LiNi1/3CO1/3Mn1/3O2的合成及其表征

武玉玲^{1,2},李 武¹,贾永忠¹

(1 中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008;2 中国科学院研究生院,北京 100039)

摘 要:以共沉淀氢氧化物 Mi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂和 Li₂CO₃为原料合成了锂离子电池正极材料 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂。用 XRD、SEM 和电化学性能测试对材料的结构、形貌及电化学性能进行了表征。试验结果表明,850 ℃烧结20 h所合成的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 样品的层状结构明显,颗粒形貌清晰,其首次放电容量达到 143.8 mAh $\cdot g^{-1}$,循环 40 次的平均容量衰减为 0.72%/次,循环性能较好。循环伏安实验表明,该材料在 3.9 V附近出现了一对对称性好的氧化还原峰。

关键词:锂离子电池;正极材料;LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2;共沉淀法

中图分类号:TM912 文献标识码:A 文章编号:1008-858X(2006)03-0024-05

0 引 言

锂离子电池已经广泛的应用于便携式电器 电源。作为锂离子电池正极材料, LiMn₂O₄、Li-CoO₂及LiNiO₂等过渡金属氧化物都曾备受关 $注^{[1-4]}$ 。尽管 LiMn₂O₄ 有很大的价格优势, 但 是其循环性能却很差。LiCoO2由于其性能优 势,是应用最为广泛的正极材料,但是其价格昂 贵且毒性较大,因此,电化学工作者一直在寻找 其替代品。其中LiNiO2由于放电比容量高,目 价格合理,成为最有竞争力的替代品。但是 LiNiO2的合成条件难以控制,在高温条件下会 生成非化学计量比的 Li1-, Ni1+, O2, 结构不稳 定,并因此造成容量衰减。因为钴和镍的性质 相近,为了改善LiNiO2的性能,人们采取了在 LiNiO2 中部分掺杂钴的方式来合成 LiNi1-x Co_xO₂^[5,6]。在LiNi1-_xCo_xO₂中,钻的部分取代 可以降低阳离子的无序性、增强层状结构的稳 定性,但是贵重钴的使用大大增加了材料的生 产成本。近几年,文献中又报道了一种新型的 低成本锂离子电池正极材料 LiNi_{1-x-y} Co_xMn_yO₂^[7-10]。由于其电化学性能优良且安 全性较高,LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂成为当今最有可 能替代LiCoO₂的正极材料之一。

本文首先用化学共沉淀的方法制得 Ni1/3Co1/3Mn1/3(OH)2前驱体,然后以Ni1/3Co1/3Mn1/3(OH)2 和Li2CO3·H2O为原料,合成出了单一相的层状锂离 子电池正极材料LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2,研究了烧结温 度对产物晶型的影响及升温方式对产物结构、 形貌的影响,并测试了其作为锂离子电池正极 材料的电化学性能。

1 实 验

1.1 **样品的合成**

样品分两步合成。首先是前驱体的合成, 水浴温度 60 ℃、强烈搅拌条件下,将 NH₃•H₂O 溶液逐滴滴加到 NiSO₄、CoSO₄、MnSO₄(物质的 量比为 1:1:1)的混合溶液中,然后逐滴滴加 NaOH 溶液,反应进行¹² h后进行固液分离、洗

收稿日期:2006-03-09;修回日期:2006-04-04

作者简介;武玉玲(1981-),女,硕士研究生,主要从事锂离子电池正极材料的合成与电化学测试研究. (C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

涤、干燥,得到 Ni1/3Co1/3Mn1/3(OH)2 前驱体粉 末。其次是样品的合成,将制得的前驱体粉末 与Li2CO3•H2O 按Li*(Ni+Co+Mn)物质的量比 为1:1:1 混合并研磨均匀,在空气气氛中以不 同方式烧结后得产物,记为a-d。样品a-c采 取直接升温、烧结的方式,样品d采取阶段升 温、烧结的方式。各样品的烧结条件为,样品a 迅速升温到650℃,烧结20h;样品b迅速升温 到750℃,烧结20h;样品c迅速升温到850℃, 烧结20h;样品d分别在500℃、600℃、700℃、 800℃各预烧2.5h,然后在850℃高温条件下 烧结10h。

