

## 层状正极材料 $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的制备及电池性能

陈 丽 田宜灵\* 杨 俊 贾东镇

(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

关键词:  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ; 固-液相合成法; 比容量; 充放电效率; 循环性能

中图分类号: O614.11; O614.81+3; O614.81+2; O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-1105-04

### Preparation of Positive Material $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ for Li Ion Battery

CHEN Li Tian Yi-Ling\* YANG Jun JIA Dong-Zhen

(Chemistry Department of Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract:** A positive material  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  has been prepared by using solid-liquid phase method. A layer structure similar to  $\text{LiMnO}_2$  was shown by XRD analysis. The positive electrode of the material had a higher specific capacity, and the reversible specific capacity and irreversible capacity increased with the increase of charge cut-off voltage which has the optimum value of 4.4 V. The battery using the material had higher initial charge-discharge efficiency and better high rate discharge performance, and the cyclic life had also been improved obviously. At the same time, the battery was with excellent high and low temperature performance, and safe performance.

**Key words:**  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ; solid-liquid phase synthesis method; specific capacity; charge-discharge efficiency; cyclic life

## 0 引 言

为解决目前日益严重的汽车尾气排放对城市空气造成污染问题,作为绿色能源的锂离子电池已成为动力电池的首选对象。国际上,高容量、大功率锂离子电池早于 1995 年已开始研制。1996 年,我国天津电源研究所也进行了大容量锂离子蓄电池及电池组的探索<sup>[1]</sup>。目前,锂离子电池的正极材料是制约其大规模推广应用的关键。现研究正极材料主要包括具有层状结构的  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMnO}_2$  及具有尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等。其中  $\text{LiCoO}_2$  作为目前唯一已经商业化的正极材料具有理论容量高、可循环性能好等优点,但因 Co 资源的相对缺乏导致其价

格高昂。

$\text{LiNiO}_2$  则因合成条件十分苛刻,受合成温度及气氛的影响较大,同时还因易出现  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Li}^+$  混排的现象<sup>[2]</sup>而限制其应用。相比之下,锂锰氧化物因稳定性好、污染低、价格便宜等优点成为最具有吸引力的正极材料之一<sup>[3]</sup>。其中  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  系统为尖晶石结构,因其理论容量较低,在空气中不稳定,循环性能差等缺陷限制了其进一步的应用。现多通过掺杂其他金属离子来稳定其晶型结构<sup>[4-6]</sup>。而正交  $\text{LiMnO}_2$  系统为岩盐结构的层状结构,该结构比尖晶石结构更易于锂离子的脱嵌,扩散系数更大<sup>[7]</sup>,可较大地提高其容量。例如,用离子交换法制备的层状  $\text{LiMnO}_2$ ,其比容量可高达  $270 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[8]</sup>,但该结构在充放电过程

收稿日期:2004-12-20。收修改稿日期:2005-05-08。

\*通讯联系人。E-mail: tianyiling@eyou.com

第一作者:陈 丽,女,33 岁,讲师;研究方向:电化学。

中发生的层状结构与尖晶石结构间的相转变会影响锂的脱嵌和嵌入<sup>[9,10]</sup>。

本文通过在层状  $\text{LiMnO}_2$  中掺入一定量的 Co 和 Ni 制备出一种优良的新型复合材料,以期获得良好的理化性能、电化学性能。

1 实验部分

1.1 正极材料的制备及结构分析

将  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  及  $\gamma\text{-MnO}_2$  原料按化学计量比配置, 倒入盛有酒精的烧杯中用超声波振荡仪振荡约 0.5 h, 强力搅拌 1~2 h 后于 120  $^\circ\text{C}$  下真空干燥 24 h, 然后放入研钵中充分研磨 2~3 h 得先驱体粉末。将该先驱体粉末压成直径为 19 mm 的薄片后置于在马弗炉中, 先在 400  $^\circ\text{C}$  下预热 4 h, 再在 800  $^\circ\text{C}$  的高温下焙烧 20 h, 此后关仓以 1  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度降温。冷却后的产物在玛瑙研钵中研磨成细小粉末, 过 200 目, 即制得正极活性物, 其振实密度为 1.775  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

