

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体材料性能研究

李节宾^{1,2} 徐友龙^{*,1} 董 鑫¹ 薛蓉莉²

(¹ 西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 国际电介质研究中心, 西安 710049)

(² 陕西应用物理化学研究所, 西安 710061)

摘要: 通过 LiNO_3 与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉体共混干燥后在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 12 h 制备了 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体。随着 x 的增加, 固溶体的 XRD 峰强度减弱, 峰形变宽, 而在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 间的结构特征峰 (LiMn_6) 更加明显; 尽管固溶体的外观形貌为团聚状, 但组成其的单颗粒平均粒径随着 x 增大, 由 $x=0.1$ 时的 250 nm 增大到 $x=0.4$ 时的 350 nm 。随着充放电截止电压的升高, 固溶体的放电比容量增大; 在 $2.5\sim 4.6\text{ V}$ 间充放电, 当 $x=0.2$ 时, 充放电的极化最小, 放电平台最高; 不同倍率充放电循环 21 周后发现随着 x 的增大, 容量保持率从 91.2% 增加至 105.6% 。研究表明, Li_2MnO_3 可以改善 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的电化学性能。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 固溶体; $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

中图分类号: O614.111; O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1125-06

Properties Study of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) Solid Solution Materials

LI Jie-Bin^{1,2} XU You-Long^{*,1} DONG Xin¹ XUE Rong-Li²

(¹Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education,

International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(²Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) solid solutions were prepared by annealing the precursors at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h , which were dried from the mixtures of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powder and the solutions of LiNO_3 and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. The peaks intensity of solid solutions XRD patterns were weak and broaden. The structure peaks (LiMn_6) in $20^\circ\sim 30^\circ$ became more clearly with the x value. The size of single particles increased from 250 nm of $x=0.1$ to 350 nm of $x=0.4$ although the appearance of these solid solutions were agglomerate. The capacities of the solid solutions increased with the voltage increasing. The electrode polarization was least and the discharge plateau was highest at $x=0.2$ from the charge and discharge curves within $2.5\sim 4.6\text{ V}$. Furthermore, the capacity retention ratios increased from 91.2% to 105.6% with x value after different rate cycling 21 cycles. The results showed that the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ materials can be improved by Li_2MnO_3 .

Key words: lithium ion battery; cathode material; solid solution; $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

收稿日期: 2011-11-09。收修改稿日期: 2012-03-12。

2011 年教育部博士点基金——优先发展领域课题(No.201102011030005)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: ylxujtu@mail.xjtu.edu.cn, Tel: 029-82665161

近年来, Thackeray 等^[1-7]提出一种稳定电池材料的新方案, 即用 Li_2MnO_3 与层状或尖晶石状的正极材料固溶, 合成“层状-层状”结构的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn} \cdots$) 材料与“层状-尖晶石”结构的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}_2\text{O}_4$ 材料。尽管 Li_2MnO_3 化合物中 Mn 的化合价为 +4 价, 很难被进一步氧化到 +5 价, 而使其本身电化学活性较低, 但是它能够稳定材料的层状结构或尖晶石结构。 Li_2MnO_3 又可写作 $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$, 可以认为是 LiMnO_2 材料中 $1/3$ 的 Mn^{4+} 被 Li^+ 替代而形成, 因此 Li_2MnO_3 具有与 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 相类似的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 且 Li_2MnO_3 具有 Li、Mn 原子的超结构有序性, 这可使其晶格对称性有所降低, 并可以与其他正极材料形成固溶体^[8]。目前研究以 Li_2MnO_3 来改善电池材料性能的报道较多, 如 Tabuchi 等^[9]与 Numata 等^[10]分别报道了利用水热法并经后续热处理制备了 $\text{LiFeO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 与 $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 的固溶体。

由于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料在较高的截止电压 (≥ 4.6 V) 下容量衰减大, 因此人们不断对其进行改性研究, 其中对以 Li_2MnO_3 与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 形成固溶体表现出极大的研究兴趣。合成的固溶体在较高的截止电位 (4.6~4.8 V vs Li^+/Li) 充放电时, Li 可以从 Li_2MnO_3 中脱出而释放出 O_2 并生成层状的 MnO_2 , 提高了正极材料的放电容量和结构稳定性, 其放电比容量可超过 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而且循环性能大幅度提高^[11-18]。目前人们制备 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 固溶体的方法多采用溶胶-凝胶法及共沉淀法等^[6-7, 19], 利用增加廉价的锂和锰, 形成富锂高锰型化合物, 降低正极材料的制备成本, 并达到改善正极材料电化学性能的目的。

