

锂离子电池正极材料 $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的合成、表征及电化学性能

李 劼, 郑建明, 郭晓健, 龚正良, 杨 勇

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 以过渡金属乙酸盐和氢氧化锂为原料, 应用共沉淀或流变相预处理高温烧结法优化并制备出 $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料. X射线衍射技术 (XRD) 及 Rietveld 结构精修、扫描电子显微技术 (SEM)、综合热分析 (TG-DSC) 表征结果和电化学测试结果表明, 该材料具有单一层状结构, 颗粒大小均匀, 热稳定性好, 首次放电比容量高达 $208.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ($2.0 \sim 4.6 \text{ V}$, 0.1 C), 电化学性能优异. 非原位 (*ex situ*) XRD 测定结果表明, 材料充至高电位下发生的不可逆相变造成了材料的循环容量衰减.

关键词 $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$; 热稳定性; 循环容量衰减

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)07-1311-04

近年来, 有关掺杂型的锂离子电池正极材料层状锂锰氧化物的研究已引起广泛关注, 特别是 $\text{LNiCoMn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 三元体系系列材料具有价格低、热稳定性好和高电位下比容量高等优点, 是目前最有希望取代 LiCoO_2 的正极材料之一. 已报道的 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 在 $2.5 \sim 4.6 \text{ V}$ 之间容量高达 $200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 且充电态材料的热稳定性比 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 $\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等体系好^[1~6]. 研究还发现, 这种材料在高电位下, 首次循环时存在着较大的不可逆容量损失, 通常会达到 20% 甚至更高^[7,8]. 要实现商品化还存在一些必须解决的问题.

本文选择摩尔比 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 4 : 2 : 4$ 为研究体系, 在发挥原 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 材料优势的前提下, 增加锰的含量进一步提高其安全性能, 减少钴的含量以降低其成本. 制备出 $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 并优化了合成条件, 对该材料的结构、热稳定性及电化学性能做了较深入的研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用化学试剂均为分析纯 (中国医药上海化学试剂公司). LEO 1530 型场发射电子显微镜 (Oxford Instrument 英国); Analytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪 (Philips 荷兰); DR CII 型 ICP-MS (Perkin Elmer 美国); CT2001A 充放电测试系统 (武汉金诺电子有限公司); General Structure Analytic System 软件 (GSAS, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA). STA 409 PC 综合热分析仪 (Netzsch 德国).

1.2 实验过程

采用共沉淀或流变相预处理高温烧结法合成了 $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, 并优化合成条件. 非原位 (*ex situ*) XRD 和 DSC 实验样品的制备是将上述扣式电池先以 0.1 C 电流倍率恒流充电到不同的电位, 然后再恒压充电约 35 h 至电流恒定, 获得不同的电化学脱锂状态的电极材料.

2 结果与讨论

2.1 Rietveld 结构精修

研究表明, 不同的合成方法对材料的性能有较大影响^[9]. 本文的实验结果表明, 在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 和

收稿日期: 2005-07-05

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20473068, 29985310) 资助.

联系人简介: 杨 勇 (1963 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事现代电化学研究. E-mail: yyang@xmu.edu.cn

15 h 时, 合成的 $\text{LN}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料具有最佳的层状结构和最优的电化学性能. 采用 $[\text{Li}_{1-z}\text{N}_z^{2+}]_{3a}[\text{N}_{1/3-z}^{2+}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$ 为单个晶胞的模型^[10-13], 其精修结果见图 1. 从可信度 R 因子: $R_{\text{wp}} = 4.11\%$, $R_p = 2.82\%$ 以及拟合优度因子 $\chi^2 = 1.30$ 的结果可见, 拟合效果好.

根据结构精修的结果: $a = 0.2870(9)$ nm, $c = 1.4257(1)$ nm, 晶胞体积为 $0.1017(7)$ nm³, 该体积介于 LNiO_2 (0.1023 nm³) 和 LiCoO_2 (0.0968 nm³) 之间^[5], 略高于 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (0.1005 nm³). 另外, $I(003)/I(104)$ 的强度比仅为 1.21, 低于 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的 1.42 而进入 3a 位的 Ni^{2+} 离子为 5.98%, 反而比 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的 3.7% 有所增加. 说明 $\text{LN}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料的层状晶相结构并没有 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 突出, 容易造成体系非计量比问题.

