

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正极材料的制备与倍率性能研究

王海燕 唐爱东 黄可龙* 荆 涛 赵 薇

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 在碳酸盐共沉淀法中引入超声波技术,合成锂镍钴锰前驱体,然后通过高温煅烧制备了 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正极材料,采用扫描电镜(SEM)、X 射线能谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)、差示量热扫描(DSC)、循环伏安法(CV)及充放电测试等手段对材料进行了表征。结果表明,材料在 700~1 000 °C 下均能形成六方层状 α -NaFeO₂ 结构,其晶体有序化程度随着煅烧温度的升高而升高。SEM 分析显示材料颗粒分散非常均匀,平均粒径约 200 nm。在 2.8~4.3 V, 0.1C 下,900 °C 煅烧得到的材料首次放电比容量达 156.3 mAh·g⁻¹。而在 1C、2C、5C、10C 下,其放电比容量仍分别为 137.8、129.3、114.4、95.5 mAh·g⁻¹,在前 5 次循环后容量基本保持不变,在 1C 下前 40 次循环的容量保持率为 96%。该材料显示了良好的倍率性能。DSC 结果表明,在同样充电至 4.2 V 的条件下, Li_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的热稳定性性能优于 Li_xMn₂O₄ 和 Li_xCoO₂。

关键词: LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂; 碳酸盐共沉淀法; 超声波技术; 制备; 倍率性能

中图分类号: O614.111; O614.81; O614.7*11; TM 911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0593-07

Preparation and Rate Capability Study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ as Cathode Material

WANG Hai-Yan TANG Ai-Dong HUANG Ke-Long* JING Tao ZHAO Wei

(College of Chemical & Chemical Engineering, Central South University, Changsha Hunan 410083)

Abstract: LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ was prepared by a carbonate co-precipitation method combined with an ultrasonic technique, followed by a high temperature solid state reaction. Related characters were investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge cycling. It's found that the material could form a hexagonal structure (α -NaFeO₂), calcined at 700~1 000 °C and the ordering degree of crystal increased with the increasing of calcined temperature. The particle size was about 200 nm and its distribution was uniform, as observed by SEM. Initial discharge capacity of 156.3 mAh·g⁻¹ of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ prepared at 900 °C was obtained between 2.8 and 4.3 V, at 0.1C-rate. The initial discharge capacity of 137.8, 129.3, 114.4, 95.5 mAh·g⁻¹ was observed at 1C, 2C, 5C, 10C, respectively. The electrode showed good rate capability since little capacity fade appeared after 5 cycles at different rates even at 10C and 96% of initial discharge capacity was maintained after 40 cycles at 1C. Besides, thermal stability of Li_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(4.2 V) showed by DSC was better than that of Li_xMn₂O₄ and Li_xCoO₂.

Key words: LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂; carbonate co-precipitation; ultrasonic technique; preparation; rate capability

自从 2001 年 Ohzuku 等^[1]首次制备出 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 以来,该材料就以具有高比容量、循环性能稳定、成本相对较低、安全性能良好等特点受到研究者的广泛关注^[2-5]。在 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 中,镍、钴、锰

属于同周期相邻元素,且 LiCoO₂ 和 LiNiO₂ 都具有 α -NaFeO₂ 层状结构,它们能以任意比混合形成固溶体并保持层状结构不变^[6],在锂离子脱嵌过程中,其结构变化与 LiMnO₂、LiNiO₂、LiCoO₂ 相比要小得多。

