

富锂正极材料  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  的合成优化及表征

郑建明, 吴晓彪, 杨勇

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室 化学化工学院 化学系 福建 厦门 361005)

**摘要** 采用共沉淀法合成锂离子电池用富锂正极材料  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 。通过 X 射线衍射光谱法(XRD)、扫描电子显微镜法(SEM)和电池充放电测试方法来考察高温烧结时间和烧结温度对所合成材料的结构和性能的影响。结果表明:900 °C 烧结 15 h 合成的样品材料具有较好的层状结构和较优越的综合电化学性能,在 1.0 C 充放电时,首次放电比容量高达 181.6 mAh/g (2.0~4.6 V),充放电效率为 68.2%,80 圈循环后的放电比容量为 176.5 mAh/g,具有较高的容量保持率(97.2%);同时,该富锂正极材料表现出较好的倍率性能,在 3.0 C 充放电时还有 148.8 mAh/g 的放电比容量。

**关键词**  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ ; 合成优化; 共沉淀; 富锂材料; 锂离子电池

**中图分类号**: TM 912.9 **文献标识码**: A **文章编号**: 1002-087 X(2011)10-1188-05

## Synthesis optimization, characterization and electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ as cathode material of lithium ion battery

ZHENG Jian-ming, WU Xiao-biao, YANG Yong

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

**Abstract**: The conditions of sintering time and sintering temperature were optimized to prepare the cathode material  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  with co-precipitation method. The prepared materials were characterized and tested by means of XRD, SEM and electrochemical measurements. It is found that the material synthesized by sintering at 900 °C for 15 h exhibits the best electrochemical performance, including high initial discharge capacity & coulombic efficiency and good cycling stability in the first 80 charge/discharge cycles at 1.0 C rate in comparison with materials synthesized under other conditions. Meanwhile, the material synthesized at the optimized condition also shows good rate capability, delivering high specific discharge capacity of 148.8 mAh/g at 3.0 C.

**Key words**:  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ ; synthesis optimization; co-precipitation; lithium rich material; lithium ion battery

由于  $\text{LiCoO}_2$  价格昂贵、毒性大、实际比容量不高,寻找价廉、环境友好且具有高比容量的替代正极材料是当前的研究热点之一。近年来,有关  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  与  $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$  或  $\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  固熔体的材料由于具有较高的比容量(250 mAh/g 左右)而引起广泛关注<sup>[1-3]</sup>。其与常规的层状正极材料如  $\text{LiCoO}_2$  相比,在过渡金属层中含有一定的锂,这一部分锂与其它过渡金属离子形成有序排列,通常被称为富锂材料。该类富锂材料在首次充电到 4.5 V 左右有一个脱锂伴随脱氧的不可逆电位平台,在这个脱锂脱氧过程(净脱出  $\text{Li}_2\text{O}$ )中  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分得到了活化,得到的层状  $\text{MnO}_2$  组分能够可逆嵌脱锂<sup>[1]</sup>,从而可以在放电过程中表现出较高的比容量,同时  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分在充放电的过程中还能起到稳定电极材料结构的作用<sup>[2]</sup>。

收稿日期 2011-03-22

基金项目 深港创新圈合作项目(SG200810200106A)

作者简介 郑建明(1982—)男,福建省人,博士生,主要研究方向为锂离子电池正极材料。

联系人 杨勇教授, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

其中  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  属于系列化合物  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  中的一个材料( $x=0.5$ ),得到了广泛的研究<sup>[3-4]</sup>。该材料在 50 °C 条件下在 4.6~2.5 V 以 0.05 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度进行充放电时,首次放电比容量可高达 286 mAh/g<sup>[3]</sup>。在室温下,在 4.8~2.0 V 电位区间以 18 mA/g 进行充放电,首次放电比容量可达 250 mAh/g<sup>[5]</sup>。