对制备的正极活性物的物相结构采用 SIEMENS D5000 型 X 射线衍射(XRD)分析, 以 Cu 靶的  $K\alpha$  为辐射源( $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$ ), 采用步进扫描, 扫描范围  $15^\circ\sim80^\circ$ , 扫描速度为  $0.48^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ , 工作电压为 35 kV。

1.2 工作电极的制备及模拟电池组装和测试

将 93%的正极活性物质与 3%的乙炔黑导电剂混合, 加入 4%的聚偏氟乙烯(PVDF)和适量的 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)(NMP 的用量以膏状体能均匀涂布为准), 搅拌均匀成膏状涂覆在铝箔上而后制得工作电极。在 MBRAUN 手套箱中将工作电极和金属锂对电极组装成模拟电池, 静置 12 h 后在 LAND-CT2001A 测试仪上进行比容量和容量效率的测试。

1.3 全电池组装以及测试

将上述正极与由石墨和 PVDF 组成的负极在干燥室中组装成电池, 并注入 1.15  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的电解液, 其中电解液的溶质为  $\text{LiPF}_6$ , 溶剂为  $\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}=1:1:1$  的混合体系(EC:碳酸乙酯;DMC:碳酸二甲酯;EMC:碳酸甲乙酯), 然后在 Maccor 自动充放电仪器

上进行电化学性能测试, 电压范围 3.0~4.5 V。同时对其安全性能(包括过充性能, 短路性能, 高温贮存性能, 以及自由跌落性能) 进行了测试。其中采用 9380L 测试仪和内阻测试仪进行高温贮存性能测试; 采用 LPS302A 恒流恒压源进行过充安全性能测试。

2 结果与讨论

2.1  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  材料的 XRD 测定结果

图 1 给出了的  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  的 XRD 图。由图可知, 该材料与  $\text{LiMnO}_2$  材料的主要衍射线分布规律(JCPDS88-1750)基本相符, 三强线的  $2\theta$  角基本一致, 其余线的位置亦基本相符, 说明  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  具有类似  $\text{LiMnO}_2$  的层状结构。与标准衍射图显示出的差别可能是由于掺杂的 Co 和 Ni 占据了晶格中相应位置造成原子位置改变的结果。同时可以看出, 图 1 中杂峰较少, 说明所制备的  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  纯度较高。

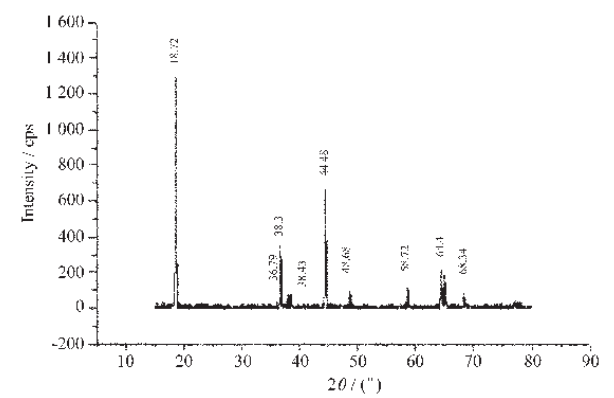


图 1  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  的 XRD 图  
Fig.1 XRD pattern of  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$

2.2  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  模拟电池及全电池的电性能测试结果

2.2.1  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  的模拟电池测试

分别测试了 3~4.3 V、3~4.4 V、3~4.5 V (相对于金属锂的电位)电压范围内,  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  粉末制备的模拟电池在电流密度为 0.5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时的充放电数据见表 1。