收稿日期:2007-10-22。收修改稿日期:2008-01-15。

国家自然科学基金项目资助(No.50542004),中南大学 2006 年研究生学位论文创新选题和米塔尔创新选题(06MX04)。

*通讯联系人。E-mail:klhuang@mail.csu.edu.cn

第一作者:王海燕,男,25 岁,硕士研究生;研究方向:功能材料及电化学。

该材料被认为是最好的能取代 LiCoO_2 的正极材料之一,也被认为是用于纯动力电源(EV)和混合型动力电源(HEV)的理想选择^[2]。

然而,相较于 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的高倍率性能不佳,影响了其更广泛的应用^[7,8]。已有的研究表明掺杂和包覆等改性手段虽然能有效提高材料在较低电流密度下的循环稳定性,但是用于改善高倍率性能的相关报道却很少^[9,10]。近来,纳米级的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 被证明能大幅度提高材料倍率性能。Zhang 等^[11]以乙醇为溶剂,氢氧化钾的乙醇溶液为沉淀剂,制备出了纳米粒径的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,该材料在 1C、50C、100C 下首次放电容量分别为 160、129、123 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。即使在 300C 下前 20 次循环容量保持率仍为 70%。作者认为材料的纳米尺寸是倍率性能提高的重要原因,由于材料粒径为 10~40 nm,活性物质与电解液的接触面积非常大,同时锂离子的扩散路径较小,有利于高电流密度下锂离子在材料表面的脱嵌。在传统的液相法制备过程中,沉淀的基本粒子容易发生团聚形成粒径很大的二次颗粒,导致分散不均,这不利于锂离子在材料中的脱嵌及传递。

目前, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备方法主要有高温固相法^[12,13]、共沉淀法^[14,15]、溶胶凝胶法^[16,17]、喷雾热解法^[18,19]、合金电解法^[20]等。其中,共沉淀法包括氢氧化物共沉淀和碳酸盐共沉淀两种。Cho^[14]认为,在氢氧化物共沉淀中,Mn 不仅以 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的形式沉淀,还会部分氧化成 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} ,以 MnOOH 或 MnO_2 的形式沉淀出来。由于 Mn 在碳酸盐溶液中以 Mn^{2+} 存在,很稳定,不存在被氧化的现象。另外,我们研究发现碳酸盐共沉淀法在中性条件下就能制备出形貌良好的目标材料,而氢氧化物共沉淀法对溶液酸度的要求非常高。超声场技术在材料的合成中有着广泛的应用,通过超声波的强烈振动,可以强化传质传热,促进化学反应,在共沉淀过程中实现沉淀物的均匀混合,使组分分布更加均匀,沉淀物颗粒细小,分散性好,活性高^[21]。本文采用碳酸盐共沉淀法并引入超声波技术,制备出了颗粒细小、分散性良好的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料,重点研究了该材料的倍率性能。

1 实验部分

1.1 材料的合成

将 100 mL 物质的量比为 1:1:1(均 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的适当硝酸镍、硝酸钴、乙酸锰混合溶液与 103 mL

物质的量浓度为 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液分别同时以 $2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度缓慢滴入装有少量蒸馏水的烧杯中生成共沉淀,控制反应温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$,用电动搅拌机搅拌分散,多余的 3mL Na_2CO_3 溶液是为了使金属完全沉淀。在滴定 0.5 h 和滴定完全后将烧杯置于超声场中(频率 40 kHz,电功率为 100 W),分别超声分散 0.5 h,1 h。静置 4 h,将过滤后的沉淀物在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥得到前驱体,考虑到锂在高温下会有一定的损失,故按 $n_{\text{Li}}:n_{\text{M}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})}=1.05:1$ 的比例加入 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$,球磨 5 h。以 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将前驱体加热至实验设定温度,恒温煅烧 8 h,然后再以相同的速率降温到 $600\text{ }^\circ\text{C}$,保温 4 h,最后冷却到室温得到目标产物。根据上面的实验路线,不引入超声波制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,其他条件相同。为方便下文表述,将未引入超声波技术制备的材料标记为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{a})$,引入超声波的目标材料的标记为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{b})$ 。

1.2 测试方法

采用 XPert 型 X 射线衍射仪进行物相分析。工作条件:管压 36 kV,管流 30 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$,采用石墨单色器,步宽 0.02° ,停留时间 0.2 s,扫描范围 $10^\circ<2\theta<90^\circ$ 。在 JSM-6390 型扫描电镜上观察样品的形貌。在 OXFORD 型能谱分析仪上做 EDS 分析。

将正极活性物质、乙炔黑和粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)按质量比 85:10:5 充分混合均匀, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 4~5 h,然后将其制作成膜片,涂于不锈钢网上,并用油压机压成厚度均匀的正极膜。以金属锂片为负极, $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 EC:DEC:DMC (体积比为 1:1:1)混合溶液为电解液,在 UNILAB MBRAUN 惰性气体手套箱内组装模拟扣式电池。