据文献报道<sup>[3-4]</sup>,正极材料  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  主要采用氢氧化物共沉淀合成前驱体然后进行高温烧结的方法来进行合成。烧结温度主要控制在 900 °C 条件下进行,但烧结时间则因研究者不同而有所差异。Wu 等<sup>[4]</sup>报道的  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  是在 900 °C 烧结 24 h 得到的,而 Christopher S. Johnson 等<sup>[3]</sup>报道的  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  则是在 800~1 000 °C 烧结 3~5 h 得到。烧结时间和烧结温度对于电极材料的结构和电化学性能有着重要的影响。选择合适的烧结时间和烧结温度条件是获得性能优异的电极材料的关键<sup>[7-8]</sup>。目前,研究烧结时间和烧结温度对富锂材料  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}$

Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的结构和电化学性能的影响的报道较少。

本文采用氢氧化物共沉淀法制备 Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>(OH)<sub>1.6</sub> 前驱体, 然后将其与 LiOH 混合高温固相反应合成正极材料 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub>, 对烧结时间和烧结温度进行优化, 考察合成条件对 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的结构和电化学性能的影响, 初步筛选出制备具有较好综合电化学性能的材料合成条件。同时, 采用非原位 X 射线衍射光谱法(XRD)结构表征方法和电化学阻抗谱(EIS)技术对材料在 1.0 C 进行充放电的循环性能衰减的原因进行了一些研究。

## 1 实验

采用氢氧化物共沉淀合成前驱体然后进行高温烧结法合成 Li [Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 正极材料: 将计量比分析纯的 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, CoSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 共同溶解于去离子水中形成总过渡金属离子浓度为 1 mol/L 的混合溶液; 然后将含有一定浓度的氨水的 NaOH 溶液缓慢滴加入过渡金属混合溶液, 形成过渡金属的氢氧化物共沉淀, 磁力搅拌至反应完全后陈化过夜。沉淀过程控制在 50 °C 进行。沉淀清洗烘干得 Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>(OH)<sub>1.6</sub> 前驱体。接着将所得的前驱体与化学计量比过量 9% 的 LiOH 球磨混合均匀, 马弗炉中经过 480 °C 预烧结 10 h, 粉碎研磨再压片, 再高温烧结若干小时后淬火得到目标产物<sup>[5-6]</sup>。为了得到具有较好的电化学性能的富锂正极材料, 我们对合成过程中高温烧结时间以及烧结温度进行优化。

XRD 测试采用荷兰 Philips 公司生产的 Panalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪, 使用步进扫描方式, 步长 0.01°, 每步停留 15 s, 在 10° ~ 90° 收集数据。物相鉴定和宏观结构信息由 Highscore 软件分析和鉴别, 晶胞参数采用 CELREF V3 软件计算得到。使用日本 Hitachi 公司生产的 S4800 型场发射电子显微镜进行 SEM 实验, 对材料的颗粒大小、形状以及分布进行观察。

按照活性材料: 导电剂: 粘接剂 = 80: 10: 10 的比例制成正极, 金属锂片为负极, Celgard 2300 为隔膜, 1 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub>/(EC+DMC) (体积比 1: 1) 为电解液, 组装成 CR2025 型扣式电池, 使用 CT2001A 充放电测试系统(武汉兰电)进行充放电性能测试, 所有的电化学性能测试都是在 27 °C 的恒温箱中进行。采用电化学阻抗谱技术(EIS)对充放电循环过程中的电极材料的阻抗变化进行研究, 实验中采用的是荷兰 Eco Chemie 公司生产的 Autolab 电化学工作站。交流激励信号的振幅为 ± 10 mV, 频率范围为 10<sup>5</sup> Hz 到 10 mHz, 实验采用的是扣式电池体系进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结时间对材料的结构与电化学性能的影响

考虑到文献上对于富锂多元体系的合成温度多集中在 900 °C 左右, 所以实验中首先选择 900 °C 作为烧结温度, 进行烧结时间的优化<sup>[5-6]</sup>。

图 1 所示为 900 °C 下烧结不同时间制备的样品材料的 XRD 谱。从图 1 中可以看出, 除了 20° ~ 25° 的超晶格峰外, 其它衍射峰均与 α-NaFeO<sub>2</sub> 衍射峰对应, 表明所制备的材料都