本文尝试利用硝酸盐 (LiNO_3 与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) 混合溶液 ($n_{\text{Li}}:n_{\text{Mn}}=2:1$) 与共沉淀法制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉体充分混合并干燥后经高温热处理合成 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体, 并对其结构、形貌及电化学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体的制备

将 LiNO_3 与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (天津市红岩化学试剂厂, AR) 按照 $n_{\text{Li}}:n_{\text{Mn}}=2:1$ 溶解于去离子水中, 配置成金属离子总浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液。分别称取定

量的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料制备过程见^[20]) 置于 4 个烧杯中, 按照 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中 $x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4 计量比量取硝酸盐混合溶液并分别加入烧杯, 充分搅拌 1 h 后形成悬浮液; 接着在 $(95 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下边搅拌边蒸发多余水分至成粘稠状物体, 然后将其放入烘箱中并在 $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 制备出不同计量比的硝酸盐与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 混合前驱体。

将混合前驱体从烘箱中取出, 放入研钵并研磨 10 min, 然后将其置于 4 个的坩埚中, 在烧结炉中以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 900°C , 保温 12 h; 自然冷却至室温, 即制备出 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体材料, 将它们分别标记为 S1、S2、S3 和 S4。化学反应方程式见式 (1), 其中 $\text{M}=\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$, 制备流程见图 1。

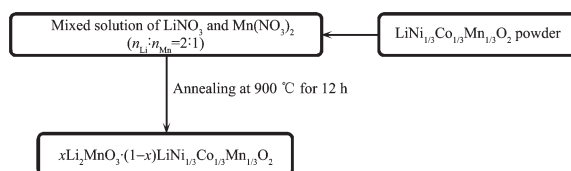
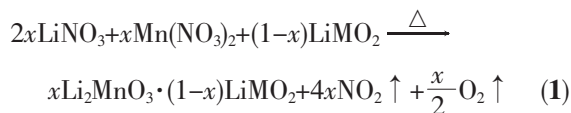


图 1 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体的制备流程图

Fig.1 Flow chart of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) solid solutions



1.2 材料表征

以 X-射线衍射仪 (XRD, X-Ray Diffractometer, PANalytical, X'Pert PRO, Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$) 测试固溶体的结构, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 并在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 间以 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 对结构进行细微扫描; 采用 JSM-6700F (SEM, Scanning Electron Microscope) 对固溶体的形貌进行表征。

将制备的正极活性物质 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体、导电炭黑与粘结剂 (PVDF, Polyvinylidene Fluoride, 法国 Kynar) 按质量比 70:20:10 混合, 以 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP, *N*-Methyl Pyrrolidone) 为溶剂, 分别研磨制成均匀的浆料并涂布于铝箔上。然后在 120°C 真空干燥 12 h 后裁剪成直径 (φ) 为 1 cm 的圆片, 以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 /碳酸乙烯酯 (Ethylene Carbonate (EC)) + 碳酸二甲酯 (Dimethyl Carbonate (DMC)) + 碳酸甲乙

脂(Ethyl Methyl Carbonate (EMC), 体积比为 1:1:1)为电解液,以聚丙烯微孔膜(Celgard2400)为隔膜,金属锂片为负极,在充满氩气的干燥手套箱(Mikrouna, 1225/750))中组装成 CR2016 型扣式电池,并在 Land 电化学性能测试仪上进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 SEM 测试

图 2 是制备的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体的 XRD 图。图中的衍射峰均比较尖锐,而且(006)/(102)峰和(108)/(110)峰分裂非常明显,表明制备的固溶体具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,随着 x 的增加,XRD 峰强度有所减弱,且峰形变宽;对制备的固溶体在 2θ 为 $20^\circ \sim 30^\circ$ 间进行细微扫描发现,当 $x \geq 0.2$ 时,固溶体的 XRD 图中存在几个弱峰,这是 Li_2MnO_3 材料独具有的特征峰(LiMn_6 的超结构),为单斜晶胞,随着 x 的增大,此峰更加明显^[21-22]。这表明 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与 Li_2MnO_3 有着相似的峰形特征,两种材料(空间群分别为 $R\bar{3}m$ 与 $C2/m$) 形成了 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 固溶体。