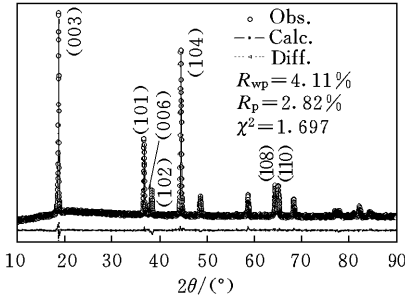


Fig 1 Observed, calculated and difference XRD patterns of $\text{LN}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode material

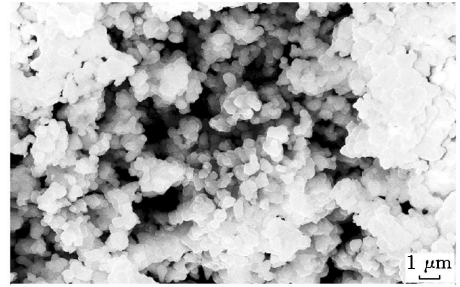


Fig 2 SEM micrograph of $\text{LN}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode material ($\times 5000$)

2.2 SEM 形貌表征及元素分析

ICP-MS 测试结果表明, 烧结制得的 $\text{LN}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料过渡金属的摩尔比为 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 0.399 : 0.203 : 0.398$, 与合成的投料比例一致. 说明洗涤烧结并没有引起组分比例的变化, 符合所要求的成分比例. 图 2 是放大 5000 倍的 SEM 图. 由图 2 可见, 单个颗粒的样品表面光滑, 粒径在 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 之间. 由于高温烧结的特点, 颗粒间发生了一定的团聚现象.

2.3 材料的热稳定性研究

研究最多的 3 种正极材料 LNiO_2 , LiCoO_2 和 LMn_2O_4 中, DSC 放热效应的顺序为 $\text{LNiO}_2 > \text{LN}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 > \text{LiCoO}_2 > \text{LMn}_2\text{O}_4$ ^[14-17], 虽然 LNiO_2 在比容量方面优势显著, 但其安全性能一直影响其实用进程.

研究结果表明, 三元体系 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 在热稳定性方面较 LNiO_2 以及其掺杂改性的材料有了较大提高^[4], 在高充电电位下的安全性能仍存在一定问题. 对于 $\text{LN}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, 由于进一步提高了 Mn^{4+} 离子的相对含量, 预期可以相应提高其热稳定性. 该材料在 4.3 和 4.6 V 充电态的 DSC 谱 (以 40 mL/min 的 N_2 气为载气, 温度范围为室温 $\sim 400^\circ\text{C}$) 见图 3.

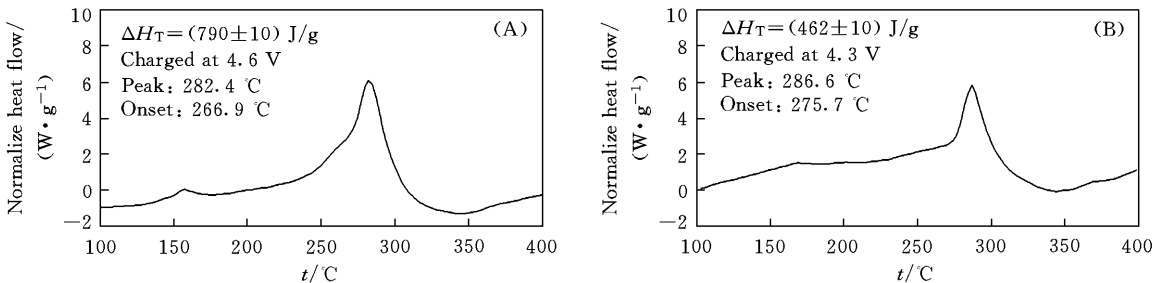


Fig 3 DSC measurement for $\text{LN}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode material after charging the coin cell to 4.6 V (A) and 4.3 V (B) at 0.1 C current rate

对比文献报道的 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 相关数据 (见表 1), 以充到 4.6 V 为例: $\text{LN}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的起峰温度从 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的 225°C 升高到 266.9°C , 而总的热效应却从 1200 J/g 降低到 790 J/g . 充电到 4.3 V 的谱图也有相同的趋势. 起峰温度升高, 放热总量减少, 均说明该材料的热稳定性比 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 体系有明显的提高.