用蓝电测试仪进行充放电测试,充放电制度如下:以一定的电流密度恒流充电至 4.3 V,在 4.3 V 下恒压至电流小于 0.02 mA,然后以相同的电流密度恒流放电至 2.8 V。用 IM6 型电化学工作站进行循环伏安测试,扫描速度为 0.05 mV/s,扫描电压范围为 2.8~4.5 V,扫描 5 个循环。

以石墨为负极, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (自制)、 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 为正极组装电池充电至 4.2 V,电解液成分同上。然后拆开每个电池剥取适量的正极材料在 STA449C 型差热分析仪进行热分析测试,实验在氮气气氛中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度进行,测试温度范围从 40~400 $^\circ\text{C}$ 。用做对比实验的 LiCoO_2 和

LiMn₂O₄ 由东莞新能源科技有限公司提供。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 为不同煅烧温度下制备的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(b)的 XRD 图。为了表述方便,我们将在 700、800、900、1 000 ℃制备的材料分别以 b7、b8、b9、b10 表示。其晶胞参数及 I_{003}/I_{104} 值见表 1。从图 1 可以看出,上述 4 种材料都具有层状 α -NaFeO₂ 结构,属于 $R\bar{3}m$ 空间群。同时,并没有其它杂质峰出现,说明制备的材料为纯的目标产物。本实验中,材料的晶胞参数 a 和 c 随煅烧温度的升高有稍微的增加,而 c/a 值有微弱的减少,变化都非常小。另外,b9 和 b10 的每个峰都窄而尖,特别是(006)和(102),(018)和(110)两组峰的分裂非常明显,而且随着煅烧温度的增大,(003)衍射峰的面间距逐渐变大,表明层间电子向层内转移,层内电子之间的相互作用增强,层内结构更加紧密,材料的二维结构稳定性增强,层状结构更加明显^[16]。在 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 中,锂离子位于 3a 位,过渡金属元素镍、钴、锰位于 3b 位,氧原子位于 6c 位,由于 Ni²⁺与(0.069 nm)和 Li⁺(0.067 nm)半径非常接近,3a 位与 3b 位容易出现锂离子与镍离子的混排现象,从而导致材料电化学性能的下降^[3]。在具有层状 α -NaFeO₂ 结构材料的 XRD 图谱中, I_{003}/I_{104} 衍

射峰强度之比 R 被认为能反映材料中阳离子的混排程度^[4,22],即晶体的有序度。当比值小于 1.2 时,离子混排度将显著增加,影响材料的电化学性能。值得注意的是, R 值随煅烧温度的增加明显增大,b7 的 R 仅为 0.802,其离子混排度最大,b9 的 R 为 1.386,已经大于 1.2,b10 的 R 值最大(1.673),表明其晶体有序度最好。不过 b10 样品出现少量的烧结,因此本文后面分析采用的材料皆为 b9。

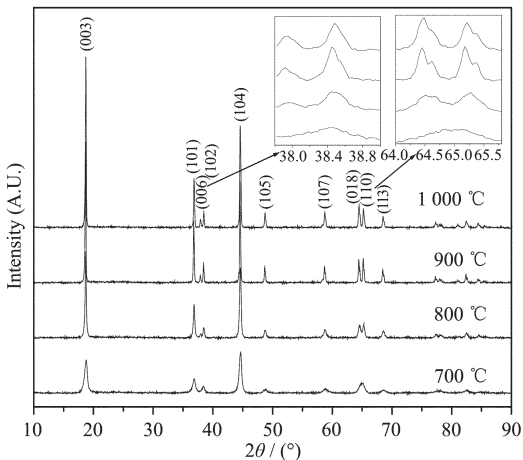


图 1 不同煅烧温度下制备的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(b)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(b) synthesized at different temperatures

表 1 不同煅烧温度下制备的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(b)材料的晶胞参数

Table 1 Crystallographic data of the LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(b) synthesized at different temperatures