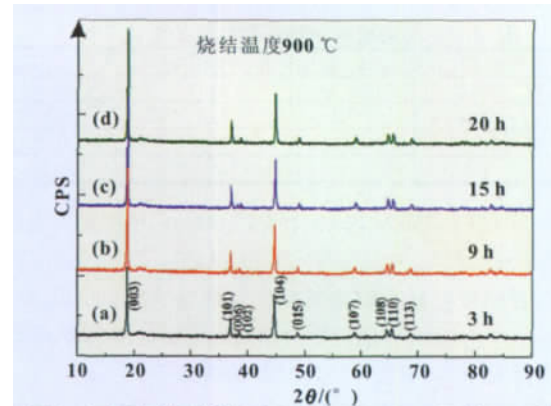


图 1 不同烧结时间的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的 XRD 谱图

具有空间群为 R-3m 的 α-NaFeO<sub>2</sub> 结构, 属六方晶系, 20° ~ 25° 的峰对应于过渡金属层中存在的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 纳米区域 (nano-domains) 的 LiMn<sub>6</sub> 阳离子超晶格有序排列, 可以归属为空间群为 C2/m 的单斜晶胞结构<sup>[9]</sup>。XRD 谱中的(006)/(102)和(108)/(110)衍射峰分裂程度较好, 说明所合成的材料均具有较完整的层状结构。

据文献[10]报道, XRD 谱中 I<sub>(003)</sub>/I<sub>(104)</sub> 峰强比、晶胞参数 c/a 比值以及(108)/(110)和(006)/(102)峰的分裂情况可用来表征材料层状结构的有序性。通过计算得到的不同烧结时间制备的材料的晶胞参数、I<sub>(003)</sub>/I<sub>(104)</sub> 峰强比和 c/a 比值如表 1 所示。比较可知, 在 900 °C 烧结 15 h 制备的材料具有最高的 c/a 比值和 I<sub>(003)</sub>/I<sub>(104)</sub> 峰强比, 表明该样品材料具有较好的晶型结构。

表 1 不同烧结时间制备的材料的晶胞参数

t/h	a/nm	c/nm	c/a	I <sub>(003)</sub> /I <sub>(104)</sub>
3	0.002 850 2	0.014 212 6	4.986 5	1.40
9	0.002 850 4	0.014 230 2	4.992 4	1.83
15	0.002 850 6	0.014 232 4	4.992 8	1.95
20	0.002 850 6	0.014 231 5	4.992 5	1.93

图 2 所示为 900 °C 下烧结不同时间合成的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 材料的循环性能曲线。电压范围为 2.0~4.6 V, 电流倍率 1.0 C(180 mA/g)。

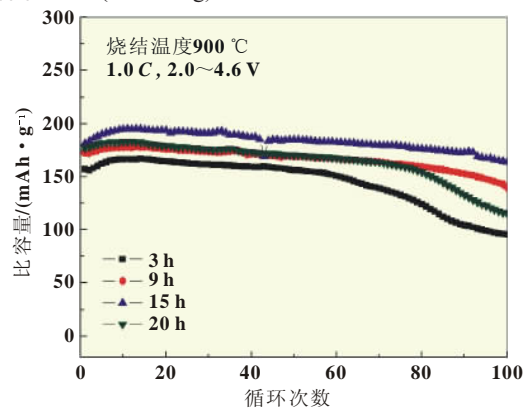


图 2 不同烧结时间的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的循环性能曲线

首次充放电容量和库仑效率以及 80 次充放电循环后的容量保持率列于表 2 中。由图 2 和表 2 中的数据可知, 900 °C 烧结 15 h 制备的材料具有较高的首次放电比容量(181.6 mAh/g)和较高的首次充放电库仑效率(68.2%)。经过 80 圈循环之后, 在 900 °C 烧结 3、9、15、20 h 制备的材料的放电比容

表 2 不同烧结时间制备的材料电化学性能

t/h	充放电比容量/(mAh·g <sup>-1</sup> )	1st 库仑效率/%	容量保持率/%
3	238.6	157.3	65.9
9	256.6	172.1	67.1
15	266.3	181.6	68.2
20	263	177	67.3

