

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 的结构和电化学性能

陈培雷 黄继春 陈亦新 季崇星 朱德澄 李德成*

(苏州大学能源学院, 苏州 215006)

摘要: 采用喷雾干燥法结合后续的热处理, 成功地制备了一系列新型的基于富锂层状固溶体 Li_2MnO_3 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 结合的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 材料, 并对其晶体结构、表面形貌、元素价态以及电化学性能进行了一系列的研究。实验结果表明, 随着 x 值的增大, 材料的晶体结构逐渐从层状的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 过渡到类 Li_2MnO_3 结构。对样品进行淬火处理对晶粒的微观晶体结构和元素价态产生复杂影响, 这种变化使得淬火的样品表现出较好的电化学性能。其中 $x=0.6$ 的样品淬火后表现出较好的电化学性能, 100 次循环后可逆容量可达 $209 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 锂离子电池; 富锂层状固溶体材料; 液氮淬火

中图分类号: O646.541

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)06-0937-10

DOI: 10.11862/CJIC.2019.112

Structure and Electrochemical Properties of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$)

CHEN Pei-Lei HUANG Ji-Chun CHEN Yi-Xin JI Chong-Xing ZHU De-Cheng LI De-Cheng*

(College of Energy, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: A new type of material based on the rich lithium-layered solid solution material system, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) was obtained by spray dry process with post annealing treatment. The effect of x value on the structural and electrochemical properties of the materials was investigated by XRD, SEM, TEM, XPS, EIS and charge-discharge tested. Our results suggested that the crystal structure of the sample gradually changed from layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ type to Li_2MnO_3 type with the increase of x . Moreover, the quenching treatment in liquid nitrogen was helpful to improve the electrochemical properties of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$), which was attributed to the change in terms of the micro structure and valence of the transit metals caused by quenching. The sample with $x=0.6$ after quenching treatment showed good electrochemical properties, with above $209 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ of reversible capacity after 100 cycles.

Keywords: lithium-ion batteries; lithium-rich layered solid solution material; liquid-nitrogen quench

0 引言

随着科学技术的发展以及能源的快速消耗, 作为新一代高能量的锂离子电池被寄予厚望^[1-5], 而高能量密度电池的研发是今后电池发展的重点方向。

当前商业化的锂离子正极材料包括 LiCoO_2 ^[6]、

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ^[7]、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ^[8]、尖晶石 LiMn_2O_4 ^[9] 和橄榄石 LiFePO_4 ^[10]。其中 LiCoO_2 虽能量密度高但价格高昂; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 虽兼具能量密度高与价格低廉的优势, 但循环性能以及高温性能较差; $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 的循环性能较好, 但能量密度较低; 尖晶石 LiMn_2O_4 价格便宜, 但能量密度较低;

收稿日期: 2018-09-28。收修改稿日期: 2019-03-21。

*通信联系人。E-mail: lidecheng@suda.edu.cn;

橄榄石 LiFePO_4 的循环性能较优,但其能量密度较低且导电性也较差。由于这些材料各自有比较明显的缺点所以不能很好的满足储能的要求。近年来,富锂层状固溶体氧化物材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等)由于具有独特的高比容量,较低的价格以及很好的热稳定性引起了广泛的关注^[11-14]。在这类材料中, Li_2MnO_3 是电化学惰性的,当电压增加到 4.5 V 以上时, Li_2O 会从 Li_2MnO_3 中脱出形成电化学活性的 MnO_2 , 因此能容纳更多的 Li^+ 进入到晶格里从而提供额外的容量。锂离子电池的能量密度主要是由电压和放电比容量决定,而这一类正极材料的开路电压相对而言较高。此外, Li_2MnO_3 能起到稳定结构的作用,且能提供更高的容量。总得来说,富锂层状固溶体材料能够提供比其他正极材料更高的能量密度,有望成为下一代商业化锂离子电池。

基于富锂层状固溶体材料体系通过喷雾干燥法合成一种新型的材料,即 Li_2MnO_3 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 结合的固溶体材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$)。通过调节 Li_2MnO_3 的含量以及在材料结晶时选择液氮淬火和自然冷却处理,以研究不同比例下材料的结构、电化学性能的差异及淬火对于材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料制备

将 $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (过量 5% (w/w))、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按化学计量比加入与所有金属离子等物质的量的一水合柠檬酸配制 0.5 mol·L⁻¹ 的水溶液,然后用喷雾干燥仪把溶液制成粉末状前驱体,将前驱体粉末用马弗炉于 700 °C 快烧 25~30 s,将快烧后的产物放在研钵中充分研磨,随后利用压片机上压片后放入瓷舟,再放入马弗炉中 900 °C 煅烧 12 h,煅烧结束后分为 2 种方法冷却,一种是液氮淬火,另一种为自然冷却,即合成淬火(with quenching)和未淬火(without quenching)样品 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8$)。

1.2 材料表征

使用 X 射线衍射(XRD)分析样品的晶体结构,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,管压为 40 kV,管流 40 mA,扫描速度为 2°·min⁻¹,步幅 0.02°,扫描角度 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$ 。用 XPS 测定样品中各元素的价态,以 $\text{Al K}\alpha$ 为辐射源,以 C1s 284.6 eV 的能谱为测试的标准能谱。

用扫描电子显微镜(SEM)测试样品的形貌,操作电压为 10 kV,电流为 10 mA。TEM 除了可以观察样品的形貌外,还能测出样品在高分辨下的晶格像以及微观晶体结构及晶体取向,测试电压为 200 kV。