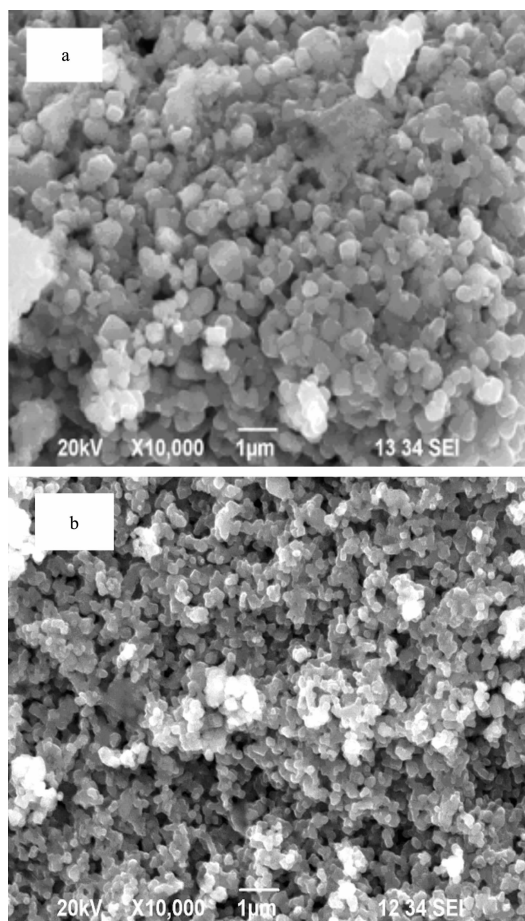
Sample	a / nm	c / nm	c/a	I_{003}/I_{104}
b7	0.2843	1.4163	4.982	0.802
b8	0.2843	1.4164	4.982	1.236
b9	0.2844	1.4164	4.980	1.386
b10	0.2845	1.4165	4.979	1.673

2.2 形貌及元素分析

图 2 是在 900 ℃煅烧制备的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (a)和 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(b)的扫描电镜图。由图可以看到样品(a)的颗粒粒径大小不一,在 300~800 nm,样品(b)的颗粒粒径约为 200 nm。与 Ohzuku 等^[1]和 Myung 等^[15]的相关报道相比,本文两种工艺制备的材料颗粒基本粒子比较分散,没有形成明显的粒径更大的二次粒子,颗粒粒径也都要小。主要原因可能是在煅烧环节,碳酸盐在预处理过程中的热分解以及 CO₂ 气体放出时产生的膨胀和空间阻隔效应,可进一步减少微粒间的团聚,有效地抑制产物颗粒长

大,上述解释与高媛等^[23]认为尿素在前驱体煅烧过程中所起作用一致。对比两种材料的形貌可知样品(b)颗粒粒径要更加细小、均匀,而且颗粒的分散性也要比样品(a)要好,图中样品(a)出现了一定的团聚。根据 Zhang 等^[11]人的结论,活性材料的粒径越小,分散性越好,越有利于材料倍率性能的提高。因此本文中,可以预见引入超声波制备的目标材料(b)颗粒将具有更好的电化学性能。

将引入超声波技术制备的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 材料在放大 1 000 倍下做了 EDS 分析,结果见图 3。材料中没有出现其他的杂质元素,从而也可以证明沉



(a) without ultrasonic dispersion; (b) with ultrasonic dispersion

图 2 900 °C煅烧下制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的扫描电镜图

Fig.2 SEM spectrums for the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized at 900 °C

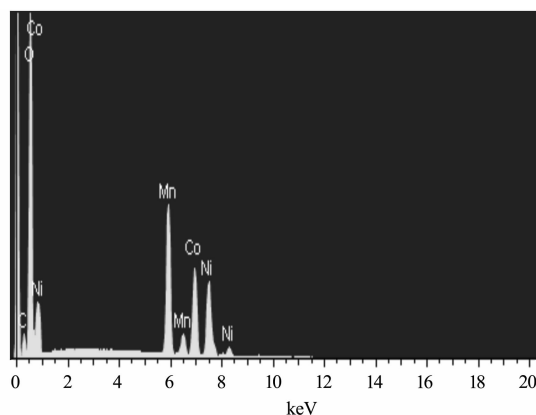


图 3 900 °C煅烧下引入超声波制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 EDS 图

Fig.3 EDS spectrum for the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized with ultrasonic dispersion at 900 °C