表 1  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  的首次充放电数据

Table 1 Initial charge-discharge data for  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$

| Charge-discharge voltage / V | Initial charge capacity / ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Initial discharge capacity / ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Irreversible capacity / ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 3~4.3                        | 166                                                          | 142                                                             | 24                                                         |
| 3~4.4                        | 194                                                          | 166                                                             | 28                                                         |
| 3~4.5                        | 214                                                          | 169                                                             | 45                                                         |

从表 1 可以看出,首次充放电容量、不可逆容量均随充电截止电压的升高而增大,且通过提高充电截止电压从 4.3~4.5 V 可使放电容量的利用率得到明显提高,分别增加了 16% 和 17%。首次充放电时的不可逆容量的大小代表电极反应的可逆程度,较低的充电截止电压时,电极的可逆容量较高。对此认为,不可逆容量随充电截止电压的升高而增大是由于电池内阻的增加造成的。一般认为电池内阻的增加源于固体颗粒的粉化、Mn 的析出以及电解液的氧化分解,但上述因素在一次循环中不可能造成放电容量的迅速衰退,因此认为当充电截止电压大于 4.4 V 时产生的相变<sup>[9-11]</sup>造成  $\text{Li}^+$  在晶体中扩散速度的减小,即  $\text{LiMnO}_2$  的层状结构向尖晶石结构的晶型转变减小了  $\text{Li}^+$  的活动空间,因而限制了  $\text{Li}^+$  在晶

体中进行迅速脱嵌反应的通道。因此当充电截止电压增大到 4.5 V 时,首次放电容量增加不明显,而不可逆容量显著增加。与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在高电位下易出现容量衰减的结论相一致<sup>[12]</sup>。故此可以认为最适合的充电电压为 4.4 V。

## 2.2.2 $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的全电池测试

### 2.2.2.1 全电池的首次充放电效率和倍率放电性能

以自制  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  材料为正极活性物质组装全电池进行首次充放电效率测试。以 0.1 C 进行充电,截止电压为 4.4 V,然后以 0.5 C 放电至终止电压 2.75 V。初始放电容量达到 889 mAh,首次充放电效率为 91%。

该电池的常温倍率放电性能测试结果见表 2。

表 2  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  的倍率放电数据(25 °C)

Table 2 Rate discharge data of  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  (25 °C)

| Rate / C | Discharge Capacity / mAh | Rate / % <sup>(1)</sup> | 3.6 V Plateau / mAh |
|----------|--------------------------|-------------------------|---------------------|
| 0.2      | 868                      | 100                     | 772                 |
| 0.5      | 853                      | 98                      | 659                 |
| 1.0      | 839                      | 97                      | 452                 |
| 2.0      | 824                      | 95                      | 229                 |
| 3.0      | 792                      | 91                      | 65                  |

<sup>(1)</sup> the ratio of discharge capacity at different rates vs 0.2 C.

从表 2 可以看出,该电池在 3.0 C 倍率下的放电容量为 792 mAh,为 0.2 C 倍率下的 91%,说明该  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  粉末的大电流放电性能较好,这可能是因为锂离子在该材料的层状结构中具有较大的扩散系数,有利于快速充放电的实现,因而该材料有望成为动力电池的正极材料。但在 3.0 C 大倍率下放电平台容量仅为 65 mAh,占放电容量的 87%,说明其平台性能有待进一步的提高。

### 2.2.2.2 全电池的循环寿命性能

在 25 °C 的环境中对该电池以 1 C 率放电,然后以 1 C 率恒流充电至 4.4 V,再以 4.4 V 恒压充电至充电电流小于 20 mA 充电结束,转入下一次循环,按此程序进行循环寿命测试实验,测试结果见图 2。

如图所示,电池在循环达到 100 次时,放电容量仍然占初始放电容量的 90% 以上,在循环达到 140 次时,放电容量依然为 88%。可见以此材料为正极制得的电池具有良好的循环性能。这可能是因为在本  $\text{LiMnO}_2$  基体结构中加入一定计量的 Ni 和 Co 原子之后,由于 Ni、Co 的原子半径小使所制备的晶胞相