量分别为 124.1、159.4、176.5、154.3 mAh/g，依次是其首次放电比容量的 78.9%、92.6%、97.2%和 87.2%，其中 900 °C 烧结 15 h 制备的材料具有较高的容量保持率，说明 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的循环性能随着烧结时间的增加而改善，当烧结时间超过 15 h 后，其循环性能又开始下降。

结果表明，在 900 °C 烧结 15 h 制备的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 材料具有较好的层状结构和较优的电化学性能。因此，确定烧结时间 15 h 来考察不同烧结温度对材料的结构与电化学性能的影响。

### 2.2 烧结温度对材料的结构与电化学性能的影响

图 3 所示为在不同温度下烧结 15 h 合成的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 粉末样品的 XRD 谱。850、900、950 °C 烧结 15 h 的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 在 20° ~ 25° 之间均存在 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的特征峰。其它衍射峰均可指认为具有空间群为 R-3m 的 α-NaFeO<sub>2</sub> 结构。通过计算得到的在不同温度烧结 15 h 得到的粉末样品的晶胞参数  $I_{(003)}/I_{(104)}$  峰强比和  $c/a$  值如表 3 所示。由图 3 可知 850、900、950 °C 烧结 15 h 制备的粉末材料的 XRD 衍射峰均存在明显分裂的(006)/(102)和(108)/(110)衍射峰，说明三个材料都具有较好的层状结构。850、900、950 °C 烧结 15 h 制备的材料的  $c/a$  相差不多，而其  $I_{(003)}/I_{(104)}$  依次为 1.59、1.95、1.83，由此可知，在 900 °C 下进行烧结制备的材料  $I_{(003)}/I_{(104)}$  比值最大，说明其具有较好的层状有序结构。

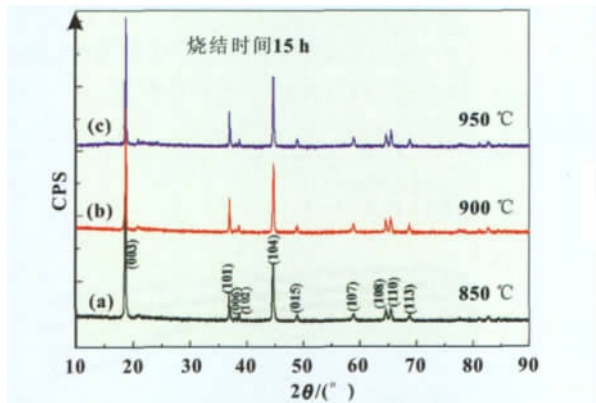


图 3 不同烧结温度的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的 XRD 谱图

表 3 不同烧结温度制备的材料的晶胞参数

温度/°C	a/nm	c/nm	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
850	0.002 851 9	0.014 235 2	4.991 5	1.59
900	0.002 850 6	0.014 232 4	4.992 8	1.95
950	0.002 849 6	0.014 222 5	4.991 1	1.83

图 4 所示为不同温度下烧结 15 h 合成的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 材料在 1.0 C 下的循环寿命测试曲线。

首次充放电曲线和库仑效率以及 80 次充放电循环后的容量保持率列于表 4 中。由图 4 和表 4 中的数据可知，在 900 °C 烧结 15 h 制备的材料具有较高的首次放电比容量(181.6

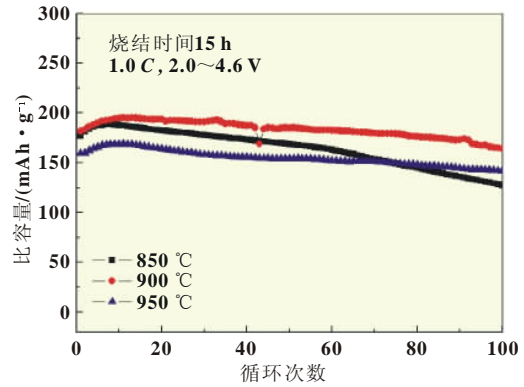


图 4 不同烧结温度的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的循环性能曲线

表 4 不同烧结温度制备的材料电化学性能

温度/°C	充放电比容量/(mAh·g <sup>-1</sup> )	1st 库仑效率/%	容量保持率/%
850	256.4	176.7	68.9
900	266.3	181.6	68.2
950	243.3	159.5	65.6