1.3 电化学表征

首先将活性物质、导电剂 Super-P 以及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8:1:1 的质量比混合后均匀的分散在溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,搅拌时间至少为 6 h,形成均匀的浆料。随后用涂膜机将搅拌后浆料以 100 μm 的厚度均匀地涂在铝箔上,然后放入鼓风干燥箱中 100 °C 烘干,再放到 110 °C 的真空干燥箱中抽真空干燥至少 12 h。取出极片,然后将极片冲切成直径为 14 mm 的小圆片。将圆片称重后,放入充满氩气的干燥手套箱中,以金属锂片为负极, Celgard 2400 为隔膜, 1 mol·L⁻¹ LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DEC)溶液($V_{\text{EC}}:V_{\text{DEC}}=1:1$)为电解液装成 CR2032 扣式电池。将装好的扣式电池静置一段时间,待电解液充分浸润后放在蓝电 Land-CT2001 型电池测试系统上进行测试,测试主要分为恒流充放电和倍率充放电测试。通过测试可以得出关于样品的充放电的比容量,循环性能,首圈库伦效率以及倍率性能。本实验中电池的测试为室温(25 °C),电压范围为 2.0~4.8 V,在 20 mA·g⁻¹ 的电流密度下进行恒流充放电测试,在 20、50、100、200、400、600 mA·g⁻¹ 的电流密度下进行倍率测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 是 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 材料的 XRD 图。由图 1 可知,该系列材料(包含淬火和未淬火样品)的主要衍射峰都可以归属于六方晶系($R\bar{3}m$)层状结构的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$,而在 19°~25° 之间放大区域中出现的一系列的弱的衍射峰则为 $\text{Li}_2\text{MnO}_3(C2/m)$ 的超晶格衍射峰^[15-16],随着 x 值的增大,这些来自于 Li_2MnO_3 的峰强度变得越来越强,表明随着 x 的增加,材料的晶体结构逐渐从层状结构的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 过渡到类 Li_2MnO_3 型结构^[17]。

为了进一步了解淬火和未淬火样品 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 的晶体结构,对各组分的晶格常数用 jade 5.0 进行了模拟计算,结果如表 1 和 2 所示。无论是淬火样品还是未淬火样品,其晶格常数 a 和 c 以及晶格体积几乎都随着 x 值的增大而逐渐减小,这应该是由随着 x 值的增

大, Mn^{4+} 的含量增多, 而 Mn^{4+} 的离子半径($r=0.054$ nm)相比 Ni^{2+} 的离子半径($r=0.069$ nm)要小。而未淬火样品的晶格常数和晶格体积小于淬火样品, 暗示淬

火处理可能导致一些过渡金属价态的变化。表中 (003) 和 (104) 晶面对应的衍射峰强度比值 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 表示晶格层中 Li^+ 和 Ni^{2+} 离子混排的程度。当 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的

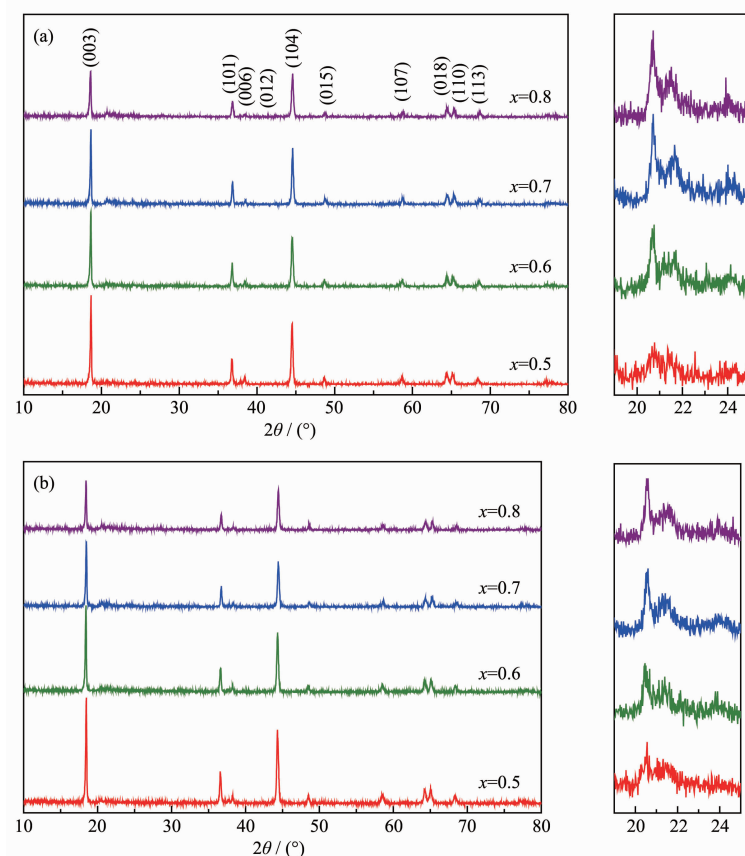


图 1 (a) 淬火样品和(b) 未淬火样品的 XRD 图和 $19^\circ \sim 25^\circ$ 放大图

Fig.1 (a) XRD patterns and magnified areas in the 2θ range of $19^\circ \sim 25^\circ$ of samples (a) with quenching and (b) without quenching samples

表 1 淬火样品 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 的晶格参数(a , c), 晶格体积(V)和 $I_{(003)}/I_{(104)}$
Table 1 Lattice parameters (a , c), cell volume (V) and $I_{(003)}/I_{(104)}$ of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) with quenching

Sample	a / nm	c / nm	c/a	V / nm^3	$I_{(003)} / I_{(104)}$
$x=0.5$	0.286 2	1.425 3	4.979 65	0.101 1	1.43
$x=0.6$	0.285 9	1.425 2	4.984 69	0.100 9	1.20
$x=0.7$	0.285 5	1.424 9	4.989 95	0.100 6	1.07
$x=0.8$	0.285 4	1.425 7	4.995 35	0.100 5	1.02

