

文章编号: 1006-3471(2010)02-0151-05

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 LiNO_3 溶液中的电化学性能研究

郑隽, 贾鑫, 王翀, 郑明森, 董全峰*

(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: 由溶胶凝胶法合成的锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在水溶液体系中具有优异的高倍率充放电性能, 放电时能够输出极高功率密度. XRD 表征证明合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料具有层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, SEM 形貌显示材料的粒径约为 500 nm. 恒电流充放电测试表明 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料在 pH 12 的 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiNO_3 溶液中, 以 2C (0.36 A/g) 倍率充放电时, 比容量达到了 147 mAh/g. 如以 80C (14.4 A/g)、150C (27 A/g) 和 220C (39.6 A/g) 的倍率充放电, 材料的比容量仍可达到 64 mAh/g、33 mAh/g 和 16 mAh/g, 而全电池的功率密度分别达到 2574 W/kg、3925 W/kg、4967 W/kg. 其中 80C 倍率充放电, 经 1000 周循环后, 容量保持率为 90.9%.

关键词: 水溶液锂离子电池; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 正极材料; 溶胶凝胶法

中图分类号: O646; TM912.9

文献标识码: A

锂离子电池是目前能量密度最高的二次电源体系, 已广泛应用于移动电话、笔记本电脑等便携式电子设备中, 也是未来动力电池的理想选择. 如何解决安全问题以及进一步提高功率特性是目前锂离子电池的研究重点^[1]. 水系锂离子电池最早由加拿大的 J. Dahn 研究组在 1994 年提出^[2], 他们用水溶液代替有机电解液, 不但消除了有机电解液可能造成的安全隐患, 同时也大大降低了电池的生产成本. 近年来有关水系锂离子电池的研究还发现, 水溶液中锂离子在电解液/材料界面上的电荷转移速率及去溶剂化速率都较高, 从而使电池的功率密度比有机体系的明显提高^[3]. 因此水系锂离子电池正成为新一代高功率储能器件的研究热点^[4-5].

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 最早由 Ohzuku 在 2001 年提出^[6], 具有比容量高、热稳定性好、价格低、环境友好等优点, 其放电容量随着充电截止电压的升高而增大, 在 4.6 ~ 2.5 V 区间的可逆容量达到 200 mAh/g. 相对于商业化的 LiCoO_2 而言, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料在提高电化学性能的同时还显著降低了制作成本, 很快在世界范围内掀起

了广泛研究^[7-8], 并成为新一代锂离子电池正极的主要候选材料之一. 关于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 在有机体系的性能已经有了大量报道, 但对于在水溶液中, 特别是高电流密度下的电化学性能, 文献中还较少涉及^[9].

本文讨论了溶胶凝胶法合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料在 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiNO_3 水溶液中的倍率性能和循环性能.

1 实验

1.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料

以 $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 按 $n(\text{Li}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 1 : 0.33 : 0.33 : 0.33$ 化学计量比投料, 滴加与 Ni、Co、Mn 摩尔总数相等的柠檬酸溶液, 80 °C 下搅拌得到溶胶, 接着在 120 °C 下干燥得到前驱体. 前驱体在 200 °C 预烧 3 h, 冷却后研磨压片, 空气气氛下 450 °C 烧 3 h, 然后升温至 900 °C 煅烧 12 h, 自然冷却后研磨、过筛得到样品.

1.2 工作电极和对电极

工作电极按 85 : 10 : 5 的质量比将 $\text{LiNi}_{1/3}$

收稿日期: 2009-10-21, 修订日期: 2009-11-20 * 通讯作者, Tel: (86-592) 2185905, E-mail: qfdong@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(200933005, 20903077), 973 项目(2009CB220102), 福建省科技项目(2006H0090, 2008H0087) 资助

$\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 导电剂 Super-p 粘合剂 PTFE 擀制成一定厚度的薄膜,然后在 20 MPa 压力下压制在泡沫镍集流体上.对电极以活性炭(宁德鑫森化工公司,比表面 $2000\text{ m}^2/\text{g}$)作活性物质,其制备方法与工作电极相同.

