

锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的酸浸改性研究

杜 柯 黄 霞* 杨 菲 胡国荣 彭忠东

(中南大学冶金科学与工程学院,长沙 410083)

摘要: 为提高锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的首次充放电效率,对固相法合成的该材料进行了酸浸的改性研究。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对所得样品的结构、形貌进行了表征。结果表明, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 经过酸处理后,首次放电效率得到了较大的提高,但是放电中值电压明显下降。其中, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸浸泡 5 h 的效果最佳,首次放电效率达到了 86.7%,同时放电容量达到最大值的循环次数大大减少。酸浸改性的原因被归结于材料表面出现了富锂尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 相。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 固相法; 酸浸

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0983-06

Modification of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ as Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries by Acid-Leaching

DU Ke HUANG Xia* YANG Fei HU Guo-Rong PENG Zhong-Dong

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to improve the initial discharge efficiency of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ as cathode material for rechargeable lithium batteries, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ synthesized by a solid state method was preconditioned in acids. The product was characterized by XRD and SEM. It is found that the first discharge efficiency of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ after acid treatment had been greatly improved, but the mid-voltage sharply decreased. The treatment with $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 for 5 h was the best result, the efficiency reached 86.7%, meanwhile, the discharge capacity reached maximum faster than before. The reason of acid leaching modification was attributed to the appearance of the spinel structure $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ phase with rich lithium.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; solid state method; acid leaching

锂离子电池在现代社会的应用越来越广泛和重要。在锂离子电池产品组成成分中,正极材料占据着最重要的地位,正极材料的好坏,直接决定了锂离子电池产品的性能指标^[1]。富锂锰基固溶体材料是一种新型正极材料,可用通式 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 来表达,其中 M 为过渡金属, $0 \leq x \leq 1$ 。它的结构类似于 LiCoO_2 ,当首次充电电压超出常规锂离子电池上限电压时,这种富锂锰基固溶体材料会在 4.5 V 左右出现一个充电平台,从而产生超出按层状材料中过渡金属元素氧化还原计算获得的

容量,可达 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上^[2-4]。而且由于材料中使用了大量的 Mn 元素,与 LiCoO_2 和三元材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ^[5-6]相比,不仅价格低,而且安全性好、对环境友好。因此 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料被众多专家学者视为下一代锂离子电池正极材料的理想之选^[7-8]。

虽然 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料的综合性能很好,但仍存在着一些不足之处,比如首次充放电效率低、倍率性能较差、低温性能差等。一般认为,该材料首次充电过程中,充电电压达到 4.5 V 以

收稿日期:2011-11-03。收修改稿日期:2011-12-14。

中南大学中央高校基本科研业务费(No.2010QZZD0101)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:huangxia0907@163.com

上时 Li_2MnO_3 组分得到活化,使得该材料表现出很高的充电比容量。但是在活化过程中第一次脱出 Li_2O (2 个 Li^+) 后,造成了晶格中氧离子的脱出,减少了 Li^+ 回嵌所需要的八面体空位,可嵌回的只有 1 个 Li^+ ,导致该材料的首次充放电效率较低,一般只有 70% 左右;文献中认为 Li_2MnO_3 脱出 Li^+ 的同时金属离子发生重排,部分金属离子可能进入 Li^+ 层也会造成了首次不可逆容量损失^[9]。而首次充放电效率直接影响活性物质的利用率,从而进一步影响电池的整体设计,所以提高首次充放电效率显得尤为重要。

目前,提高 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料首次充放电效率的主要方法包括:与锂离子受体材料复合和表面化学处理。其中,前者尽管能大幅提高首次充放电效率^[10-11],但由于采用了 V_2O_5 、 LiV_3O_8 和 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 等材料,循环性能有所下降。而表面化学处理的方法主要是使用恰当的表面处理剂来使该材料的表面在一定深度内发生化学反应,形成新相,从而改善它的首次充放电效率。Johnson^[12]等对用氢氧化物共沉淀法制备的 $0.3\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.7\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 进行硝酸酸浸处理后,在 2.0~5.0 V 范围内充放电,首次充电比容量 $288 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次放电比容量 $257 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次充放电效率 90%,较酸浸前有较大提高。但文献并没有对酸浸条件进行较为系统地研究,酸浸机理仍有待进一步探究。

本文对固相法合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料进行了酸浸处理,研究了优化条件下酸浸改性后材料的电化学性能,并对反应机理提出了可能的解释。