表 2 未淬火样品 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 的晶格参数(a , c), 晶格体积(V)和 $I_{(003)}/I_{(104)}$
Table 2 Lattice parameters (a , c), cell volume (V) and $I_{(003)}/I_{(104)}$ of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) without quenching

Sample	a / nm	c / nm	c/a	V / nm^3	$I_{(003)} / I_{(104)}$
$x=0.5$	0.286 1	1.425 1	4.979 82	0.101 0	1.21
$x=0.6$	0.285 5	1.424 1	4.988 12	0.100 8	1.12
$x=0.7$	0.285 5	1.424 6	4.989 86	0.100 5	1.07
$x=0.8$	0.285 2	1.423 8	4.992 22	0.100 3	1.01

比值大于 1.2 时,材料的离子混排可以忽略不计^[18], $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值越低,说明材料的离子混排程度越高。由表 1 和 2 可知,无论是淬火样品还是未淬火样品,其 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值都随着 x 值的增加而降低,说明样品的离子混排程度随着 x 的增加而增加。对于淬火样品来说,当 $x=0.5$ 和 0.6 时,几乎没有离子的混排出现,而当 $x=0.7$ 和 0.8 时,存在着一定程度的离子的混排;而对于未淬火样品,只有当 $x=0.5$ 时,没有离子混排,其他几个样品都存在离子混排现象。

2.2 XPS 分析

为了进一步研究同一组份中淬火样品和未淬火样品中主要过渡金属元素 Ni 的化合价的变化,对样

品进行了 XPS 测试。Ni2p 的 XPS 图谱中一般有 2 个特征峰,2 处峰的结合能为 854 和 856 eV,分别对应的是 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} ^[19]。图 2 为 $x=0.6$ 的淬火和未淬火样品的 Ni2p XPS 图谱,由图可知淬火样品中的 Ni 离子所对应的结合能为 854.7 eV,而未淬火样品的结合能为 855.3 eV,表明 2 种样品都有部分 Ni^{2+} 氧化成 Ni^{3+} 。未淬火样品的 Ni 离子所对应的结合能较高则说明未淬火样品中有更多的 Ni^{2+} 氧化成 Ni^{3+} 。结合 XRD 的晶格参数分析可知,未淬火样品的晶格参数和晶格体积整体比淬火样品小,这可以归结为 Ni^{3+} 的离子半径($r=0.06 \text{ nm}$)小于 Ni^{2+} 的离子半径($r=0.069 \text{ nm}$)。