淀剂中的 Na^+ 基本没有残留在沉淀物中。由表面成分分析, Ni , Co , Mn 3 种过渡金属元素的比例为

0.326:0.335:0.339, 非常接近 1:1:1。

2.3 倍率性能分析

图 4 记录了在 2.8~4.3 V, 1C 倍率 (定义 1C 为 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 下, 以锂片为负极, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (a) 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (b) 分别为正极组成的电池在前 40 次循环的容量对比情况。从图中可以看出, 引入超声波制备的材料体现了更加优秀的电化学性能。材料 a 的首次放电比容量为 $133.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 前 40 个循环容量保持率为 86.6%, 而材料 b 的首次放电比容量为 $135 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 前 40 个循环容量保持率约为 96%, 特别是在第 17 个循环后, 容量衰减非常少, 保持了很好的稳定性。另外, 材料 b 的首次放电比容量稍大于材料 a。研究证明活性材料的容量与材料颗粒的比表面积密切相关, 比表面积越大, 电池内部的极化越小, 越利于活性成分被充分利用, 因此容量越高^[1]。值得注意的是, 材料首次的充放电效率为 82.3%, 引起首次充放电容量利用效率不高的主要原因是负极表面上 SEI 膜的形成消耗了部分 Li, 该过程是不可逆的。Aurbach 等^[24]认为在首次的充放电过程中, 活性锂会跟电解液中的溶剂以及微量的水反应生成烷基锂及 Li_2CO_3 等无机锂盐, 形成一层薄的保护膜。另外, 充放电电流密度、电解液及电极的干燥程度也可能影响电池首次的充放电效率。

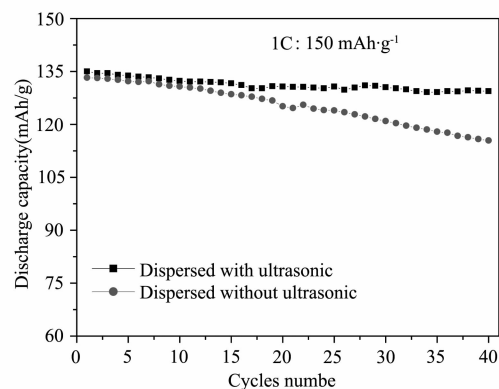


图 4 $\text{Li}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (a) 和 (b) 电池在 1C 倍率下的循环性能

Fig.4 Cyclic performance of $\text{Li}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (a) and (b) batteries at 1C

图 5 描述了 $\text{Li}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (b) 半电池在 1C 倍率下不同循环次数后的充放电曲线。值得注意的是电池首次的充电平台在 4 V 以上, 而且恒压充电过程要明显大于后面的过程。上述结果说明该电池在 1C 下首次充电极化较大, 而在首次之后, 充电平台下降至 3.9 V 左右, 电池内部极化明显减小并趋

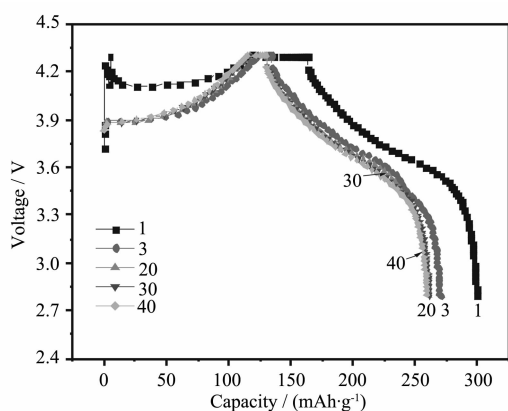


图5 $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{b})$ 循环不同次数后的充放电曲线

Fig.5 Specific charge and discharge curves of $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{b})$ after different cycles