1 实验部分

1.1 样品合成

以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (雅安华汇锂业科技有限公司,电池级)、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (长沙矿冶院,电池级) 和 Mn_3O_4 (长沙金瑞新材料科技股份有限公司,工业级) 为原料,按一定比例混合,在球磨机中机械活化 4 h,之后将经过机械活化后的混合前驱体置于 60 °C 烘箱中烘干后碾碎过筛,再放入马弗炉中以 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度在温度为 900 °C 条件下煅烧 10 h,自然冷却至室温,取出磨细后即得 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 正极材料。

将 5 g 制备好的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 粉末加入到 300 mL 一定浓度的酸中,进行酸浸处理,并同时加以搅拌,获得的沉淀洗涤并过滤 3~5 次,并置于 120 °C 烘箱中烘干 24 h。再放入马弗炉中以 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

的升温速度升温至 500 °C 后保温 3 h,然后自然冷却至室温,取出磨细后即得改性后的正极材料。考察酸的种类、浓度、浸泡时间对材料性能的影响。

1.2 材料表征

采用日本 Rigaku 公司生产 Minflex 型的 X 射线自动衍射仪对产物的结构进行测试,实验的条件是: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射;管电压 40 kV;管电流 250 mA;扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;扫描角度 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$;步长为 0.02° 。

采用日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对产物的颗粒大小和表面形貌进行观察。

1.3 材料电化学性能测试

将样品与乙炔黑、PVDF 粘结剂按质量比 8:1:1 均匀混合,再加入适量有机溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 研磨至形成均匀的黑色糊状物质。将糊状物均匀涂在铝箔上,再置于 60 °C 的烘箱中 1~2 h,之后置于 120 °C 烘箱中真空干燥 24 h,然后轧制成正极片。以金属锂为对负极, Celgard 2400 多孔聚乙烯膜为隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 EC、DMC 和 EMC (体积比 1:1:1) 的混合溶液作为电解液,在水和氧含量均小于 $1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 的充满氩气的手套箱 (上海米开罗那机电技术有限公司, Universal 2440/750) 中组装成扣式实验电池,用电池测试系统 (武汉市金诺电子有限公司, LAND CT2001A) 对扣式电池进行恒电流循环充放电测试,电压范围 2.0~4.8 V。

2 结果与讨论

2.1 酸的种类对电化学性能的影响

图 1 为改进固相法合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料分别经过 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 酸浸处理前后的样品首次充放电曲线。从图中可以看出,经酸浸处理后的材料在首次充电时仍出现了 2 个主要充电区域: 3.8 至 4.5 V 的 S 型区域和 4.5 V 以上的 L 型区域,这与酸浸前的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 机理一致,即 S 型区域对应二元材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 中的 Ni^{2+} 氧化为 Ni^{4+} ^[13-14],而 L 型区域对应 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料中 Li_2MnO_3 组分被激活, Li_2O 脱出,导致首次充电时在 4.5 V 左右平台的出现^[15-16]。经酸浸处理前的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 以 $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度进行充放电时,首次充电比容量为 $276.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,放电比容量为 $163.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次充放电效率仅为 59.3%。而经过 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 酸浸处理后的材料首次充电比容量分别为 220.9、205.0、257.0 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,放电

比容量分别为 178.9、184.7、222.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见经酸浸处理后的样品首次放电比容量有所提高,其中经 HNO_3 处理后的样品首次放电容量最高, HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 处理后的首次充放电效率分别达到了 81.0%、90.1%、86.7%。但是另一个明显的现象是放电曲线发生了明显的变化,未处理样品与典型的层状材料相似:3 V 以上电压随容量增加缓慢下降,3 V 以下下降速率加快。而酸处理后的样品,从 4.8 V 到 3 V 电压下降很快,在 2.8 V 左右出现了一个长的放电平台,2.5 V 以后电压下降又增快,经 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 处理后的样品放电中值电压分别为 2.8、2.8、3.0 V。这一现象表明,经过酸处理,材料表面的结构发生了显著的变化。