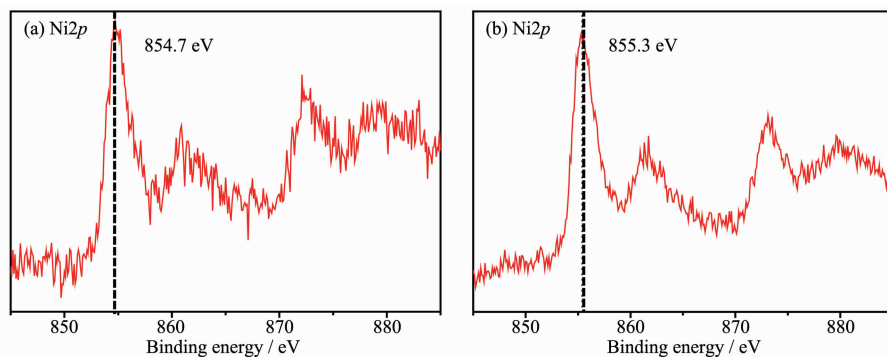


图 2 $x=0.6$ 的(a) 淬火和(b) 未淬火样品中 Ni2p 的 XPS 图谱

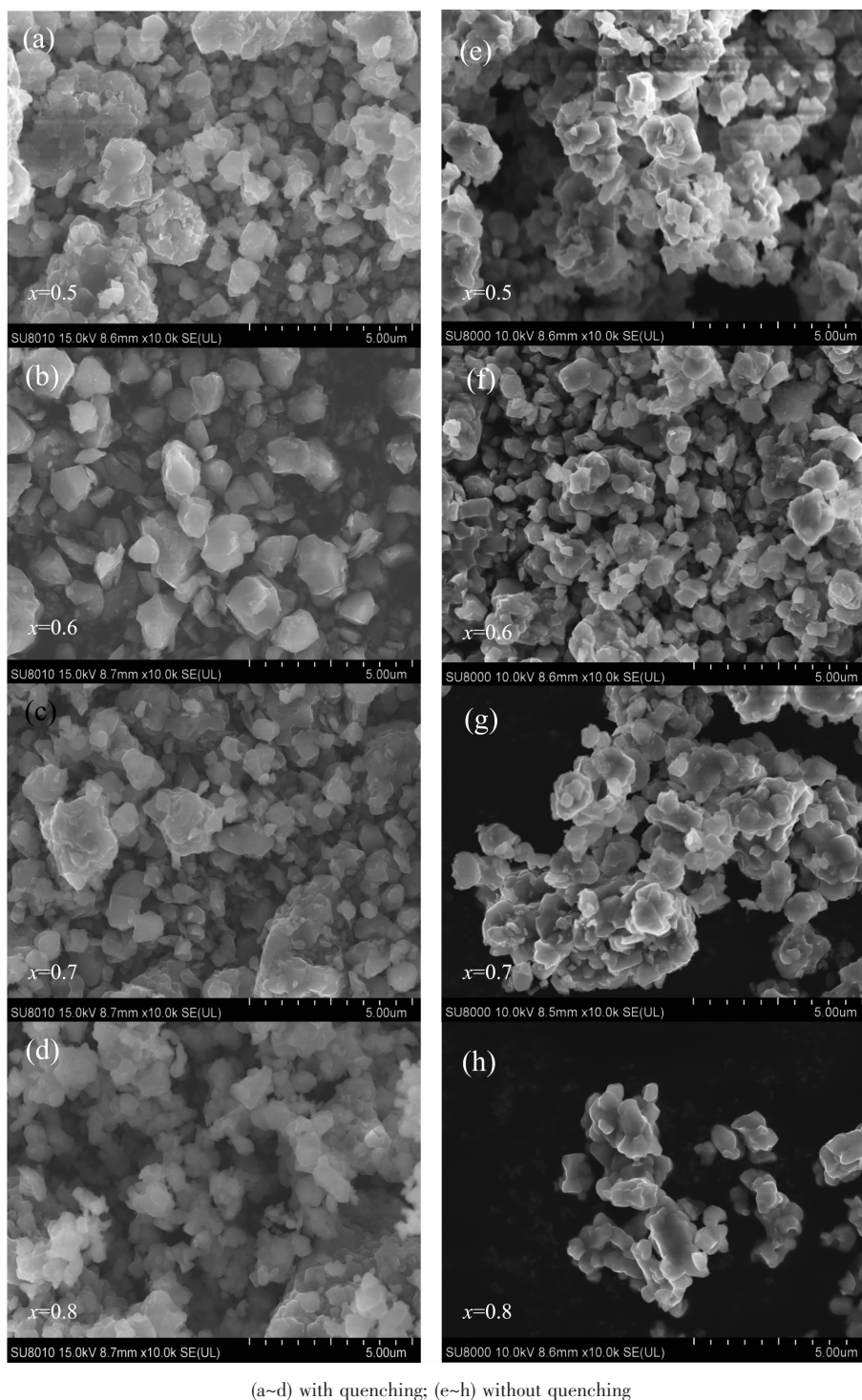
Fig.2 XPS spectra of Ni2p for $x=0.6$ samples (a) with quenching and (b) without quenching

2.3 形貌分析

图 3 为样品 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 的 SEM 图。由图可知,所有样品都表现出由不规则的一次晶粒团聚而成的形貌,未淬火样品的团聚现象比淬火样品严重,粒子尺寸大约在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

为了进一步了解淬火样品和未淬火样品材料的微观结构,利用 HRTEM 对样品 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 进行研究,其结果如图 4 所示。轻核原子比如金属锂原子对电子的衍射能力一般比较弱,而重核比如过渡金属原子(钴、镍、锰等原子)对电子的衍射能力比较强,所以在高分辨下拍摄的图中就展现为亮点和阴暗部分。对于淬火和未淬火样品,当 $x=0.5$ 时,样品的晶格图像主要是由一系列明暗相间的条纹组成,这些条纹都是沿着一个方向规则排列,而且条纹内原子分布较为均匀连续(图 4)。当 Li_2MnO_3 的含量较低时,样品的微观结构呈现高度有序的状态,基本没有看到阳离子的混排现象(即部分锂原子出现在过渡金属原子层,部

分过渡金属原子出现在锂原子层的现象)。而当 x 的值增加到 0.6 和 0.7 时,其晶格图像仍是由这一系列明暗相间的条纹组成的,但是在局部可以观察到条纹不连续和衍射强度下降的现象;当 x 的值增加到 0.8 时,条纹不连续以及衍射强度下降的现象就变得更加明显了。由此可以得出,随着 x 值的增加,即 Li_2MnO_3 含量的增加,材料内部的原子排列会发生明显的变化,样品的微观结构由长程有序变为短程有序而长程无序,这个结果与 XRD 的分析结果基本吻合。而对于相同组分的淬火和未淬火的 2 种不同结晶方式的样品,当 $x=0.5$ 时,淬火样品和未淬火样品都呈现比较有序的状态,基本没有观察到金属阳离子的混排现象,而当 $x=0.6$ 时,淬火样品基本上是高度有序的,而 $x=0.6$ 的未淬火样品的晶格像主要仍是由一系列明暗相间的条纹组成,不过在图中局部出现了不连续性的条纹以及不同取向的条纹。而随着 Li 含量的进一步增加,当 x 增加到 0.7 和 0.8 时,无论是淬火样品还是未淬火样品,条纹的不连续性以及出现不同取向的条纹的现象变得越来越严重,