于稳定。第20次,第30次和第40次的充放电曲线基本吻合,表明材料在该倍率下具有优秀的循环稳定性。

图6是 $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{b})$ 半电池分别在第1次,第2次,第5次的循环伏安曲线图,扫描速度为 $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压范围为 $2.8 \sim 4.5 \text{ V}$ 。从图中可知,首次循环曲线中第1对氧化峰和还原峰分别对应在 4.16 V 和 3.56 V ,其峰间距要大于之后的循环。而第5次的循环曲线与第2次的基本重叠,氧化峰和还原峰分别位于 3.94 V 和 3.60 V 。在循环伏安曲线中,氧化峰和还原峰的峰间距越大,表明极化越大,电对反应的不可逆性越大。因此本文中,循环伏安曲线的变化规律也与电池的充放电曲线是对应的。具体对第2次的循环曲线而言,在 3.9 V 附近出现的第1对明显的氧化还原峰,对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原电对的反应,而在 4.4 V 以后出现的弱反应则对应着 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化还原反应^[16,25]。Paulsen 等^[26]认为 Mn 在

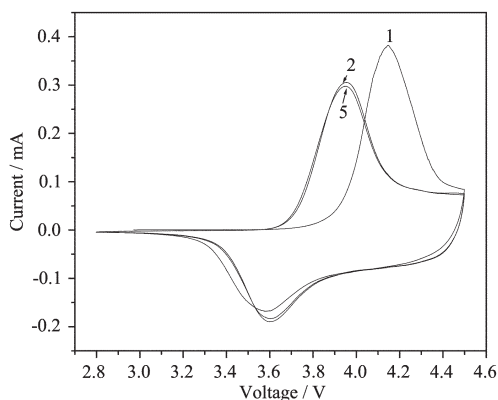


图6 $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{b})$ 的循环伏安曲线图

Fig.6 Cycle voltammetric curves of $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{b})$

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中不具有电化学活性,能对材料起到骨架支撑保护的作用。

对同一半电池依次在 0.1C 、 0.5C 、 1C 、 2C 、 5C 、 10C 等不同倍率下的电化学性能进行了研究,结果见图7、图8。研究发现在 0.1C 下,电池的首次放电容量达 $156.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,充放电效率为 88.9% 。而随着倍率的提高,电池的放电比容量呈减少的趋势。在 0.5C 、 1C 、 2C 、 5C 下,电池的放电比容量分别为 143.1 、 137.8 、 129.3 、 $114 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在5次循环后容量基本上没有衰减。即使提高到 10C ,该电池仍然分别保持着 $95.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,约为 1C 下容量的 70% ,第5次循环后容量为首次的 98.7% 。上述结果说明本文制备的目标材料具有优秀的倍率性能。值得注意的是,电池在经过 0.1C 和 0.5C 下分别5个循环后下材料的比容量($137.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)要比直

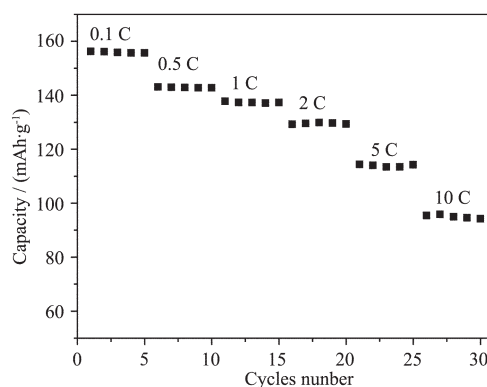


图7 $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{b})$ 在不同倍率下, $2.8 \sim 4.3 \text{ V}$ 下5次循环放电比容量图

Fig.7 Discharged capacity stability curves of $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{b})$ batteries at different rates

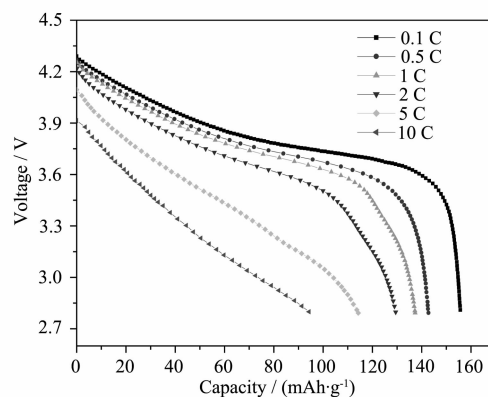


图8 $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{b})$ 在不同倍率下第5次循环的放电曲线图

Fig.8 Fifth discharge curves of $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{b})$ batteries at different rates