1.2 **物理性能测试**

样品的 XRD 图谱由丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-1000 型 X-射线衍射仪测得,Cu 靶,Ka 射线入射,扫描范围 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$,扫描速度 $0.06^{\circ}/s$;强度以 cps 计数。SEM 照片由日本 JE-OL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电子显微 镜测得,加速电压为20 kV。

1.3 **电化学性能测试**

电化学性能测试采用两电极实验电池。将 80%LiNi1/3CO1/3Mn1/3O2活性物质、10%乙炔黑 和10%PVDF研磨混匀,以N一甲基吡咯烷酮 (NMP)为溶剂制成浆料,均匀涂抹在铝箔上, 60℃烘箱中干燥2h后转入120℃真空干燥箱 中真空干燥4h,然后剪片制成正极,在充满氩 气的手套箱中(Unilab glove box;M·Braun Ltd, Germany)将该正极和金属锂负极,以及Cellgard -2400型聚丙烯膜为隔膜,并采用1 mol·L⁻¹的 LiPF₆/(EC+DMC)(体积比1:1)为电解液装配 成实验电池。用美国 Arbin BT -4+电化学性 能测试仪测试电池的电化学循环性能,用武汉 力兴电子有限公司生产的 PCBT -100-32D型 电池程控测试仪对实验电池进行循环伏安测 试。

2 结果与讨论

2.1 **结构表征**

谱。图 1(a),是在650 ℃,20 h条件下所得产物 的 XRD 谱图,此时 LiNi1/3CO1/3Mn1/3O2 的主相 峰已经出现,但衍射峰强度较低。随着烧结温 度的升高,如图 1(c) 所示,在850 ℃,20 h烧结 条件下衍射峰强度明显增加目峰形更加尖锐。 图 1 + (c) = (d)相比, (c)的衍射峰强度要远高 于(d)的衍射峰强度,说明烧结时间的延长可以 提高材料的结晶度。根据六方晶系的平面间距 计算公式和布拉格公式计算得知,(c)的 I (003)/(104)为1.49小于(d)的1.59,说明阶段 升温的方式更有利于材料结构的形成。006/ 102 及 018/110 两组衍射峰之间的分裂程度被 用来表征层状结构二维有序程度^[11-13],而 (b)、(c)和(d)的 006/102 及 018/110 两组衍射 峰明显分离,则表明这3个样品都具有较规整 的层状结构。





Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of sample LiNi1/3Co1/3 $Mn_{1/3}O_2 \ prepared \ under \ different \ conditions$

2.2 形貌表征

对前驱体 Ni1/3Co1/3Mn1/3(OH)2 及不同合成条件下的 LiNi1/3CO1/3Mn1/3O2 样品进行了表面形貌分析。图 2 为前驱体 Ni1/3Co1/3Mn1/3 (OH)2 的 SEM 照片,图 3 为不同合成条件下的 LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 的 SEM 照片。从图 2 可以 看出,前驱体呈针状,而随合成温度的升高,样 品从图 3(a)中的片状形貌逐渐生长成图 3(c) 和(d)中规则的类六方体形貌,材料的晶型逐渐

(CP9)是不同合成条件下各样品的 XRD 图 完整。图 3 中(c)和(d)相比,样品形貌没有大 (CP9)是不同合成条件下各样品的 XRD 图 ... 完整。图 1 中(c)和(d)相比,样品形貌没有大 ... (CP9)是不同合成条件下各样品的 XRD 图 ... 合称 (c)和(d)相比,样品形貌没有大

的差别,说明升温方式对样品形貌并没有很大 影响。



图 2 前驱体 Ni1/3Co1/3Mn1/3(OH)2 的 SEM 照片 Fig-2 SEM photographs of Ni1/3CO1/3Mn1/3(OH)2