(a~d) with quenching; (e~h) without quenching

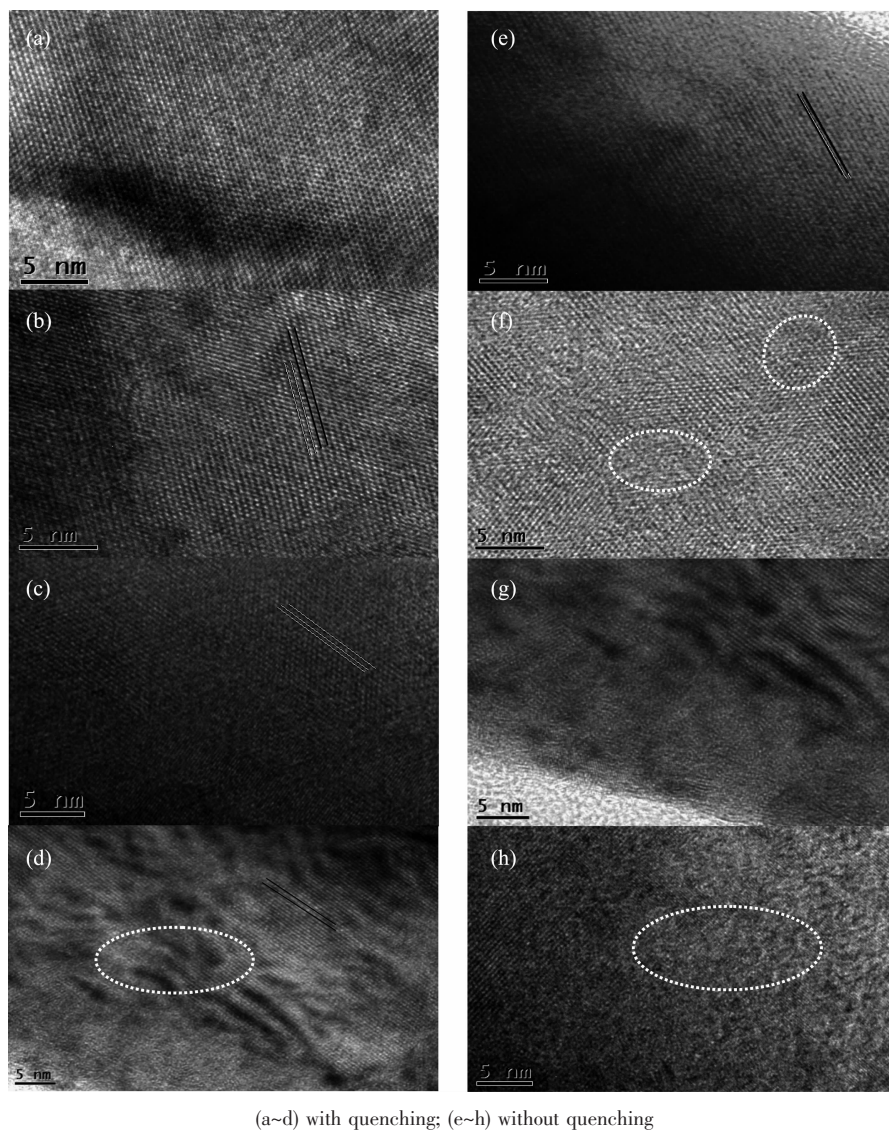
图 3 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 样品的 SEM 图Fig.3 SEM images of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$)

样品的微观结构逐渐由长程有序变为短程有序长程无序的状态,这个结果与 XRD 的结论基本吻合。

2.4 电化学性能分析

图 5(a)为室温下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 在电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电压范围

为 2.0~4.8 V 时的首次充放电曲线图。由图可知,对于所有样品的充电曲线图都为 2 部分:(1) 在 <4.5 V 时, Li^+ 离子从 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 层脱出并伴随 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化反应;(2) 在 >4.5 V 时, Li_2MnO_3 层脱出 Li^+ 并释放 O^{2-} , 形成 Li_2O , 发生不可



(a~d) with quenching; (e~h) without quenching

图 4 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 样品的 HRTEM 图Fig.4 HRTEM images of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$)

逆反应导致较高的不可逆的电化学容量损失^[20-21]。从表 3 和 4 可以看出, 相同组分的淬火样品的首圈放电比容量以及首圈库伦效率都比未淬火的样品高, 表明对样品进行的淬火处理能够显著改善样品的电化学性能。这是因为淬火能够导致晶粒内部微观结构和元素的价态产生较为复杂的变化, 这些变化能够有助于 Li_2MnO_3 的活化, 从而使得样品表现出较好的电化学性能。此外, 样品的放电比容量呈现出先升高后下降的特点, 这是由于放电比容量容量的起初升高主要来自于 Li_2MnO_3 的贡献, 但 Li_2MnO_3 的导电性能很差, 当 x 超过 0.7 时, 材料的总体导电性就变得非常差了, 进而妨碍了锂离子的脱嵌进程。图 5(b) 是室温下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$

($0.5 \leq x \leq 0.8$) 在电压区间 2.0~4.8 V, 电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 100 圈的循环图。从图中可以看出, 淬火样品和未淬火样品在循环过程中的放电比容量逐渐增加, 淬火样品从 $x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ 时的 $178.2, 188.9, 155.8$ 和 $106.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 圈后分别达到 $181.4, 209.2, 192.7$ 和 $206.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。未淬火样品从 $x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ 的 $161.7, 169.6, 97.1$ 和 $87.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 圈后分别达到 $182.1, 204.2, 202.4$ 和 $202.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种现象可能是因为在循环过程中随着锂离子的嵌入嵌出, 样品中的 Li_2MnO_3 逐渐活化造成的。 Li_2MnO_3 的含量越高, 这种现象越明显, 一般称此活化过程为电化学活化。从图 5(c, d) 中可以得出, 淬火样品的首次放电比容量和库伦效