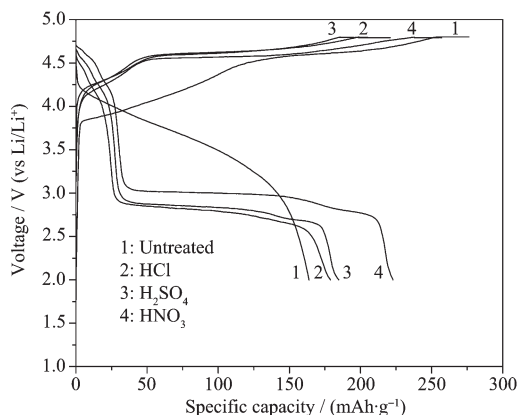


图1 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料经不同酸酸浸处理前后的样品首次充放电曲线

Fig.1 First charge-discharge curves of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples before and after different acids leaching

图2为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料分别经过 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 酸浸处理前后的样品放电循环性能曲线。从图中可以看出,4个样品在循环过程中都存在容量上升的现象。这一现象在 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2\cdot(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 类材料中较为普遍。一般认为,在放电循环中材料的堆垛层错逐渐移出,阳离子进行重排,因此容量上升可能与材料固溶程度随循环增加、结构尤其是过渡金属离子的排列逐渐有序化相关^[7]。而之后容量下降主要是由 Li^+ 位被 Ni^{2+} 占据引起的, Li^+ 位上的 Ni^{2+} 在脱锂后期将被氧化成离子半径更小的 Ni^{4+} ,容易造成该离子附近结构塌陷,在随后的嵌锂过程中锂将难以嵌入已塌陷的位置,从而造成嵌锂量减小,容量减小^[18]。

图2的实验结果表明,未经处理的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料需要经过 17 次循环,放电容量才达到

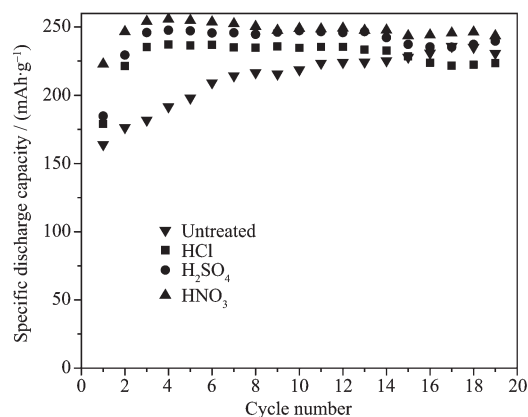


图2 不同酸酸浸前后的样品放电循环性能曲线

Fig.2 Cycle performance curves of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples before and after different acids leaching

最高值,而经过酸处理的材料,其容量上升过程得到了加速,3个酸处理的样品均在第5个循环时到达了最高放电容量。由此可见,酸浸处理对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料的结构和离子排列有较大影响。

从图1、2中可以看出, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料经硝酸处理后的样品与其它2种酸处理相比首次放电比容量较高,首次充放电效率与硫酸相差不大,与文献^[12]中报道的 90% 效率也相差不大,循环性能良好。所以在接下来的实验中,我们以硝酸作为酸浸剂进一步考察其浓度和浸泡时间的影响。

2.2 酸浸剂浓度的优化

图3为 5 g $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 分别经过 300 mL 0.1、0.3、0.5、0.7 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 酸浸处理 5 h 后的样品首次充放电曲线。从图中可以看出,随着酸浸浓度的增加,放电比容量呈上升趋势,0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酸浸

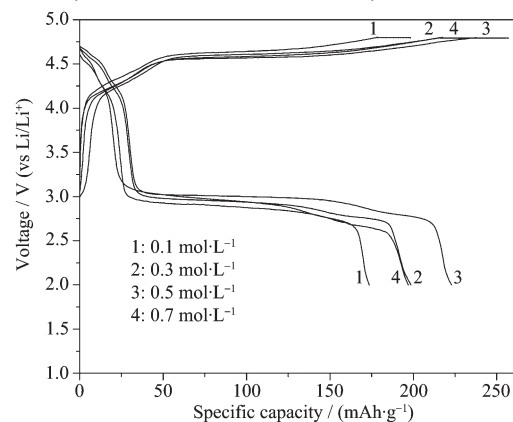


图3 不同浓度硝酸浸 5 h 后的样品首次充放电曲线

Fig.3 First charge-discharge curves of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples treated by nitric acid of different concentrations for 5 h

浓度处理后的样品放电比容量最高, 达到了 $222.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸浸浓度下反而降低。首次充放电效率分别为 87.5%、82.9%、86.7%、83.5%。