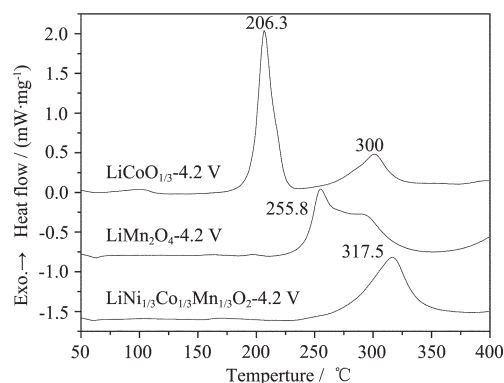
接在 1C 倍率下测试的比容量($135 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)要高。我们认为前者在小电流充放电后,相当于对电池进行了有效的“化成”处理,这样将增大材料中有用的活性成分,从而提高放电比容量。Luo 等^[8]发现 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 虽然与 LiCoO_2 具有同样的层状结构,但是由于 Mn^{4+} 、 Ni^{2+} 的极化力分别小于 Mn^{3+} 、 Ni^{3+} ,使得 O-M-O 层共价性比 LiCoO_2 弱,导致 M-O 键减弱,而 M-O 键减弱使 Li-O 键增强,致使 Li^+ 的扩散活化能增大。另外过渡金属离子的电子组态也影响材料的电化学性能。因此该类材料电化学反应速率相对缓慢,倍率性能不太理想。Shaju 等^[27]通过交流阻抗技术进一步发现电荷传递过程是锂脱出/嵌入电化学反应的控制步骤。本实验制备的分散均匀,颗粒细小的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有较大的比表面积,较短的锂离子传输通道,无疑将有助于 Li^+ 的电荷传递过程^[11],加速其嵌入与脱出反应,从而提高了电池的倍率性能。

2.4 热稳定性

大量研究和实例发现锂离子电池在一些滥用条件比如过充过放,高倍率充放电下,电池内部热化学反应非常活跃,容易发生起火和爆炸。因此电池安全性能相关方面的研究引起了广泛重视^[28]。正极材料的热稳定性被认为与电池安全性能紧密相关。近来大量有关锂过渡金属氧化物(Li_xCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, LiNiO_2 及其复合氧化物)的报道^[29]发现正极材料内部的释氧过程随着 x 的变小而明显增大,放出的氧气会和电解液等其他成分反应加剧热量的释放。高倍率下使用的电池如果出现过充过放等情况,也会进一步恶化电池的安全性能。所以选择一种热稳定性好的正极材料是降低电池安全隐患的一种较好的方法。因此本文对制备的目标材料进行了热稳定性的分析。

图 9 是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (b9), LiCoO_2 , LiMn_2O_4 3 种材料在充电至 4.2 V 下的 DSC 曲线。从图可以看出,在 50~400 °C 范围内, LiCoO_2 出现了两个较大的放热峰,分别对应于 206.3 °C 和 300 °C。值得注意的是在 175 °C 左右就开始了热反应。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的起始温度约在 225 °C,当 255.8 °C 时,热反应达到最值。相比之下, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的热反应起始温度最大,产生的热量值最小。其起始温度为 242 °C,放热峰值为 317.5 °C。因为是同一种电解液,在不同材料上的热反应之所以位置和大小都不一样,主要是因为充电电极本身的活性和热稳定性能不一样,由此

可见, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的热稳定性优于 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 Li_xCoO_2 。



(a) Li_xCoO_2 ; (b) $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; (c) $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (b)