mAh/g)和较高的首次充放电库仑效率(68.2%)。850 °C 烧结 15 h 制备的材料虽然首次库仑效率也较高，但其首次放电比容量相对较低，且循环性能较差。经过 80 圈循环之后，在 850、900、950 °C 烧结 15 h 制备的材料的放电比容量分别为 144.9、176.5、148.0 mAh/g，依次是其首次放电比容量的 82.0%、97.2%和 92.8%，说明 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的循环性能随着烧结温度的升高而改善，其中在 900 °C 下烧结 15 h 制备的材料具有较好的循环性能。

以上结果表明，在 900 °C 下烧结 15 h 制备的材料 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 具有较好的层状结构和较优越的综合电化学性能。因此选择烧结温度 900 °C、烧结时间 15 h 作为合成 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 材料的条件。

### 2.3 在优化条件下制备的材料的形貌和电化学性能表征

#### 2.3.1 SEM 形貌表征

图 5 为 900 °C 烧结 15 h 合成的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的 SEM 形貌。从图中可以看出，所合成的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 粉末样品的平均粒径为 0.2~0.3 μm，颗粒分布较为均匀，没有发生严重的团聚现象。

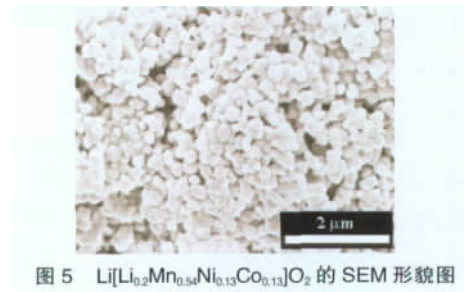


图 5 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的 SEM 形貌图

#### 2.3.2 倍率性能测试

图 6 所示为 900 °C 和 950 °C 烧结 15 h 合成的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 的倍率性能曲线。从图中可以看出，900 °C 烧结 15 h 合成的 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> 具有较好的倍率性能，0.1 C 的放电比容量高达 250 mAh/g，在 3.0 C 的放电比容量还有 148.8 mAh/g。然而，950 °C 烧结 15 h 合成的 Li[Li<sub>0.2</sub>

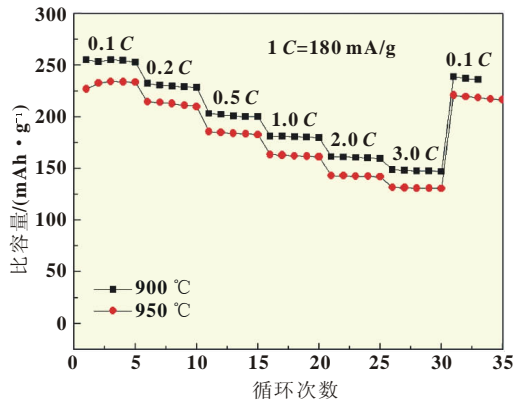


图6  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  的倍率性能曲线

$\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  的倍率性能则相对较差,其 0.1 C 和 3.0 C 的放电比容量分别只有 226.8 mAh/g 和 131.9 mAh/g。

### 2.3.3 首次充放电曲线

图 7 为 900 °C 烧结 15 h 合成的正极材料  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  在 0.1 C, 0.2 C 和 1.0 C 倍率下的首次充放电曲线。从图 7 中可知,无论在哪个电流倍率下充放电,该材料在首次充电过程在 4.4~4.5 V 均出现了一个不可逆电位平台,其对应于一个不可逆的脱锂脱氧( $\text{Li}_2\text{O}$ )的过程<sup>[11-12]</sup>。此过程中材料中的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分得到活化,使得首次放电过程可以得到较高的放电比容量。