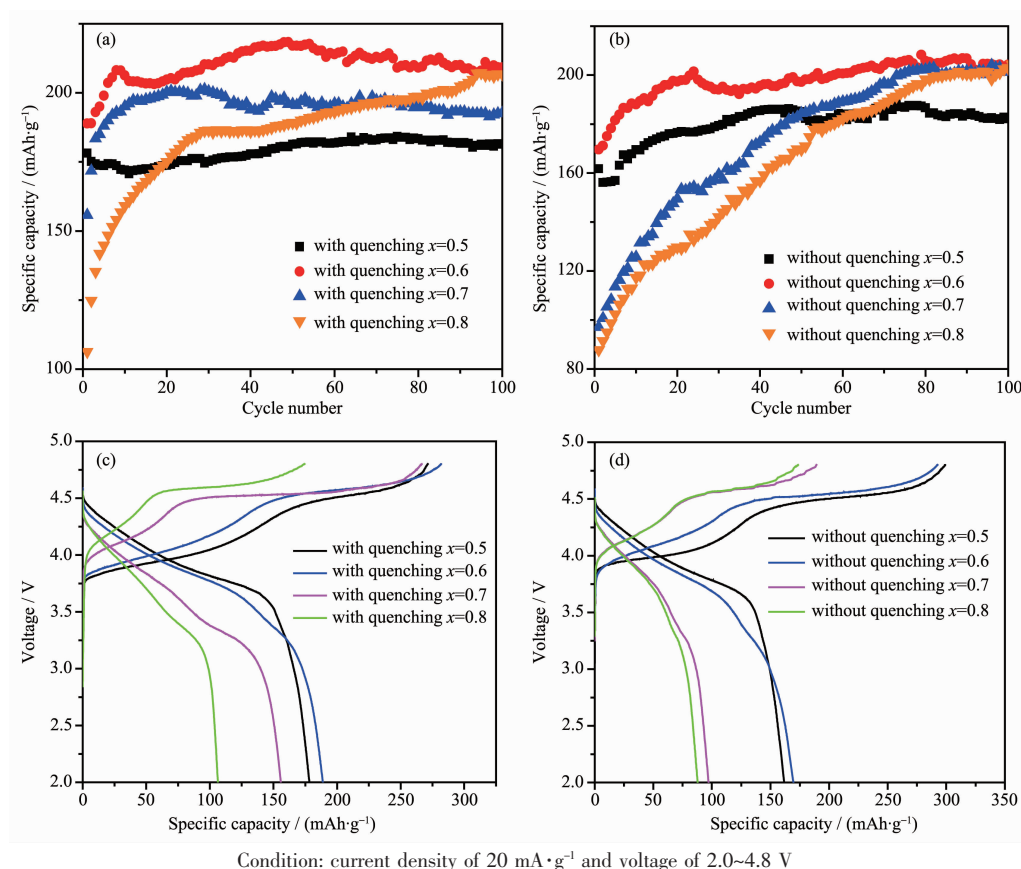


图 5 室温下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 的 (a) 淬火样品和 (b) 未淬火样品的循环曲线图; (c) 淬火样品和 (d) 未淬火样品首次充放电曲线图

Fig.5 Cycling performances of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) (a) with quenching and (b) without quenching at room temperature; First charge and discharge profiles of samples (c) with quenching and (d) without quenching

表 3 淬火样品 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 在电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的首次充放电电化学数据
Table 3 First charge-discharge data of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) with quenching at a current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

Sample	First charge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	First discharge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	First coulombic efficiency / %	Irreversible capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)
$x=0.5$	271.3	178.2	65.7	93.1
$x=0.6$	281.7	188.9	67.1	92.8
$x=0.7$	266.5	155.8	58.5	110.7
$x=0.8$	174.5	106.3	60.9	68.2

表 4 未淬火样品 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 在电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的首次充放电电化学数据
Table 4 First charge-discharge data of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) without quenching at a current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

Sample	First charge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	First discharge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	First coulombic efficiency / %	Irreversible capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)
$x=0.5$	299.0	161.7	54.1	138.3
$x=0.6$	292.5	169.6	58.0	122.9
$x=0.7$	189.2	97.1	51.3	92.1
$x=0.8$	173.5	87.8	50.6	85.7

率都明显比未淬火样品高,其中 $x=0.6$ 的淬火样品的首圈放电比容量和首圈库伦效率最高,分别达到 $188.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 67.1% 。而在未淬火的样品中, $x=0.6$ 的未淬火样品的首圈放电比容量和首圈库伦效率也最高,分别为 $169.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 58.0% 。

图 6 为室温下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 淬火样品和未淬火样品在 $2.0\sim 4.8 \text{ V}$ 电压下的倍率图。首先电极材料在 $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下恒流充电,然后再分别在 20 、 50 、 100 、 200 、 400 、 $600 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下放电,最终回到 $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 进行放电。从图中可以看出,无论是淬火样品还是未淬火样品,当 $x=0.5$ 时在 $600 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的倍率性能都较差。而对于淬火样品来说,当 $x=0.7$ 时

其倍率性能最佳,在 $600 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时放电比容量为 $138 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 87.34% ;对于未淬火样品,当 $x=0.6$ 时,在 $600 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时放电比容量为 $119.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 64.54% 。

由循环图可知,当 $x=0.7$ 和 0.8 时,放电比容量随着放电的进行越来越高,然后趋于一个稳定值,且其初始放电比容量较小。因此利用样品 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 的电压微分曲线以探究此过程发生的变化。图 7(a) 为未淬火样品 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 的第 1、2、10、20、30、40 和 50 圈的 dQ/dV 图。由图可知,第一圈有 2 个明显的峰,约在 4.1 和 4.5 V 。在 4.1 V 时, Li^+ 离子从 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 层脱出并伴随 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化反应;而