图 4 为 $5 \text{ g Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 分别经过 $300 \text{ mL } 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 酸浸处理后的样品放电循环性能曲线。从图中可以看出, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 酸浸处理后的样品容量最高, 各酸浸浓度处理后的样品在循环初期都存在容量上升的现象, 之后循环性能都表现良好。

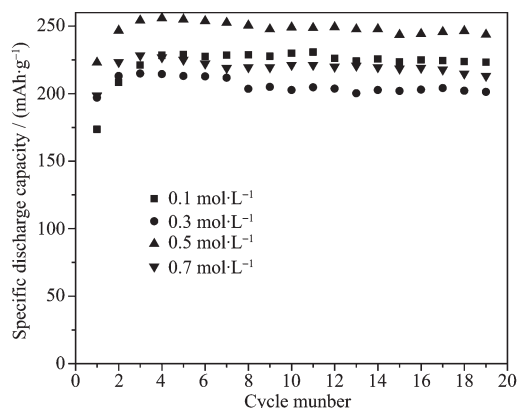


图 4 不同浓度硝酸酸浸 5 h 后的样品放电循环性能曲线

Fig.4 Cycle performance curves of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples treated by nitric acid of different concentrations for 5 h

从图 3、4 中可以看出, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料经过不同浓度硝酸酸浸处理 5 h 后, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸处理的样品首次放电比容量最高, 循环性能良好, 首次充放电效率为 86.7%。

2.3 酸浸时间的优化

图 5 为 $5 \text{ g Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 分别经过 $300 \text{ mL } 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 酸浸处理 3、5、7、9 h 后的样品首次充放电曲线。从图中可以看出, 随着酸浸时间的增加, 放电比容量呈上升趋势, 7 h 酸浸时间处理后的样品放电比容量最高, 达到了 $225.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 9 h 酸浸时间下反而降低。首次充放电效率分别为 89.0%、86.7%、89.5%、91.0%。

图 6 为 $5 \text{ g Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 分别经过 $300 \text{ mL } 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 酸浸处理 3、5、7、9 h 后的样品放电循环性能曲线。从图中可以看出, 各酸浸时间处理后的样品循环性能都表现良好。

从图 5、6 中可以看出, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料经过 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸酸浸处理 5 h 后的首次放电比容量仅次于 7 h, 但循环几次后, 放电容量回升幅度更大, 最高达到了 $255.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于 7 h 所得

改性材料, 循环性能表现良好。

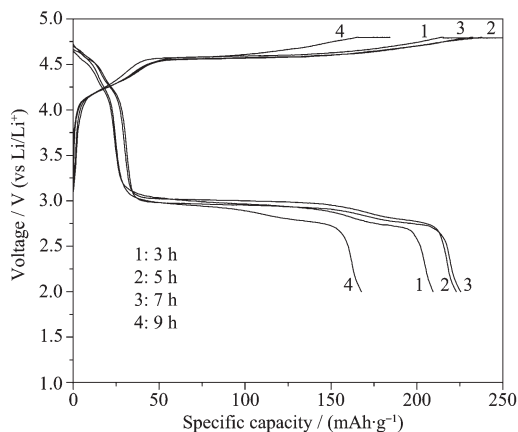


图 5 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸不同酸浸时间后的样品首次充放电曲线

Fig.5 First charge-discharge curves of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples treated by nitric acid of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for different leaching times

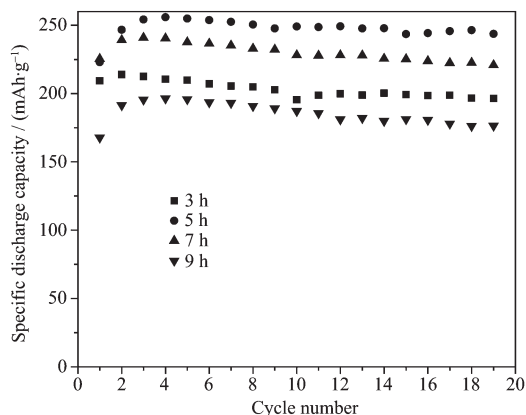


图 6 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸不同酸浸时间后的样品放电循环性能曲线

Fig.6 Cycle performance curves of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples treated by nitric acid of $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ for different leaching times

2.4 酸浸改性的机理初探

为了进一步理解 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料酸浸改性的原因, 我们对在优化条件下 ($300 \text{ mL } 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 酸浸 5 h) 制备的材料进行了结构和形貌的表征。