图 9 不同材料分别充电至 4.2 V 的 DSC 曲线

Fig.9 DSC curves of cathodes charged to 4.2 V

3 结论

在碳酸盐共沉淀法过程中引入超声波技术制备出了分散均匀的细颗粒 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。该材料颗粒粒径大约 200 nm。XRD 表明材料在 700 °C 下就能形成 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,随着煅烧温度的升高,材料的阳离子二维有序度变得更好。在 2.8~4.3 V, 0.1 C 下, 900 °C 下煅烧得到的目标材料其首次放电比容量达 $156.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而 1C, 2C, 5C, 10C 下,其放电比容量分别为 137.8, 129.3, 114.4, 95.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 5 次循环后 1C 下前 40 次循环的容量保持率达 96%, 上述结果说明本方法制备的目标材料具有优秀的倍率性能。DSC 分析显示 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的热稳定性优于 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 Li_xCoO_2 。

参考文献:

- [1] Ohzuku T, Makimura Y. *Chemistry Letters*, **2001**, *30*:642~645
- [2] YE Shang-Yun(叶尚云), ZHANG Ping-Wei(张平伟), QIAO Zhi-Yu(乔芝郁), et al. *Chin. J. Rare Metals*. (Xiyou Jinshu), **2005**, *29*(3):328~335
- [3] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J. Power Sources*, **2003**, *119*~121: 171~176
- [4] Shaju K M, Subba G V, Chowdari B, et al. *Electrochimica Acta*, **2002**, *48*:145~151
- [5] Kang S H, Kim J, Stoll M E, et al. *J. Power Sources*, **2002**, *112*:41~48
- [6] Tang A D, Huang K L. *Materials Science and Engineering*, **2005**, *B122*:115~120
- [7] WEI Xuan-Ni(韦旋妮), LAI Qiong-Jie(赖琼钰), GAO Yuan

- (高 媛), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(7):999~1003
- [8] Luo X F, Wang X Y, Liao L, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **158**:654~658
- [9] Guo J, Li F J, Huang T Y, et al. *Electrochimica Acta*, **2006**, **51**:3731~3735
- [10] Jang S B, Kang S H, Amine K, et al. *Electrochimica Acta*, **2005**, **50**:4168~4173
- [11] Zhang S C, Qiu X P, He Z Q, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **153**:350~353
- [12] Sun Y K, Kang S H, Amine K. *Materials Research Bulletin*, **2004**, **39**:819~825
- [13] Yoshio M, Noguchi H, Itoh J I. *J. Power Sources*, **2000**, **90**:176~181
- [14] Cho T H, Park S M, Yoshio M. *Chem. Lett.*, **2004**, **3**(6):704~705
- [15] Myung S T, Lee M H. *Electrochimica Acta*, **2005**, **50**:4800~4806
- [16] TANG Ai-Dong(唐爱东), HUANG Ke-Long(黄可龙), et al. *Chin. J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*. **2006**, **21** (2):423~426
- [17] Chen C H, Wang C J, Hwang B J. *J. Power Sources*, **2005**, **146**:626~629
- [18] Oh S W, Park S H, Park C W, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **171**:167~172
- [19] Li D C, Muta T, Zhang L Q, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **132**:150~155
- [20] XIA Xiao-Yong(夏小勇), WEI Jin-Ping(魏进平), YE Mao(叶 茂), et al. *Chin. J. Applied Chem. (Yingyong Huaxue)*, **20**(10):928~931
- [21] TIAN Cong-Xue(田从学), HOU Jun(侯 隽), LI Hai(李 海), et al. *Electronic Components & Materials. (Dianzi Yuanjian Yu Cailiao)*, **2005**, **24**(3):10~13
- [22] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M, et al. *Electrochimica Acta*, **1993**, **38**:1159~1167
- [23] GAO Yuan(高 媛), LAI Qiong-Yu(赖琼钰), WEI Ni-Ni(韦妮妮), et al. *Chin. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(5):778~782
- [24] Aurbach D, Zinigrad E, Cohen Yaron, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**:405~416
- [25] Argue S, Davidson I J, Ammundsen B, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119**~121:644~648
- [26] Paulsen J M, C L Thomas, J R Dahn, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**:2862~2867
- [27] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdariz B V R. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**(9):A1324~A1332
- [28] Tobishima S, Yamaki J. *J. Power Sources*, **1999**, **81**~82:882~886
- [29] Wainwright D. *J. Power Sources*, **1995**, **54**:192~197