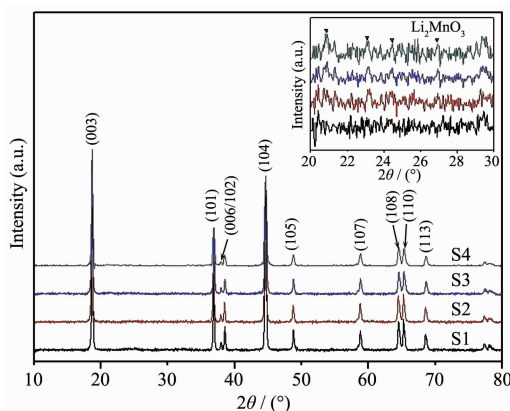


图 2 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) solid solutions

固溶体 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的表面形貌如图 3 所示。从图中可以看出,固溶体材料的外观形貌均为团聚状,但组成其的单颗粒平均粒径随着 x 的增大而增大,当 $x=0.1$ 时,形成的固溶体 S1 的单颗粒平均粒径约为 250 nm;而随着 x 的继续增加,其平均粒径也逐渐增大,当 $x=0.4$ 时, S4 的平均粒径增大到约 350 nm,这与固溶体的制备方法有关,由于含有较多的 Li_2MnO_3 材料,故 S4 的颗粒

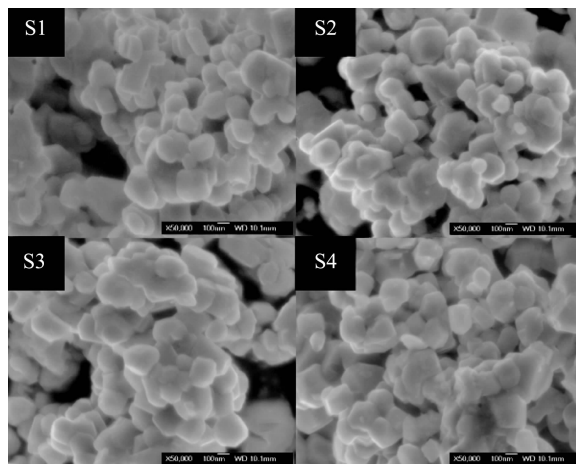


图 3 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体的 SEM 图

Fig.3 SEM images of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) solid solutions

平均粒径大于其他样品,其测试结果与 XRD 分析结果对应。

2.2 电化学性能测试

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 固溶体在充放电截止电压低于 4.5 V 时, Li^+ 的脱出伴随着 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 等之间的氧化还原反应;当其充电截止电压超过 4.5 V 时,正极材料中会脱出更多的锂,同时释放出 O_2 ,而且生成了具有电化学活性的 MnO_2 ,在放电过程中仅有部分 Li^+ 嵌入,形成稳定的 LiMnO_2 材料,并具有电化学活性,而且可逆^[23]。为了研究所制备固溶体的电化学性能,分别以相同的电流密度对固溶体 S1、S2、S3 和 S4 在不同的截止电压范围内进行充放电循环测试,每相同的截止电压

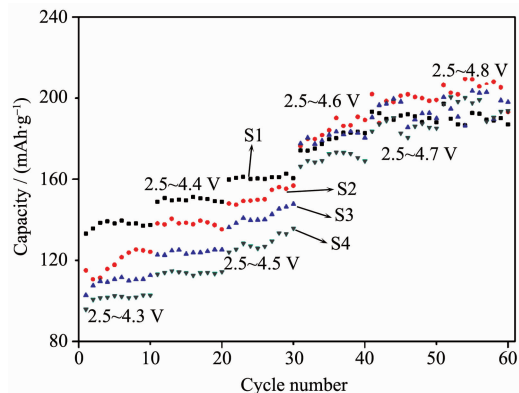


图 4 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体在不同截止电压范围内的放电循环曲线

Fig.4 Discharge cycle curves at different cut-off voltage of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) solid solutions