1.3 材料表征与测试

材料结构表征使用多晶粉末 X 射线衍射仪(Panalytical Xpert 荷兰 Philips 公司),石墨单色器, Cu 靶, $\lambda = 0.15406\text{ nm}$,管电流 30 mA,管电压 40 kV,步进扫描,扫描步长 $0.0167^\circ/\text{步}$,每步 10 s,于 $10^\circ \sim 70^\circ$ 之间采集数据.用 LEO 1530 型场发射电子显微镜(英国 Oxford Instrument 公司)观察材料形貌.

电化学测试使用三电极体系,研究电极面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$,活性炭电极为对电极,面积约 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$,饱和甘汞电极为参比电极.研究电极和对电极紧靠,中间用隔膜隔开,以使欧姆电阻的影响降到最小,电解质溶液为 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ LiNO}_3$ 溶液,另外加入一定量的 LiOH 调节溶液的 pH 值到 12.电池充放电测试使用 Arbin BT2000 多通道电池测试系统.

2 结果与讨论

在以溶胶凝胶法制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的过程中利用柠檬酸自身携带的羧基和羟基发生酯化反应形成溶胶,蒸发溶剂后形成凝胶,再高温烧成产品.此方法可以使前驱体达到分子级别水平混合,热处理后形成颗粒均匀的产物,实验重现性好.图 1 是依照此法合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的 XRD 谱图,可以看出该 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 属于 R-3m 空间群的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构.(006) 和 (102) (108) 和 (110) 这两对峰的分裂明显,显示该产物良好的层状结构特征;(003) 及 (104) 谱峰强度比大于 1.2,说明 Ni^{2+} 和 Li^+ 的阳离子混排程度较小^[10].图中各谱峰峰型尖锐,强度高,且无杂质峰存在,说明合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料纯度高,结晶度好.图 2 给出的样品 SEM 照片更加直观地证实这一点.

图 2 表明采用溶胶凝胶法制备的样品,颗粒粒径约 500 nm,且分布集中,单个晶粒的形状完整,棱角分明.由此可见,本文合成的材料保持在纳米尺度拥有较大的比表面积,结晶完整.