2.3 **电化学性能表征**

用金属锂负极, $1 \mod -L^{-1}$ 的 LiPF₆/(EC: DMC)(体积比为1:1)电解液和上述剪好的正

极极片组装成实验电池,在电压范围3.0-4.4 V之间,以电流密度0.2 mA/cm²对电池进行 充放电实验,并循环 40 次以测试材料的循环性 能。

图 4 是 850°C,不同升温方式烧结的产物 c 和 d 的放电容量与循环次数的曲线。可以看 出,样品 c 的首次放电容量为143.8 mAh \cdot g⁻¹, 高于样品 d 的130.4 mAh \cdot g⁻¹,样品 c 循环 40 次的平均容量衰减为 0.72%/次,也优于样品 d 的 1.00%/次。无论是首次放电容量还是容量 保持方面,样品 c 都优于样品 d,这是由于样品 c 在 850°C时烧结时间较长,材料的结晶度较高 的关系。但是材料的循环性能不是很理想,这 可能与高温下锂的挥发有关。高温下锂的挥发 容易造成 Ni²⁺占据锂位,形成阳离子混排,同 时为了补偿 Li 空位造成的电荷损失,Ni²⁺被氧 化成半径更小的 Ni³⁺导致层间局部结构坍塌, 并且损失了部分由 Ni²⁺一入Ni³⁺ 所产生的容 量^[14],导致材料容量损失,循环性能下降。

b to see

图 3 样品 LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 的 SEM 照片

Fig. ³ SEM photographs of synthesized $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl



图 4 样品 c 和样品 d 的放电循环性能图 Fig. 4 Variation of the discharge capacities for Sample c and Sample d with the number of cycles between 3.0-4.4 V at a current density of 0.2 mA/cm²

对样品 c 的循环伏安性能进行了测试,测试 的电压范围为 $3.0 \sim 4.5$ V,扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 图 5 为 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(样品 c)电极的循环伏 安图谱。从图中可以看出,在3.9 V 附近出现一对 对称性良好氧化还原峰,这对氧化还原峰应该归 属于 Ni⁴⁺/Ni²⁺ 以及 CO⁴⁺/CO³⁺ 氧化还原对的电 化学反应产生的峰。图 5 中氧化峰为3.9 V,对应 锂离子从电极的脱出,还原峰为3.7 V,对应的是 锂离子在电极的嵌入, Δ V=0.2 V,说明电池的电 极化程度较小。



图 5 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(样品 c)的电极循环伏安曲线 Fig. 5 Cycle voltammetric curves of Sample c in the voltage range 3.0-4.5 V

3 结 论

了 Ni1/3CO1/3 Mn1/3 (OH)2 前驱体, 然后以 Ni1/3 Co1/3Mn1/3 (OH)2 前驱体和 Li2CO3 为原料, 合成 出了 LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 正极材料, 随着烧结温 度的升高, 产物的晶型逐渐完整;

(2)升温方式对样品形貌并没有很大影响, 阶段升温的方式更有利于材料结构的形成,烧 结时间的延长则可以提高材料的结晶度;

(3)850 ℃烧结20 h所合成的LiNi_{1/3}Co_{1/3} Mn1/3O₂的首次放电容量达到143.8 mAh •g⁻¹, 循环40次的平均容量衰减为0.72%/次,表现 出良好的循环性能。循环伏安测试显示LiNi_{1/3} Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂的电极反应是可逆性好的氧化还 原过程。

参考文献:

- [1] Shui J L, Jiang G S, Xie S, et al. Thin films of lithium manganese oxide spinel as cathode materials for secondary lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(13):2209.
- [2] 姚耀春,戴永年,杨斌,等.尖晶石 LiMn₂O₄ 容量衰减的原因及解决方法[J]·材料导报,2005,19(7):1.
- [3] Li L, Meyer W H, Wegner G, et al. Synthesis of Submicrometer —Sized Electrochemically Active Lithium Cobalt Oxide via a Polymer Precursor[J]. Advanced Materials, 2005, 17(8):984.
- [4] Song M Y and Lee R.Synthesis by sol—gel method and electrochemical properties of LiNiO₂ cathode material for lithium secondary battery[J]: J.Power Sources, 2002, 111(1):97.
- [5] Kinoshita A, Yanagida K, Yanai A, et al. Electrochemical characteristics of LiNi1⁻xCoxO₂ as positive electrode materials for lithium secondary batteries[J]. J. Power Sources, 2001, 102(1 -2):283.
- [6] Periasamy P, Kima H S, Na S H, et al. Synthesis and characterization of LiNi_{0.8} Co_{0.2} O₂ prepared by a combustion solution method for lithium batteries [J]. J. Power Source, 2004, 132(1); 213.
- [7] Kim J M. Chung H T. Role of transition metals in layered Li [Ni, Co, Mn] O₂ under electrochemical operation [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(21):3573.
- [8] Liu Z L, Yu A s, Jim Y L. Synthesis and characterization of Li-Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ as the cathode materials of secondary lithium batteries [J].J. Power Sources, 1999, 81–82, 416.
- [9] 武玉玲,金山,姚颖,锂离子电池正极材料 LiNi₁-xyCoxMnyO₂的研究现状[J].材料导报,2005,19(F11):252.
- $\label{eq:linear} \begin{array}{ll} [10] & Whitfield P \ S\,, Davidso \ I \ J\,, Cranswick \ L \ M \ D\,, etal\,\cdot\, Investigation \ tion \ of \ possible \ superstructure \ and \ cation \ disorder \ in \ the \ lithium \ battery \ cathode \ material \ LiMn1/3Ni1/3Co1/3O2 \ using \ neutron \ and \ cathode \ material \ LiMn1/3Ni1/3Co1/3O2 \ using \ neutron \ and \$

(C1) 采用氢氧化物化学共沉淀的方法合成, nic Publishomalous dispersion powder diffraction[J]. Solid State lonics.

2005,176(5-6):463.

- [11] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M. Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO₂(R³m)for 4 Volt Secondary Lithium Cells[J]: J. Electrochemical Society, 1993, 140(7): 1862.
- $\begin{array}{ll} [12] & \mbox{Gao Y, Yakovleva M V, Ebner W B Novel $LiNi_1-_xTi_{x/2}Mg_{x/2}$ \\ O_2$ Compounds as Cathode Materials for Safer Lithium $-$ lon $Batteries[J]$. Electrochemical and Solid—State Letters, 1998, 1$

(3):117.

- $\begin{array}{ll} [13] & \mbox{Dahn J R. Sacken U V. Michal C A. Structure and electro-chemistry of Li_{1\pm_y}NiO_2 and a new Li_2NiO_2 phase with the Ni (OH)_2 structure [J]. Solid State lonics, 1990, 44(1-2):87. \end{array}$
- [14] 韦旋妮,赖琼钰,高媛,等.层状LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 正极材料的合成及电化学性能研究.无机化学学报,2005,21(7); 999.

Synthesis of Cathode Material LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and Characterization of its Performance

WU Yu-ling^{1,2}, LI Wu¹, JIA Yong-zhong¹

(1 Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008 China;
2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Layered LiNi1/3 Co1/3 Mn1/3 O2 for lithium ion battery was prepared by hydroxide co-precipitation method $\cdot X$ ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical tests were used to characterize its structure, appearance and electrochemical performances. It was found that LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 were crystallized to layered α -NaFeO2 structure. The electrochemical properties of these materials such as the discharge performance and cycle voltammetry were systematically measured. The first discharge capacity of Li-Ni1/3Co1/3Mn1/3O2 was as high as 143.8 mAh $\cdot g^{-1}$, and the average capacity loss was only 0.72% per cycle within 40 cycles in the voltage range of 3.0-4.4 V.

Key words : Lithium ion battery ; Cathode material ; LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 ; Co-precipitation method