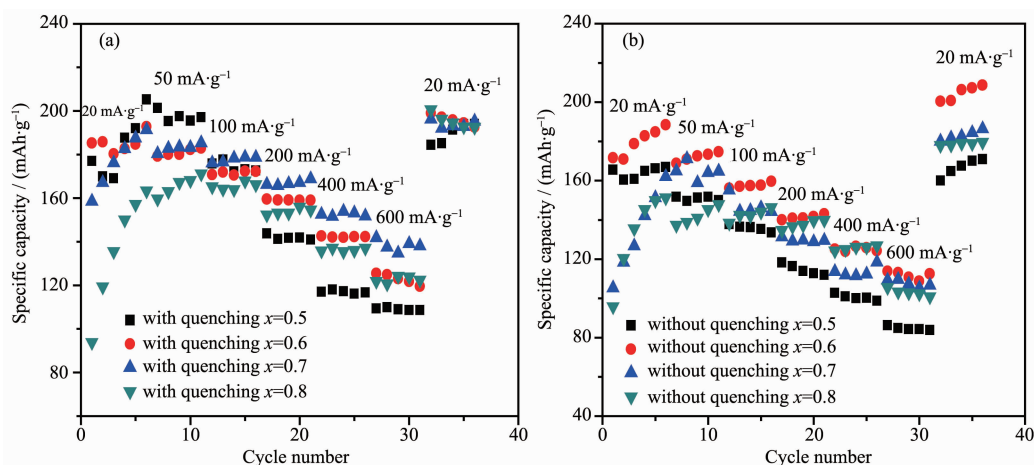


图 6 在室温下电压为 $2.0\sim 4.8 \text{ V}$ 时 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 的 (a) 淬火样品和 (b) 未淬火样品的倍率图
Fig.6 Rate performances of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) (a) with quenching and (b) without quenching between $2.0\sim 4.8 \text{ V}$ at room temperature

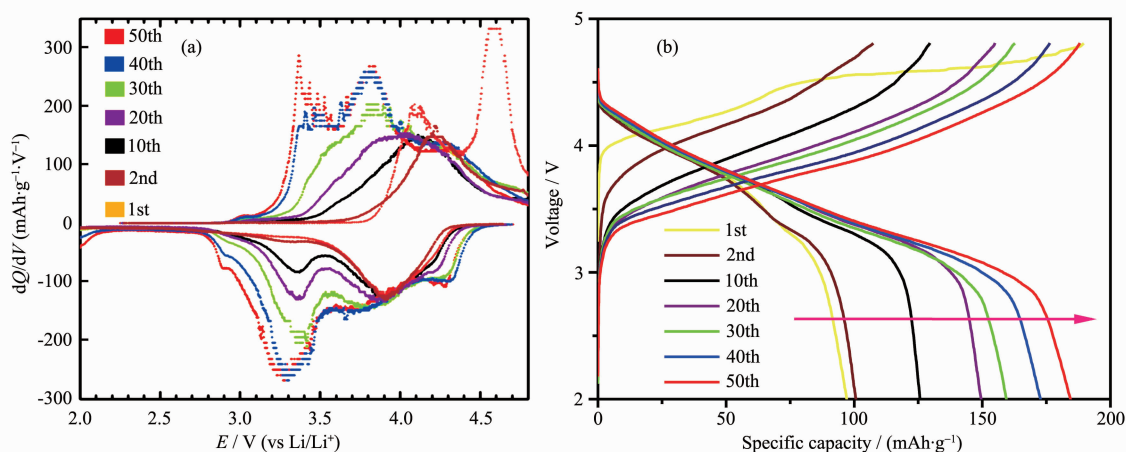


图 7 (a) 未淬火样品 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 的第 1、2、10、20、30、40 和 50 圈的 dQ/dV 图; (b) 在电压为 $2.0\sim 4.8 \text{ V}$ 和电流密度为 $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时相对应的第 1、2、10、20、30、40 和 50 圈的的充放电曲线图
Fig.7 (a) dQ/dV plots of $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ without quenching at the 1st, 2nd, 10th, 20th, 30th, 40th and 50th cycle; (b) Corresponding charge/discharge voltage profiles at a current density of $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ between $2.0\sim 4.8 \text{ V}$

在 4.5 V 左右时, Li^+ 离子从 Li_2MnO_3 中脱出并释放 O^2 伴随着 Li_2MnO_3 层活化^[8], 形成有活性的 MnO_2 ^[9]。首圈放电曲线中只出现 1 个阴极峰, 约在 3.8 V, 对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的还原反应。第 2 圈只出现 1 个氧化峰, 对应 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化反应。而第 2 圈放电时, 在 3.8 V 附近出现的还原峰与第 1 圈一致, 但是在 3.4 V 附近出现了 1 个不是特别明显的峰, 应该对应的是 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的还原反应, 从而增加了一定的比容量。当循环至 10 圈以后, 3.4 V 附近的还原峰变得更加明显, 表明更多的 Mn^{4+} 被还原成 Mn^{3+} , 而 10 圈以后充电曲线上出现的新的氧化峰对应的应该是 Mn^{3+} 氧化成 Mn^{4+} , 所以随着充放电的进行, 其比容量变得越来越高, 最终趋于一个稳定值。图 7(b) 为图 7(a) 对应的充放电曲线, 图 7(b) 中首次充放电曲线中低于 4.5 V 部分对应图 7(a) 首圈的 4.1 V 的阴极峰, 4.5 V 处明显的电压平台对应于图 7(a) 中 4.5 V 处的氧化峰。

图 8 为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 淬火和未淬火样品首次充电至 4.8 V 的电化学阻抗图谱。在阻抗图谱中的高频区 (0.1~20 kHz) 的