图 7 为 $5 \text{ g Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 经过 $300 \text{ mL } 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 酸浸处理 5 h 前后的 SEM 对比图像。从图中可以看出, 硝酸酸浸前后的样品表面形貌相差不大, 结晶完整, 颗粒较小, 粒径较为均匀。

图 8 为 $5 \text{ g Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 经过 $300 \text{ mL } 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 酸浸处理 5 h 前后的 XRD 对比图。一

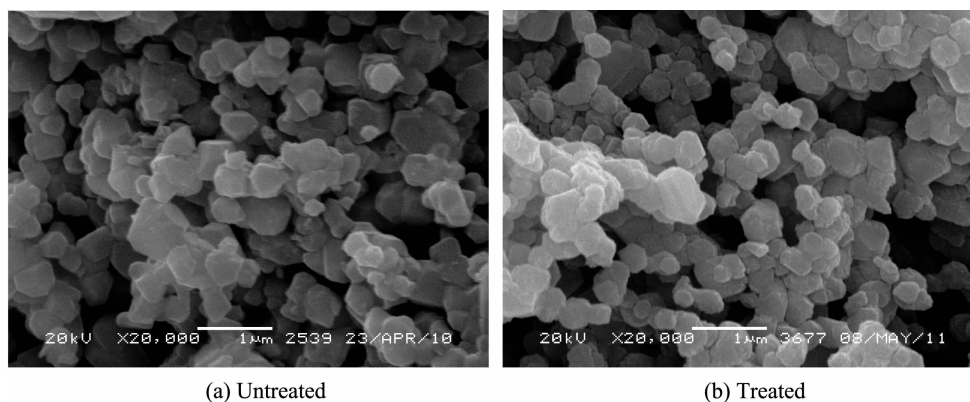


图7 硝酸酸浸前后的样品 SEM 图

Fig.7 SEM images of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples before and after nitric acid leaching

般认为酸浸处理可以使得 Li_2MnO_3 化学脱出 Li_2O 留下 MnO_2 层,从而提高它的首次充放电效率,Johnson^[12]等通过酸浸处理已将 $0.3\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.7\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 材料的效率从 82% 提高到 90%。但是从图 8 中可以看出, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料经硝酸处理后并没有出现 MnO_2 的特征峰,反而出现了富锂尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的特征峰^[19],这可能与实验条件的差异有关。图 9 为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料经过 300 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 酸浸处理 5 h 后的样品第 1 次、第 2 次和第 10 次充放电曲线图。从图 9 中可以看出,从第 2 次充电开始,充电曲线也出现了 3 V 平台,原因可能是成品电池的开路电压在 3.5 V 左右使得在首次充电时 3 V 充电平台没有出现。以上现象表明,酸浸处理并不是简单的对 Li_2MnO_3 预先脱锂活化,而可能是使得材料表面形成了尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 相, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 相作为锂离子的嵌入体从而提高了材料的首次充放电效率。与普通

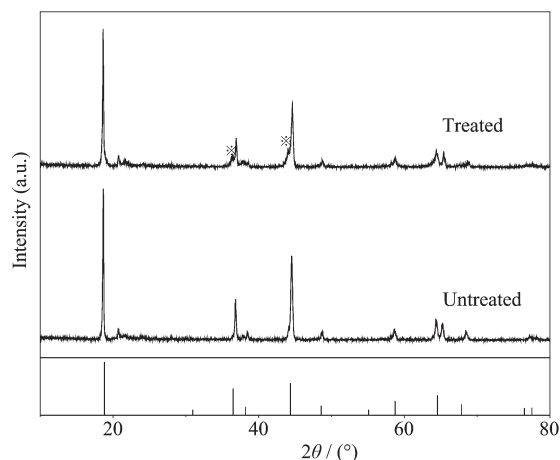


图8 硝酸酸浸前后的样品 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ samples before and after nitric acid leaching

尖晶石 LiMn_2O_4 不同, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 中锂离子主要嵌入八面体 16d 位,对应的放电平台在 3 V 区^[20-21],所以经酸浸处理后的材料放电曲线出现了较长的 3 V 平台区,这将直接导致电池的能量密度下降,有待改善。Gao^[11]等向 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 材料中混合 30% $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 后,它的首次充放电效率得到了提高,而且效率达到了近 100%,该文献认为 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的出现可以作为锂离子的客体为锂离子的回嵌提供足够的位置,从而提高了材料的首次充放电效率。