范围内测试 10 周,见图 4。

从图 4 可以发现,随着充电截止电压的增大,固溶体的放电比容量均有所增加,当截止电压不大于 4.6 V 时,放电比容量的增加幅度较大,而当截止电压大于 4.6 V 时,放电比容量增加幅度较小,且放电曲线有波动。表 1 是从图 4 计算固溶体在不同截止电压内的平均放电比容量。通过对比发现,在较低的截止电压下(2.5~4.3 V), $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 固溶体的放电比容量小于以相同电流密度放电的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉体的性能($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的放电比容量可达 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [20]),表明制备的固溶体在充电截止上限电压为 4.3 V 时,

Li_2MnO_3 几乎没有电化学活性;随着 x 的增大,放电比容量依次减小。随着充电截止上限电压的升高(~4.5 V),制备的固溶体放电比容量增大,但是放电比容量的顺序仍为: $\text{S1} > \text{S2} > \text{S3} > \text{S4}$,意味着合成的固溶体的放电比容量主要由 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料贡献;然而,当充放电截止电压在 2.5~4.6 V 或更高时,固溶体的放电比容量大幅度增加,而且有的样品的放电比容量高于理论容量(理论容量以 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料计算),这可能与固溶体材料在充放电过程中 Mn^{4+} 的还原有关 [24-26],意味着 Li_2MnO_3 在较高的充电截止电压下($\geq 4.6 \text{ V}$)具有较高的电化学活性。

表 1 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体在不同截止电压内的平均放电比容量

Table 1 Discharge capacities at different cut-off voltage of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) solid solutions

	(mAh·g ⁻¹)			
Samples	S1	S2	S3	S4
Theoretical discharge capacity	249.3	221.56	193.9	166.2
2.5~4.3 V	137.5	119.0	109.5	101.3
2.5~4.4 V	149.9	138.2	124.1	113.8
2.5~4.5 V	160.5	156.8	147.8	135.8
2.5~4.6 V	182.7	189.2	180.5	169.0
2.5~4.7 V	190.6	198.8	193.3	185.8
2.5~4.8 V	190.1	204.9	196.8	195.9

若以 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体在 2.5~4.3 V 的放电比容量为 1, 采用归一化法计算不同截止电压范围内放电比容量与其比值,见图 5。随着 Li_2MnO_3 量的增加及充电截止电压的升高,固溶体放电比容量增加的越多,表明 Li_2MnO_3 在较高的截止电压下会产生较大的电化学活性,并且随着 x 的增加,固溶体释放的相对比容量增加的幅度也增大;然而,当充电截止电压不小于 4.7 V 时,放电曲线不稳定(见图 4),这可能是由于较高的充放电截止电压下,电解液会发生分解或氧化,从而导致在充放电过程中放电曲线存在波动,故在后面研究固溶体电化学性能时将充放电电压设为 2.5~4.6 V。

通过对 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 固溶体在不同截止电压范围电化学性能分析可知,当固溶体在较低的截止电压($\leq 4.5 \text{ V}$)下充放电循环时,固溶体中 Li_2MnO_3 的电化学活性较小,放电容量主要源自 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料;而当充电截止

电压不小于 4.6 V 时, Li_2MnO_3 材料的电化学活性增大,并与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料共同起作用,脱出/嵌

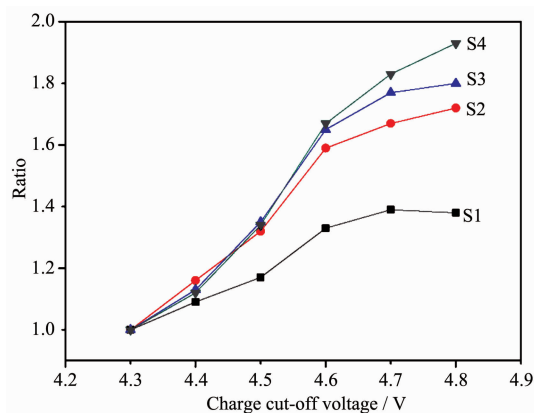
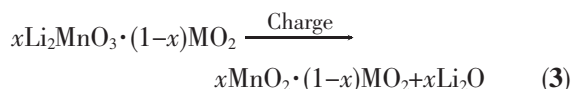
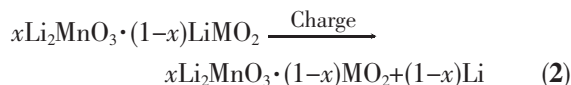