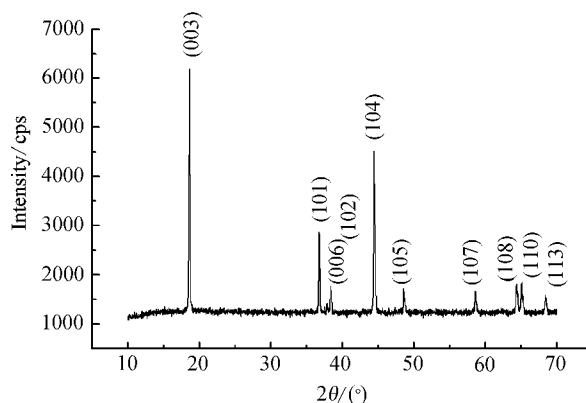


图 1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

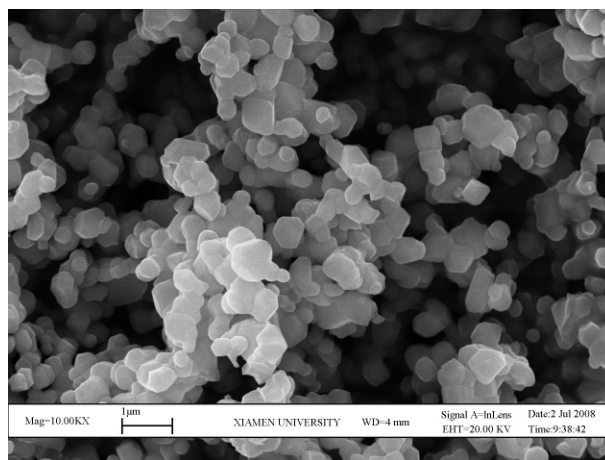


图 2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM image of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在水溶液中的稳定性与溶液的 pH 值及 Li^+ 浓度密切相关.实验表明,随着溶液 pH 的增加,氧析出电位降低,限制了材料的充电电压上限,这将导致正极材料的容量不能充分利用;另一方面,材料在低 pH 值溶液中会被 H^+ 嵌入,破坏微观结构,导致循环性能变差.当 pH 为 12 时,可以获得较大的电化学窗口和稳定的运作环境,此时氧析出电位大于 1.1 V (vs. SCE),且质子嵌入电位在 0 V (vs. SCE) 以下.本实验用 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ LiNO}_3$ 溶液作支持电解质并以加入 LiOH 的方式调节电解液的 pH 值到 12,从而可使材料在高浓度的 Li^+ 的电化学测试环境中更加稳定,并且高浓度 Li^+ 可以降低溶液电阻、减小极化现象.图 3 给出由 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料制作的电极在 0 ~ 1.1 V (vs. SCE) 之间从 2C (0.36 A/g) 到 220C (39.6 A/g) 的充放电曲线,其理论容量按

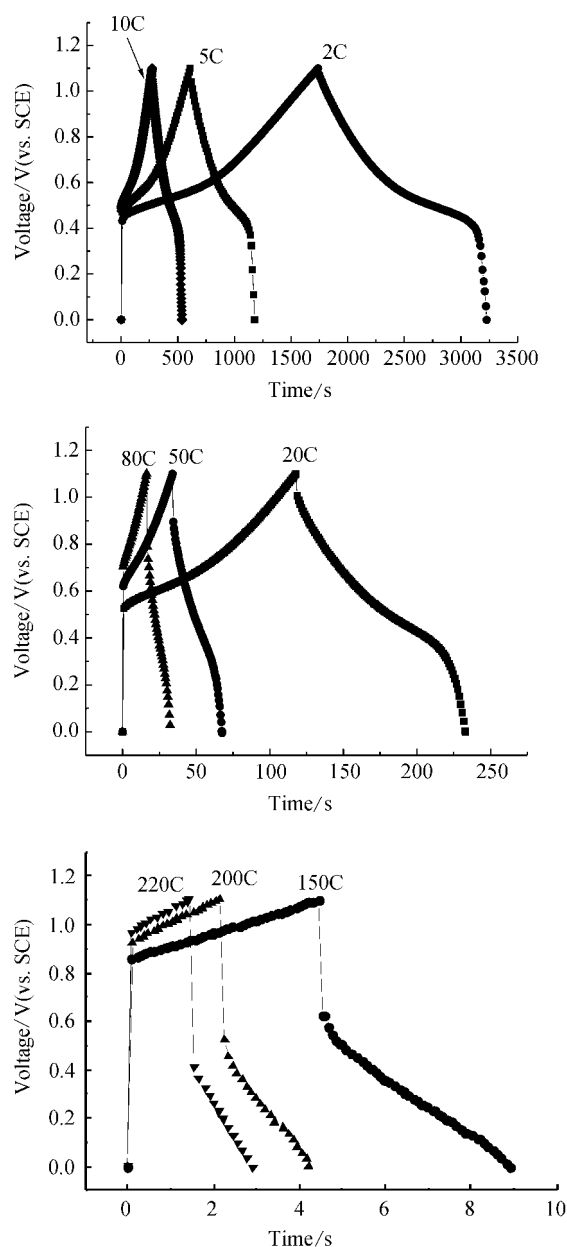


图3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 LiNO_3 溶液中不同倍率下的充放电曲线

Fig. 3 Charge-discharge curves of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in LiNO_3 solution with different rates

180 mAh/g 计算. 表1同时给出放电性能的实验数据. 表中所列能量密度值由以下公式计算:

$$\left[\int IV dt_{(\text{cathode})} + \frac{1}{2} \times C \times 1.1_{(\text{anode})} \right] / M_{\text{total}}$$
 式中 C 为电池总电量, 负极活性碳的充放电电位变化 1.1 V, M_{total} 为正负极材料的总质量.