Table 1 A comparison of DSC results between $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ and $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

	Original peak/ $^{\circ}\text{C}$		Total exothermic effect/ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	
	4.3 V	4.6 V	4.3 V	4.6 V
$\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	275.7	266.9	462	790
$\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	≈ 260.0	≈ 225.0	910	1200

2.4 电化学性能

图 4(A) 为 $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料在 2.5~4.2 V, 0.5 C 电流倍率条件下的充放电循环曲线。虽然受到测试温度的影响, 容量有一定的波动, 但首次放电容量也达到 $146.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。50 圈循环放电容量始终维持在首次的 90% 以上, 容量保持率突出, 说明与 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 相同, 在放电截止电位不太高的情况下, 该材料在大电流下也拥有良好的可逆循环性能。图 4(B) 为以 0.1 C 的倍率在 2.0~4.6 V 的范围内进行充放电的循环曲线, 首次放电容量达到 $208.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。循环 25 圈后仍有 $155.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 表现出了较高的比容量。

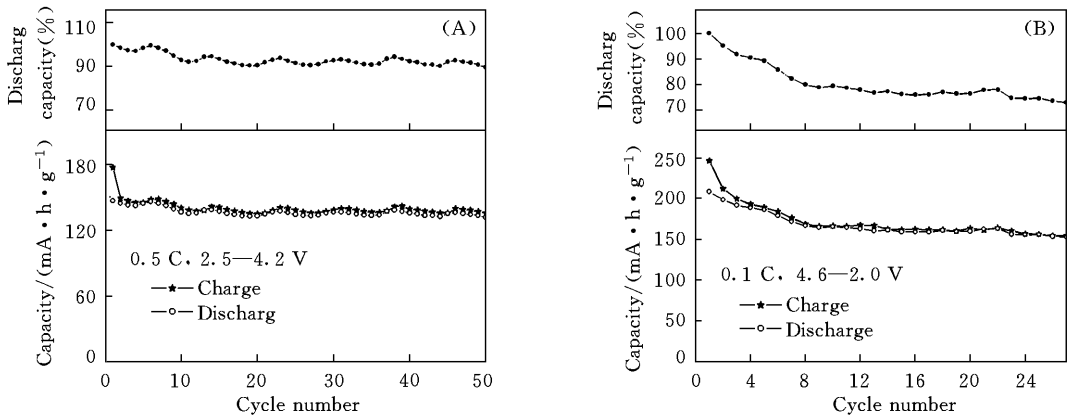


Fig 4 Cycling performance and capacity maintenance of $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode materials

(A) 0.5 C, 2.5—4.2 V; (B) 0.1 C, 2.0—4.6 V.

同样充电到 4.6 V, 虽然放电容量相近, 但 $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的首次充放电效率达到 84.7%, 比 $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的 77% 有明显的提高。对比两种三元材料的第一圈充放电曲线 (图 5) 发现, 除了 3.6~4.0 V 的电位平台以外, $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 在 4.3 V 开始又出现了第二个平台, 根据我们以前的研究结果, 该平台可能主要对应于 Co^{3+} 向 Co^{4+} 的转化, 由于在这样高的电位下, 离子价态的变化存在部分不可逆因素, 近而与材料首次容量损失严重的问题相关。然而对于 $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, 这个平台几乎消失, 所以减少 Co 的相对含量, 也相应地提高了材料首次充放电效率。

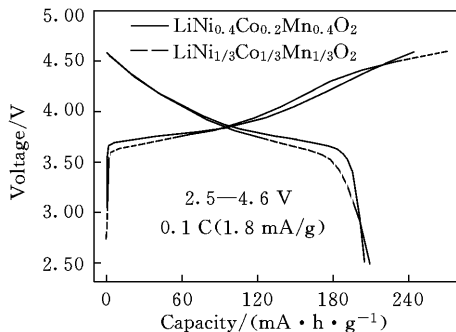


Fig 5 Comparison of first charge-discharge curves of $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ and $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials

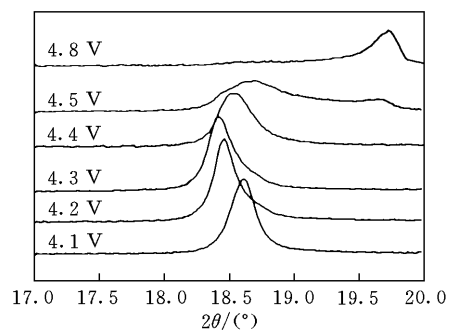


Fig 6 XRD (003) diffraction peaks of for $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode material charged to different voltages

2.5 循环容量损失原因的初步探讨

值得注意的是, 虽然 $\text{LNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 在充到高电位后表现出了良好的容量性能, 但是前几圈容量衰减的问题不容忽视, 10 圈后的容量为 $165.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 损失了 20.2%。由于结构的变化对于层状体系的电化学性能影响很大, 因此选择 *ex situ* XRD 实验对材料容量衰减的原因做了初步的研究。