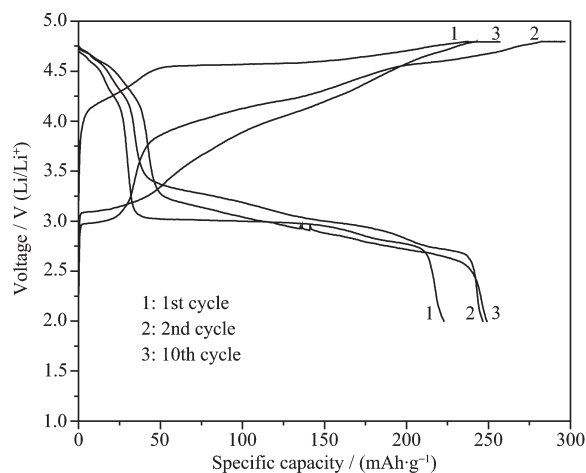


图9 硝酸酸浸后的样品第 1 次、第 2 次和第 10 次充放电曲线

Fig.9 First, second, tenth charge-discharge curves of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ sample treated by nitric acid

3 结 论

(1) 改进固相法合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 以 $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流充放电循环数次后,容量上升,放电比容量可达到 $235.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但是首次充放电效率却仅为 59.3%, 该材料经过 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸浸泡、

搅拌 5 h 后首次充放电效率得到大幅提高, 达到了 86.7%, 同时放电容量达到最大值 $255.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的循环次数大大减少, 但放电中值电压较酸浸前有较大下降, 导致电池能量密度下降, 有待改善。

(2) $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料酸浸改性的原因被归结于材料表面出现了富锂尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 相。

参考文献:

- [1] GUO Bing-Kun(郭炳焜), XU Hui(徐徽), WANG Xian-You(王先友), et al. *Lithium-ion Battery*(锂离子电池). Changsha: Central South University, **2002**:93-146
- [2] Johnson C S, Li N C, Lefief C, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**: 6095-6106
- [3] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(30):3053-3272
- [4] Armstrong A R, Holzapfel M, Novak P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(26):8694-8698
- [5] ZHAN Gu-Chun(湛谷春), TAN Xin-Cun(唐新村), WANG Zhi-Min(王志敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(10):1987-1992
- [6] LI Xiao-Wei(李晓炜), LIN Ying-Bin(林应斌), LIN Yin(林莹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(4):643-648
- [7] Zheng J M, Zhang Z R, Wu X B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**,**155**(10):A775-A782
- [8] Guo X J, Li Y X, Zheng M, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **184**:414-419
- [9] Kang S H, Thackeray M M. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**,**155**(4):A269-A275
- [10] Gao J, Kim J, Manthiram A. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**:84-86
- [11] Gao J, Manthiram A. *J. Power Sources*, **2009**,**191**:644-647
- [12] Johnson C S, Kim J S, Lefief C, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004**,**6**:1085-1091
- [13] Kim J H, Park C W, Sun Y K. *Solid State Ionics*, **2003**,**164**: 43-49
- [14] Meng X L, Dou S M, Wang W L. *J. Power Sources*, **2008**, **184**:489-493
- [15] Wu Y, Manthiram A. *Solid State Lett.*, **2006**,**9**(5):A221-A224
- [16] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**:2257-2267
- [17] REN Yan(任岩), LIAN Fang(连芳), LI Dong(李栋), et al. *Chin. J. South China Normal Univ.: Sci. Technol. (Huanan Shifan Daxue Xuebao)*, **2009**:10-12
- [18] SU Ji-Tao(苏继桃), SU Yu-Chang(苏玉长), LAI Zhi-Guang(赖智广), et al. *Chin. J. Central South Univ.: Sci. Technol. (Zhongnan Daxue Xuebao)*, **2008**,**39**(2):221-227
- [19] ZHANG Hui-Qing(张会情), HAN En-Shan(韩恩山), ZHANG Lin-Sen(张林森), et al. *Chin. J. Battery Bimonthly (Dian Chi)*, **2004**,**34**(3):176-177
- [20] LI Yi-Bing(李义兵), CHEN Ba-Zhen(陈白珍), HU Yong-Jun(胡拥军), et al. *Chin. J. Nonfer. Metals (Zhongguo Youshi Jinshu Xuebao)*, **2007**,**59**(3):25-29
- [21] Johnson C S, Li N, Vaughey J T. *Electrochem. Commun.*, **2005**,**7**(3):528-536