半圆对应的是正极活性物质与电解液之间的界面迁移电阻 (R_{SEI}), 而在低频区的半圆则对应的是电荷转移电阻 (R_{ct})^[22-25]。淬火和未淬火样品的 R_{SEI} 和 R_{ct} 都随着 x 值的增大而增加, 且电荷转移电阻 R_{ct} 增加的更为明显 (图 8)。结合 HRTEM 分析可推断, 当 $x=0.5$ 时, 材料内部的过渡金属原子排列规整, 比较有利于锂离子的扩散, 因此材料的电荷转移电阻较小; 当 $x=0.6$ 时, 过渡金属原子慢慢趋于无序排列, 更不利于锂离子的扩散, 淬火样品和未淬火样品的 R_{ct} 都增加到至 300 以上。当 $x=0.7$ 和 0.8 时, 内部过渡金属原子的长程有序排列已经基本消失, 此时锂离子在材料内部的扩散比较困难, 因此材料表现出了极大的 R_{ct} , 达到 500 以上。而淬火样品的电荷转移电阻普遍比未淬火样品的小, 这与前面对材料的循环性能的描述是一致的, 即淬火样品整体的容量要高于未淬火样品。由此可以推断出, 在固溶体材料中, Li_2MnO_3 的含量及其分布的状态一方面能影响材料的内部结构, 另一方面也会对材料的电化学性能产生一定的影响。

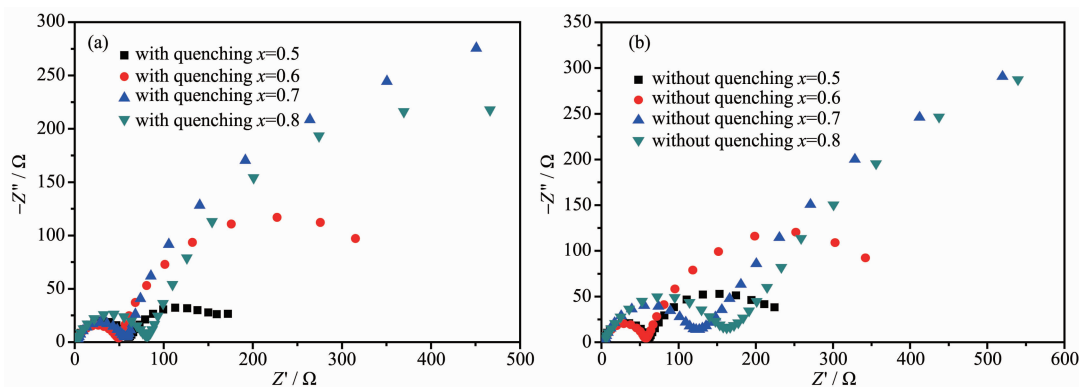


图 8 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 的 (a) 淬火样品和 (b) 未淬火样品在首次充电至 4.8 V 的电化学阻抗图

Fig.8 Impedance spectra of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) (a) with quenching and (b) without quenching at a charge state of 4.8 V

3 结 论

采用喷雾干燥法合成制备了一系列 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) 淬火和未淬火层状富锂氧化物正极材料, 并研究 x 值即材料中 Li_2MnO_3 含量的变化以及淬火和未淬火处理后的结构和电化学性能的差异。实验结果表明, 随着 x 值的增加, 淬火样品和未淬火样品在微观结构中表现为过渡金属原子的排布由长程有序变为长程无序短程有序, 还出现局部离子混排的现象。对

于淬火样品, 当 $x=0.6$ 时材料的放电比容量最高, 材料中 Li_2MnO_3 可以稳定结构以及提高比容量。而当 x 大于 0.6 时, 材料的放电比容量反而下降, 这可能是由于 x 值的增加而导致电荷转移电阻的增加, 从而导致材料的动力学性能下降, 而其根本原因是由于材料中过渡金属原子的混排程度的增加引起的 (由 XRD 和 HRTEM 的分析可知)。淬火样品整体的电化学性能优于未淬火样品, 这应该是由于结晶方式的不同而导致其内部结构的差异。

参考文献:

- [1] Islam M S, Fisher C A J. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**5**:1922-1938
- [2] Zhu J, Zhang G H, Yu X Z, et al. *Nano Energy*, **2014**,**3**:80-87
- [3] Zhang Q F, Xu C M, Lu B A. *Electrochim. Acta*, **2014**,**132**:180-185
- [4] Zhang Q Y, Zhang C L, Li B, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**107**:139-146
- [5] Goodenough J B, Kim Y J. *Power Sources*, **2011**,**196**:6688-6694
- [6] Armstrong A R, Holzapfel M, Novak P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:8694-8698
- [7] Kleiner K, Dixon D, Jakes P, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**273**:70-82
- [8] Hu S K, Cheng G H, Cheng M Y, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**188**:564-569
- [9] Lim S, Cho J. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:1478-1481
- [10] Gong C L, Xue Z G, Wen S, et al. *J. Power Sources*, **2016**,**318**:93-112
- [11] Lu Z, Dahn J D. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**:A815-A822
- [12] Johnson C S, Dees D W, Mansuetto M F, et al. *J. Power Sources*, **1997**,**68**:570-577
- [13] Johnson C S, Li N, Lefief C, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:6095-6106
- [14] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:3112-3125
- [15] Liu J L, Wang J, Xia Y Y. *Electrochim. Acta*, **2011**,**56**:7392-7396
- [16] Wei G Z, Lu X, Ke F S, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:4364-4367
- [17] Li D C, Sasaki Y, Kobayakawa K, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**157**:488-493
- [18] Ozan T, Hatice A K, Li Y, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**241**:522-528
- [19] Saavedra-Arias J J, Rao C V, Shojan J, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**211**:12-18
- [20] Liu W W, Fang G Q, Xia B B, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**:15630-15635
- [21] Ito A, Li D C, Sato Y, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:567-573
- [22] Ju J H, Ryu K S. *J. Alloys Compd.*, **2011**,**509**:7985-7992
- [23] Lee K S, Myung S T, Sun Y K. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:6043-6048
- [24] Ito A, Li D, Sato Y, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:567-573
- [25] Li D, Sasaki Y, Kobayakawa K, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**157**:488-493