将材料充电到不同电位下的(003)XRD衍射峰的对比谱见图6.在充电初期,(003)峰先向小角度偏移,当电位高于4.3V以后转而增大.可见该材料结构在4.3V以下发生了c轴方向上先膨胀后收缩的变化.虽然这种结构变化会影响其电化学性能,但总体的可逆性较好,在整个过程中材料的层状结构并未受到破坏,仍然能够维持单一的均相结构.但是,当电位升至4.5V甚至更高时,(003)峰形逐渐宽化,强度逐渐降低至消失,反而在 19.7° 出现了新的物相衍射峰,从较高角度的两个可辨析的新衍射峰可见,该峰可能出自空间群为62的正交 $Pmna$ 晶系.由于受到铝、导电剂和粘接剂的干扰,难于将新的衍射峰进行准确的物相指认.但还是可以预见充电至4.6V时, $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ 电极材料会发生一定的结构相变,生成非层状结构的过渡金属氧化物.这种大幅度结构相变在循环过程中必然会造成材料微应力的增加,导致活性材料颗粒之间接触不良,造成容量损失.当然除了这一明显的结构相变外,循环初期也可能伴随如电解液分解等大量的副反应发生^[17],这些因素共同作用的结果使得材料前10圈的损失显得尤为明显.

参 考 文 献

- [1] Ohzuku T., Makinura Y. . Chemistry Letters[J], 2001, **30**(7): 642—643
- [2] Shaju K. M., Rao G. V. S., Chowdari B. V. R. . Electrochimica Acta[J], 2002, **48**(2): 145—151
- [3] Jouanneau S., MacNeil D. D., Lu Z. *et al.* J Electrochem. Soc [J], 2003, **150**(10): A1299—A1304
- [4] Belharouak I., Sun Y. K., Liu J. *et al.* J Power Sources[J], 2003, **123**(2): 247—252
- [5] Yabuuchi N., Ohzuku T. . J Power Sources[J], 2003, **119**: 171—174
- [6] Liu H. S., Li J., Zhang Z. R. *et al.* Electrochimica Acta[J], 2004, **49**(7): 1151—1159
- [7] Kim J. M., Chung H. T. . Electrochimica Acta[J], 2004, **49**(6): 937—944
- [8] Hwang B. J., Tsai Y. W., Carlier D. *et al.* Chem. Mater [J], 2003, **15**(19): 3676—3682
- [9] Gong Z. L., Liu H. S., Guo X. J. *et al.* J Power Sources[J], 2004, **126**: 139—143
- [10] Liu H. S., Li J., Zhang Z. R. *et al.* J Solid State Electrochem. [J], 2003, **7**: 456—462
- [11] Yasuhiko T., Junji A., Yoshito G. *et al.* J Solid State Chem. [J], 2001, **160**(1): 178—183
- [12] Chebiam R. V., Prado F., Manthiram A. . J Electrochem. Soc [J], 2001, **148**(1): A49—A53
- [13] Lu Z. H., Beaulieu L. Y., Donaberg R. V. *et al.* J Electrochem. Soc [J], 2002, **149**(6): A778—A791
- [14] Biansan Ph., Sim on B., Peres J. P. . J Power Sources[J], 1999, **82**: 906—912
- [15] Zhang Z., Fouchard D., Rca J. R. . J Power Sources[J], 1998, **70**(1): 16—20
- [16] Baba Y., Okada S., Yamaki J. . J Solid State Ionics [J], 2002, **148**(3/4): 311—316
- [17] Zhang Z. R., Gong Z. L., Yang Y. . J Phys. Chem. B[J], 2004, **108**: 17546—17552

Preparation, Characterization and Electrochemical Performance of $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ as Cathode Materials in Lithium Ion Battery

LI Jie, ZHENG Jian-Ming, GUO Xiao-Jian, GONG Zheng-Liang, YANG Yong*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Cathode material of $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ was prepared by mixed hydroxide or rheological reaction method at 850°C within 15 h. The materials were characterized by XRD with Rietveld refinement, SEM, TG-DSC and electrochemical tests. The results showed that it has $R\bar{3}m$ layered structure with a high capacity and good thermal property. It delivered a specific capacity as high as $208.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (2.0—4.6 V, 0.1 C). Phase change of $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ ($0 < x < 1$) in charge-discharge process will affect the cyclic stability of the materials, especially in the first 10 circles.

Keywords $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$; Thermal stability; Capacity fading

(Ed: S. D.)