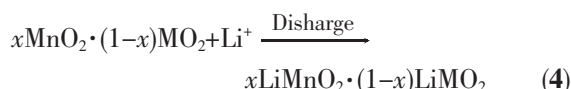
图 5 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体在不同截止电压范围的放电比容量的归一化曲线

Fig.5 Normalized curves of discharge capacity at different cut-off voltage for $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) solid solutions

入锂离子。充电截止电压不小于 4.6 V 时,大量的锂离子从电极中脱出,同时释放出 O_2 , 形成 Li_2O 及 MnO_2 网络;如果所有的锂从电极中脱出,其理想的充电反应机理可以分布描述为式(2)、(3)^[12]。



然而,由于充电过程中释放的 O_2 不可能在放电过程中再进入材料的结构,因此不可能所有脱出的 Li^+ 完全嵌入 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料结构中,只有部分 Li^+ 嵌入形成计量比化合物^[12,15,27],其可能的反应机理如式(4)所示。



经过在较高截止电压范围内充放电循环,生成的 LiMnO_2 材料中 Mn 的化合价变为 +3 价,具有电化学活性,并与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 形成结构更加稳定的固溶体。

对 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体在 2.5~4.6 V 间进行电性能测试研究,其第二周充放电曲线见图 6 (充放电速率为 0.1C)。从图中发现,固溶体中 Li_2MnO_3 的量对固溶体的电极极化有影响,当 x 从 0.1 增大到 0.2 时,极化有所减小,而当 x 继续增大到 0.4 时,电极的极化却增大;这可能是由于当 $x=0.1$ 时,混合物经高温处理后, Li_2MnO_3 与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 完全固溶,但

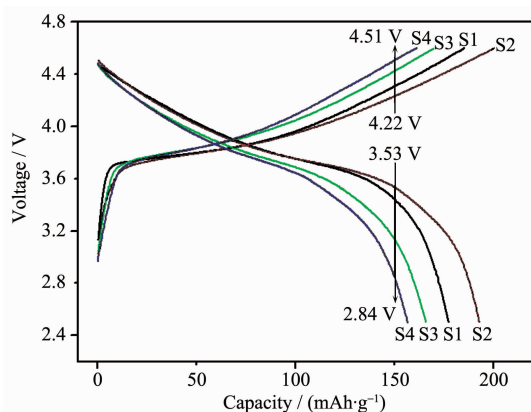


图 6 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 材料在 2.5~4.6 V 间以 0.1C 的充放电曲线

Fig.6 Charge-discharge curves of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) solid solutions within 2.5~4.6 V at 0.1C rate

Li_2MnO_3 的量较小 (锂离子浓度低); 而当 $x=0.3, 0.4$ 时, 有更多的 Li_2MnO_3 在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 固溶, 材料的无序度增加, 使电极极化增大; 仅当 $x=0.2$ 时, 生成的固溶体电极极化最小, 性能最佳, 表明适量的 Li_2MnO_3 与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 固溶能够减小电极极化。

图 7 是固溶体不同倍率的放电循环曲线。从图中可以发现, 当所有样品经不同倍率充放电循环 21 周后, 除 S1, S2 外的其他粉体的放电容量保持率都有所增加, 它们在不同倍率下的放电比容量顺序为: $\text{S2} > \text{S1} > \text{S3} > \text{S4}$, 其中 S1 的首次放电比容量为 $194.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 21 周后为 $177.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 91.2%; S2, S3 和 S4 对应的容量分别为: 200.1、197.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 174.5、181.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 161.3、170.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 对应的容量保持率分别为 98.6%、103.9% 和 105.6%。随着 x 的增加, 形成的固溶体材料的容量保持率有所增加, 这可能是由于经过多次循环后存在 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} 的缘故^[24], 意味着形成的固溶体的结构稳定性得到了提高, 并且有效地改善了正极材料的循环稳定性。