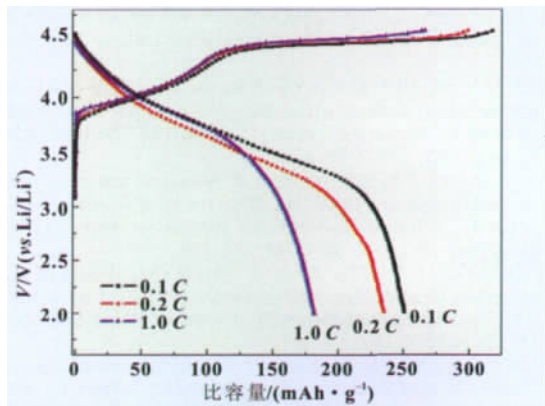


图7  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  不同倍率下的充放电曲线

### 2.3.4 循环性能

图 8 为 900 °C 烧结 15 h 合成的正极材料  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  在 0.1 C, 0.2 C 和 1.0 C 的循环寿命测试曲线。0.1 C 和 0.2 C 倍率下经过 50 圈循环后的放电比容量为 209.7 mAh/g 和 206.2 mAh/g,分别是其首次放电比容量的 83.6%和 87.7%。在 1.0 C 充放电时,在前 80~100 圈循环时, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  的容量保持率较高 (97.2%/前 80 圈),但之后的循环过程中,容量发生了较快的衰减,第 150 圈时的放电容量保持率只有 54.0%。对此我们采用非原位 XRD 结构表征方法和电化学阻抗谱 (EIS) 技术对循环过程中容量衰减的原因进行了一些研究。

### 2.3.5 非原位 XRD 结构表征(Ex-Situ XRD)

图 9 所示为 900 °C 烧结 15 h 合成的正极材料  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  在 1.0 C 充放电不同圈数的电极的非原位