据图3, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 以 2C 倍率充放, 其容量为 147 mAh/g, 高于文献报道的 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等其他锂离子电池正极材料在水溶液中

的容量^[11-12], 说明 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料高容量的特点在水溶液体系的锂离子电池中也得到了体现. 放电曲线类似于有机电解液中的情形, 也出现一个放电平台区, 且平台电位和有机电解液中锂离子的嵌入电位相近. 放电容量主要是由锂离子在正极材料中的嵌入提供, 而由表面电荷吸脱附作用提供的容量只占整个放电容量的一小部分. 当该材料以 20C (3.6 A/g) 充放时, 放电容量仍然保持在 114 mAh/g, 而以钴酸锂为正极的水系锂离子电池, 如此充放的比容量已经下降到 100 mAh/g 以下^[11], 并且电流密度提高 10 倍以后, 放电曲线走向基本保持不变, 锂离子嵌入过程仍然占据放电过程的主导地位, 说明本文所采用的材料导电性好, 嵌入脱出反应能够快速进行, 这和材料自身的性质有关, 也和材料颗粒处在纳米级别, 拥有较大的表面积以及水溶液中锂离子在电解液/材料界面上的电荷转移速率较快相关. 以 80C (14.4 A/g) 充放, 一个循环只需 32 s, 显示的容量还有 64 mAh/g, 全电池的功率密度可达 2574 W/kg. 但如将倍率提高到 150C (27 A/g), 则从充放电曲线可见, 这时候电池的极化很大, 放电容量也下降到了 33 mAh/g 左右, 而全电池的功率密度却达到了 3925 W/kg, 其中放电容量主要由高比表面纳米材料双电层和近表面的赝电化学反应提供. 尽管电流密度急剧增大时, 电容器的容量也随之下降, 但功率密度仍会增大, 当倍率为 200C 时, 功率密度达到最大的 6488 W/kg, 继续提高电流密度, 电容仍然具有充放电能力. 倍率为 220C 时, 容量还有 16 mAh/g, 一个充放电循环仅需要 3 s, 全电池的功率密度为 4967 W/kg. 从以上结果可见, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 LiNO_3 水溶液中表现出了良好的倍率性能, 电池能够得到较高的功率密度.

图4给出 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料在 pH 为 12 的 LiNO_3 溶液中以 80C (14.4 A/g) 倍率充放电 1000 圈的容量变化. 可以看出, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料在水溶液中表现出了良好的循环, 首圈容量达到 63.6 mAh/g, 而在前 100 圈循环中容量缓慢增加, 这可能是由于电解液渗入电极需要一定过程, 因而电极随着充放电过程被活化. 此后容量缓慢下降, 但 500 圈后容量仍保持了首圈容量的 99.5%, 第 1000 圈容量为 57.8 mAh/g, 还可达到首圈容量的 90.9%. 以上测试, 材料的充电和放电时间均在 20 s 内, 说明本文所合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

表 1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料在 LiNO_3 溶液中不同倍率下的电化学性能

Tab. 1 Electrochemical performance of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in LiNO_3 solution with different rates

Rate/C	Capacity/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Cycle time/s	Battery energy density / $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$	Battery power density / $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$
5	142	1179	33.4	211
10	131	536	30.2	412
20	114	232	25.4	792
50	84	67.5	16.6	1778
80	64	32.3	11.7	2574
150	33	8.9	4.9	3925
200	21	4.2	2.8	6488
220	16	2.9	2.0	4967

The power density of the battery was calculated according to the mass of the cathode and anode with a ratio of 1: 2.5.

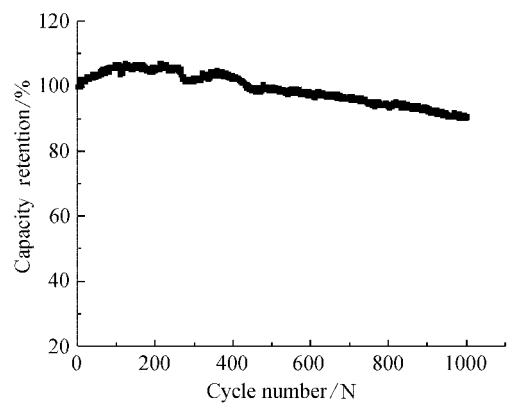


图 4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 溶液中 80C 充放电的循环性能 (14.4 A/g , $0 \sim 1.1 \text{ V}$ (vs. SCE))

Fig. 4 Cycling performance of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ solution at 80C (14.4 A/g , $0 \sim 1.1 \text{ V}$ (vs. SCE))

$\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在水溶液中的快速反应也具有优良的循环性能.