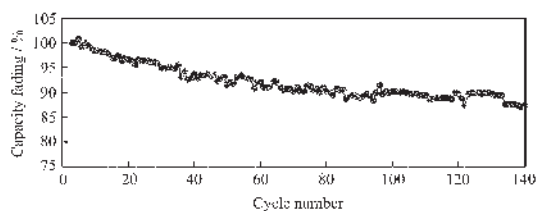


图 2  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  的循环性能曲线

Fig.2 Curve cycle life for  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$

对较小,在  $\text{Li}^+$  脱嵌时晶胞承受的结构扭曲变形小,加强了其三维隧道的结构稳定性<sup>[8]</sup>,且减弱了 Mn 与电解液溶质之间的作用,同时抑制了充放电过程中  $\text{LiMnO}_2$  层状结构向尖晶石结构的转换,因而循环性能得到改善。这与  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ <sup>[13]</sup> 的实验结论一致。

### 2.2.2.3 全电池的高低温放电性能测试和安全性能测试

将所制电池分别在 60 °C 和 -20 °C 下搁置 4 h,然后以 1 C 率放电至终止电压 2.75 V,测试其放电容量,并与常温容量进行比较,60 °C 时容量仍为 870

mAh, 是其常温容量的 104%, -20 °C 时容量为 573 mAh, 仍为常温容量的 69%, 表明由该材料制备的电池具有较好的高低温性能。

进一步对所制电池进行了炉热、短路、过充、撞击等安全性能测试, 结果表明, 在所有测试中电池均达到国家规定的标准, 而且以 3 C 率电流过充至 10 V 时, 未见起火或爆炸, 显示了非常优秀的安全性能。

### 3 结 论

用液固相结合的合成法制备了一种新型的锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ , 它具有如下特性:

(1) XRD 分析证明该材料具有类似  $\text{LiMnO}_2$  的层状结构。

(2) 该材料有较高的比容量, 而且随着充电电压的增高, 其可逆比容量和不可逆容量均随之增加, 并得到最佳的充电截止电压为 4.4 V。

(3) Ni 和 Co 原子的加入可增强其三维隧道结构的稳定性, 该材料制备的电池具有较高的首次充放电效率, 大倍率放电性能较好, 循环性能有较大改善。

(4) 该材料具有优良的高温性能和安全性能。

### 参考文献:

[1] FENG Xi-Kang(冯熙康), ZHU Jin-Chao(朱进朝), CHEN Yi-

Kui(陈益奎), et al. *Dianyuan Jishu(Chinese Journal of Power Sources)*, **1999**, **23**(3):186~190

[2] Delmas C, Peres J P, Rougier A, et al. *J. Power Sources*, **1997**, **68**(1):120~125

[3] ZHU Wen-Hua(朱文化), ZHANG Deng-Jun(张登君), ZHANG Guan-Dong(张冠东), et al. *Dianyuan Jishu(Chinese Journal of Power Sources)*, **1996**, **20**(1):5~7

[4] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**:1607~1613

[5] Li G, Ikuta H, Uchida T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**:178~182

[6] Momchilov A, Manev V, Nassalevska A, et al. *J. Power Sources*, **1993**, **41**(3):305~314

[7] Vitins G, West K. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:2587~2592

[8] Robert A, Armstrong A, Bruce Peter G. *Nature*, **1996**, **381**(6582):499~500

[9] Gummow R J., Liles D C, Thackeray M M. *Mat. Res. Bull.*, **1993**, **28**:1249~1256

[10] Koetschau I, Richard M N, Dahn J R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(9):2906~2910

[11] Young-II Jang, Nancy J, Dudney Douglas A Blom, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(11):1442~1447

[12] Yoshio Masaki, Xia Yongyao, Ikeda Kazutaka, et al. *Mat Res. Soc. Symp. Proc. Vol.393*. Pittsburg, PA, USA: Materials Research Society, **1995**.91~100

[13] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J. Power Sources*, **2003**, **119**~**121**(1):171~174