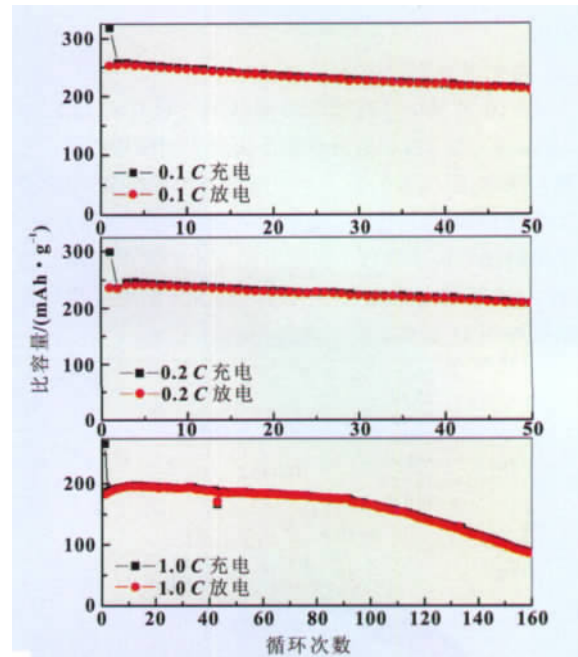


图8  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  不同倍率下的循环性能曲线

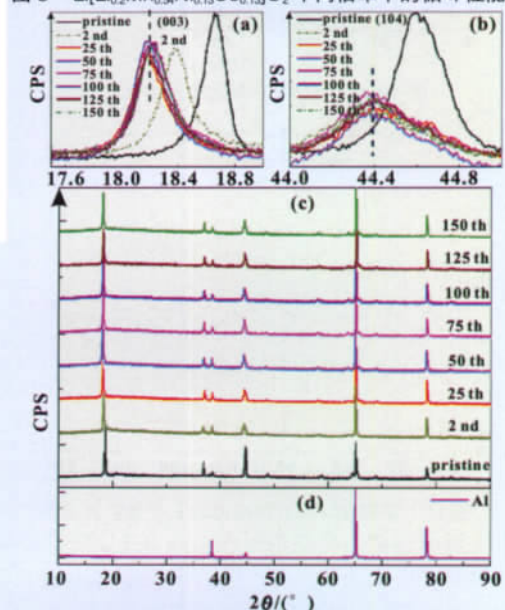


图9 不同循环圈数的材料的非原位 XRD 谱

XRD 谱。从图 9(a)和(b)所示的(003)和(104)衍射峰的放大图可以看出,所合成的正极材料在第 2 圈时,其(003)和(104)衍射峰均向小角度偏移,分别从 18.660° 和 44.598° 移到 18.378° 和 44.382°,同时 20°~25° 的超晶格峰消失<sup>[13]</sup>,在 25 圈时,(003)衍射峰继续向小角度偏移到 18.181°。这主要是因为该正极材料在首次充电过程中经历了脱锂脱氧的活化过程减弱了过渡金属层与氧层的吸引作用同时增大了氧层与氧层的排斥作用,使得电极材料结构的层间距变大。

从图中还可以发现,从第 25 圈到第 150 圈,(003)和(104)衍射峰的位置和峰强均没有观察到明显的移动或减弱,结果说明该富锂正极材料在前几圈的充放电活化过程中,其结构发生较大的变化;而经过活化之后的材料结构在随后的充放电循环过程中保持较为稳定,不是造成其循环性能衰减的主

要原因。

### 2.3.6 电化学交流阻抗谱(EIS)

图 10 为 900 °C 烧结 15 h 合成的正极材料  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  在 1.0 C 电流倍率下充放不同圈数测得的 EIS 阻抗谱。通常,阻抗谱的第一个半弧对应于界面 SEI 层的阻抗,第二个半弧对应于电极 / 电解液界面的电化学传荷阻抗,低频区的斜线对应于锂离子在电极固相中的扩散阻抗。通过用图 11 中的等效电路拟合得到的电池 SEI 层阻抗和电化学传荷阻抗如图 11 所示。

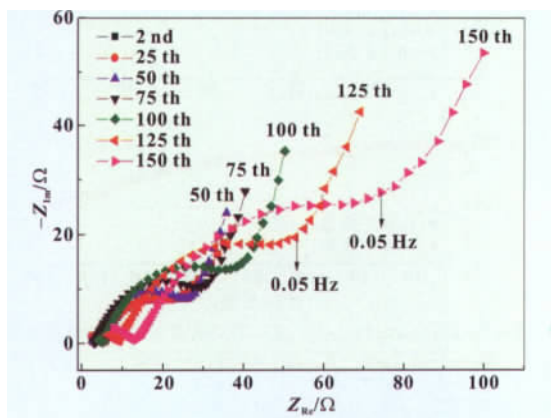


图 10 不同循环圈数的电池的 EIS 谱

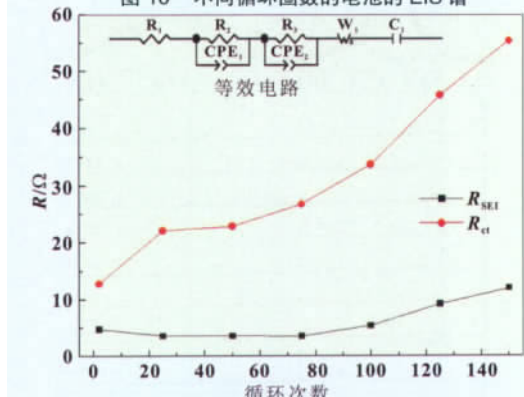


图 11 不同循环圈数的电池的 EIS 谱拟合结果

图 11 所示是拟合得到的电极表面 SEI 层阻抗和电化学传荷阻抗的结果。由图 11 可知,在第 25 圈时 SEI 层和电化学传荷过程阻抗总值为 25.76 Ω,到 75 圈时总阻抗为 30.31 Ω,增加较少且较为缓慢,因此  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  在前 80 圈表现出较好的循环性能。