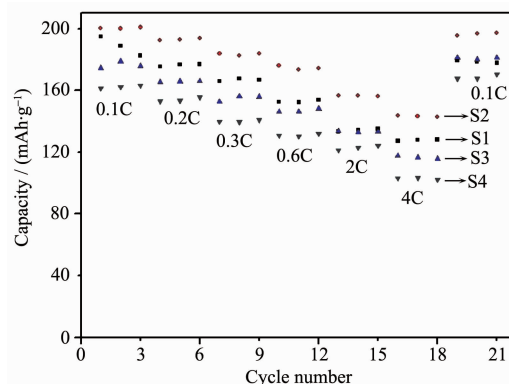


图 7 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 材料在 2.5~4.6 V 间的不同倍率循环曲线

Fig.7 Cycle curves at different rates of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) solid solutions within 2.5~4.6 V

3 结 论

以 LiNO_3 与 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的混合硝酸盐溶液与共沉淀法制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料粉体共干燥后经高温热处理制备了 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 固溶体。随着 x 的增大, 固溶体中 Li_2MnO_3 的结构特征峰更加明显, 而且组成其的单颗粒平均粒径也随着增大。当充放电截止电压不小于 4.6 V 时, Li_2MnO_3 的电化学活性增

大, 固溶体的放电比容量增加; 在 2.5~4.6 V 间循环, 其循环稳定性也得到了较好的改善, 表明以硝酸盐制备 Li_2MnO_3 可以改善 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能。

参考文献:

- [1] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:3112-3125
- [2] Kim J S, Johnson C S, Thackeray M M. *Electrochem. Commun.*, **2002**,**4**:205-209
- [3] Kim J S, Johnson C S, Vaughey J T, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:1996-2006
- [4] Johnson C S, Li N, Lefief C, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:6095-6106
- [5] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**15**:2257-2267
- [6] Johnson C S, Li N, Vaughey J T, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**,**7**:528-536
- [7] Amalraj F, Kovacheva D, Talianker M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157**(10):A1121-A1130
- [8] Tabuchi M, Nabeshima Y, Takeuchi T, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**(3):834-844
- [9] WU Feng(吴峰), LI Ning(李宁), AN Ran(安然), et al. *Trans. Beijing Inst. Technol.(Beijing Ligong Daxue Xuebao)*, **2012**,**32**(1):1-11
- [10] Numata K, Sakaki C, Yamanaka S. *Chem. Lett.*, **1997**,**8**:725-726
- [11] Lim J H, Bang H, Lee K S, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**189**(1):571-575
- [12] Johnson C S, Li N C, Lefief C, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**(4):787-795
- [13] Jiang J, Eberman K W, Krause L J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**(9):A1879-A1889
- [14] Armstrong A R, Robertson A D, Bruce P G. *J. Power Sources*, **2005**,**146**:275-280
- [15] Armstrong A R, Holzapfel M, Johnson C S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:8694-8698
- [16] Jiang J, Dahn J R. *Electrochem. Acts*, **2006**,**51**:3413-3416
- [17] ZHAO Chun-Song(赵春松). *Thesis for the Master of Beijing University of Technology*(北京工业大学硕士论文). **2010**.
- [18] ZHAO Yu-Juan(赵煜娟), FENG Hai-Lan(冯海兰), ZHAO Chun-Song(赵春松), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**26**(7):673-679
- [19] Kim J H, Park C W, Sun Y K. *Solid State Ionics*, **2003**,**164**(1):43-49
- [20] LI Jie-Bin(李节宾), XU You-Long(徐友龙), XIONG Li-Long(熊礼龙), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(11):2593-2599
- [21] Strobel P, Lambertandron B. *J. Solid State Chem.*, **1988**,**75**(1):90-98
- [22] Breger J, Jiang M, Dupre N, et al. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**:2575-2585
- [23] Yu D Y W, Yanagida K, Kato Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**,**156**(6):A417-A424
- [24] Yu L Y, Qiu W H, Lian F, et al. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**(17/18):3010-3013
- [25] Kang K, Meng Y S, Breger J, et al. *Science*, **2006**,**311**(17):977-980
- [26] Cho J, Kim Y, Kim M G. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(7):3192-3196
- [27] Wu Y, Manthiram A. *Solid State Ionics*, **2009**,**180**(1):50-56