 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 结构中, 配料中 x 值的增加并不一定能导致最终材料中 x 的增加, 材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 中 x 只能在 0.7 左右。 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 中钠含量的增加对材料的电性能没有很大的影响。这一结果与 Paulsen 等^[6]尝试在 $\text{Na}_{2/3+x}\text{MO}_2$ 中提高 x 值, 结果证明多余的钠与 M 等形成一种可溶于水的具有刺激性气味的中间相而根本未进入到最终层状结构的材料中的研究结果相一

致。

2.4 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 材料的电化学性能

图 2 为合成出的 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 正极材料的充

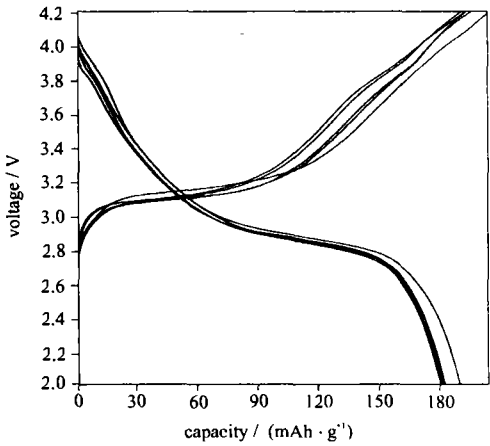


图 2 样品的充放电曲线

Fig. 2 Charge and discharge curves of the sample

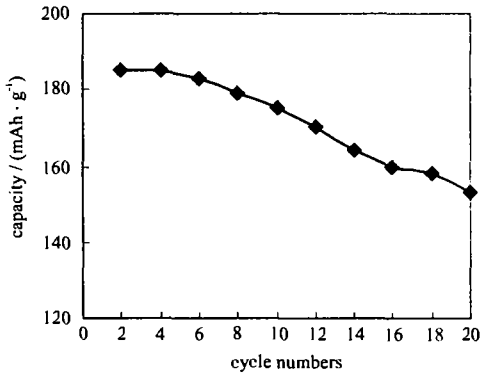


图 3 循环次数与稳定性的关系曲线

Fig. 3 Relationship of cycle numbers and stability

放电曲线。图中表明,充放电曲线极类似于 LiCoO_2 的充放电曲线,材料在 2.8 ~ 3.0V 有一明显的充放电平台,有别于 Paulsen 等^[5,6]的研究结果,在 3.8 ~ 4.0V 不存在微小的放电平台,经 10 次循环后放电比容量未见明显的衰减,充放电曲线重现性较好,表明材料 2.0 ~ 4.2V 范围内未发生结构变化,材料有较好的电化学稳定性。图 3 为充放电循环次数对比容量的影响。显然,首次放电比容量达 $178\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 20 次循环后,仍具有 $158\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,容量保持率达 88%,显示出良好的电化学稳定性。

3 结 论

本研究采用较为简单的工艺,在空气气氛中经固相合成—离子交换法合成出具有 O_2 特征的掺镍型层状 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 正极材料,其前驱体 $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 合成的最佳条件是 800°C 煅烧 16h; 其 $x=0.7$, $y=0.3$, 材料具有较好的电化学稳定性,

首次放电比容量达 $178\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经 20 次循环,其容量保持率可达 88%。

参 考 文 献

- [1] Brouns S. *J. Electrochem. Acta*, **2000**, **45**(8), 2461.
- [2] Sakurai T., Kimura T., Sugihara T. *J. Power Sources*, **2001**, **97** ~ **98**, 366.
- [3] Armstrong A. R., Robertson A. D., Bruce P. G. *J. Electrochem. Acta*, **2000**, **45**(1), 285.
- [4] Armstrong A. R., Gitzendanner R., Bruce P. G. et al *Chem. Commun.*, **1998**, 1883.
- [5] Paulsen J. M., Thomas C. L., Dahn J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(10), 3560.
- [6] Paulsen J. M., Dahn J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(7), 2478.
- [7] Amundsen B., Desilvestro J., Groutso T. et al *Electrochemistry Communications*, **2002**, **4**, 397.
- [8] Paulsen J. M., Dahn J. R. *Solid State Ionics*, **1999**, **126**, 3.

Studies on the Layered $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ Cathode Material: Synthesis, Structure and Electrochemical Properties

ZHONG Hui^{*·1} XU Hui¹ WANG Wen-Cheng² ZHOU Yan-Fang¹

(¹ Dept. of Material and Bio. Engineering of Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

(² LeiLi High-Tech Development Co., Ltd No. 33 Wuqing Road Chengdu 610045)

A kind of cathode material of layered $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ characterized with the O_2 type has been synthesized by a simple method. Its precursor $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ has been prepared from manganese dioxide, nickel hydroxide and sodium carbonate at high temperature in air and quickly cooled in cold water, then it has been exchanged by the melted LiNO_3 at $300 \sim 400^\circ\text{C}$ in air. The effects of calcine-temperature for the precursors and its compositions (the content of Na and Ni) on the electrochemical properties of the material $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ have been investigated by XRD and electrochemical tests. The results show that the sample $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ has the best electrochemical properties which shows only one charge-discharge potential stage of 2.8 ~ 3.0V and has a high specific capacity over $180\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ cycled between 2.0 ~ 4.2V. A significant structure transformation to the spinal-type phase has not been found in the charge-discharge cycling and the discharge specific capacity around $165\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ has remained after the 20th cyclings for the material.

Keywords: lithium ion battery cathode material layered $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$