之后随着循环的进行,两个半弧的阻抗尤其是电化学传荷阻抗迅速增加,总阻抗不断增大,第 150 圈时总阻抗增大到 67.40 Ω,这解释了从 80 到 150 圈容量衰减较快的原因。结果说明,在充放电的过程中,为了获得高的比容量,需要充电到 4.6 V 的高电位<sup>[13]</sup>;在充电到高电位的过程中电极与电解液会发生副反应,副反应产物覆盖在电极表面上引起电极 / 电解液界面恶化,影响了电极材料颗粒间、碳与碳之间以及电极材料与碳之间的接触<sup>[14]</sup>,表现为 SEI 层阻抗和传荷阻抗不断增大,当积累到一定程度时,造成容量的迅速衰减。

## 3 结论

(1) 合成优化结果表明,900 °C 烧结 15 h 合成的  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}$

$\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  具有较好的层状结构和较优异的电化学特性。其表现出较好的充放电容量、库仑效率和循环性能,在 1.0 C 充放电时,首次放电比容量较高为 181.6 mAh/g,充放电效率为 68.2%,80 圈循环后的放电比容量为 176.5 mAh/g,具有较高的容量保持率(97.2%);同时,该材料具有较好的倍率性能,3.0 C 充放电时还有 148.8 mAh/g 的放电比容量。

(2) 该材料在 1.0 C 下循环时从 80 到 150 圈放电比容量发生较快的衰减。非原位 XRD 测定结果表明,该材料结构在经过活化之后的充放电循环过程中保持较为稳定,不是造成其循环性能衰减的主要原因。电化学阻抗谱测试结果表明,充放电的过程中,电极与电解液会发生副反应,使电极 / 电解液界面恶化,影响了电极材料颗粒间以及电极材料与碳之间等的接触,表现为 SEI 层阻抗和传荷阻抗增加,当积累到一定程度时,造成容量的迅速衰减。

## 参考文献:

- [1] JOHNSON C S, KIM J S, LEFIEF C, et al. The significance of the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  component in 'composite'  $x \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  electrodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6: 1085-1091.
- [2] THACKERAY M M, KANG S H, JOHNSON C S, et al.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  (M=Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17: 3112-3125.
- [3] JOHNSON C S, LI N, LEFIEF C, et al. Anomalous capacity and cycling stability of  $x \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  electrodes (M=Mn, Ni, Co) in lithium batteries at 50 °C [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9: 787-795.
- [4] WU Y, MANTHIRAM A. High capacity, surface-modified layered  $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$  cathodes with low irreversible capacity loss[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9: A221-A224.
- [5] ZHENG J M, ZHANG Z R, WU X B, et al. The effects of  $\text{AlF}_3$  coating on the performance of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  positive electrode material for lithium-ion battery[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155: A775-A782.
- [6] GUO X J, LI Y X, ZHENG M, et al. Structural and electrochemical characterization of  $x \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ ) as cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184: 414-419.
- [7] HWANG B J, SANTHANAM R, CHEN C H. Effect of synthesis conditions on electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  cathode for lithium rechargeable batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 114: 244-252.
- [8] CHOI K Y, KIM K D, YANG J W. Optimization of the synthesis conditions of  $\text{LiCoO}_2$  for lithium secondary battery by ultrasonic spray pyrolysis process [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 171: 118-124.
- [9] KIM J S, JOHNSON C S, VAUGHNEY J T, et al. Electrochemical and structural properties of  $x \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  electrodes for lithium batteries (M=Ti, Mn, Zr;  $0 \leq x \leq 0.3$ ) [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16: 1996-2006.
- [10] GONG Z L, LIU H S, GUO X J, et al. Effects of preparation methods of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials on their morphology and electrochemical performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 136: 139-144.
- [11] ARMSTRONG A R, HOLZAPFEL M, NOVÁK P, et al. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 8694-8698.
- [12] LU Z, DAHN J R. Understanding the anomalous capacity of  $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_{x/3}\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$  cells using in situ X-ray diffraction and electrochemical studies [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149: A815-A822.
- [13] KANG S H, SUN Y K, AMINE K. Electrochemical and Ex situ X-Ray study of  $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$  cathode material for Li secondary batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6: A183-A186.
- [14] LI D, KATO Y, KOBAYAKAWA K, et al. Preparation and electrochemical characteristics of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  coated with metal oxides coating [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160: 1342-1348.