3 结 论

应用溶胶凝胶法合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料,测定该材料在 pH 值 12 的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 溶液中从 2C(0.36 A/g) 到 220C(39.6 A/g) 的倍率性能,其中以 2C 充放的容量达到 147 mAh/g , 80C、150C、220C 充放电的容量分别达到 64 mAh/g 、 33 mAh/g 和 16 mAh/g ,一个充放电循环所需时间分别只需要 32 s、9 s、3 s,全电池的功率密度分别为 2574 W/kg 、 3925 W/kg 、 4967 W/kg . 以 80C

倍率充放电,循环 1000 周后的容量衰减小于 10%. 由于水溶液中锂离子在电解液/材料界面上的电荷转移速率及去溶剂化速度比有机电解液体系要快得多,水系锂离子电池的功率密度较有机体系有较大提高,从而能得到更好的电化学性能.

参考文献(References) :

[1] Tarascon J M ,Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature ,2001 ,144 , (15) : 359-367.

[2] Li W ,Dahn J R ,Wainwright D S. Rechargeable lithium ion batteries with aqueous electrolytes [J]. Science , 1994 264: 1115.

[3] He P ,Zhang X ,Wang Y G ,et al. Lithium-ion intercalation behavior of LiFePO_4 in aqueous and nonaqueous electrolyte solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society 2008 ,155(2) : A144-A150.

[4] Xia Yongyao(夏永姚) ,Luo Jiayan(罗家严) ,Wang Yonggang(王永刚) . Reserch progress in aqueous lithium ion battery [J]. Chinese Journal of Power Sources , 2008 32(7) : 431-434.

[5] Luo Jiayan ,Xia Yongyao. Aqueous lithium-ion battery $\text{Li-Ti}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with high power and energy densities as well as superior cycling stability [J]. Adv Funct Mater 2007 ,17: 3877-3884.

[6] Ohzuku ,Makimura. Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries [J]. Chemistry Letters 2001 (7) : 642-643.

[7] Tsai Y W ,Hwang B J ,Ceder G. et al. In-situ x-ray ab-

- sorption spectroscopic study on variation of electronic transitions and local structure of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material during electrochemical cycling [J]. Chem Mater 2005, 17(12): 3191-3199.
- [8] Yabuuchi N, Koyama Y, Nakayama N, et al. Solid-state chemistry and electrochemistry of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries II. Preparation and characterization [J]. Journal of the Electrochemical Society 2005, 152(7): A1434-A1440.
- [9] Wang Y G, Luo J Y, Wu W, et al. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-ion intercalated compounds III. Capacity fading mechanism of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ at different pH electrolyte solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society 2007, 154(3): A228-A234.
- [10] Li J, Zhang Z R, Guo X J, et al. The studies on structural and thermal properties of delithiated $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) as a cathode material in lithium ion batteries [J]. Solid State Ionics 2006, 177: 1509-1516.
- [11] Ruffo R, Wessels C, Huggins R A, et al. Electrochemical behavior of LiCoO_2 as aqueous lithium-ion battery electrodes [J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11: 247-249.
- [12] Lei Tian, Anbao Yuan. Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn_2O_4 in different aqueous electrolytes [J]. Journal of Power Sources 2009, 192: 693-697.

Research on Electrochemical Performance of Lithium-Ion Battery Cathode Material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in Aqueous LiNO_3 Solution

ZHENG Jun, JIA Xin, WANG Chong, ZHENG Ming-sen, DONG Quan-feng*

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

Abstract: The cathode material of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by sol-gel method shows excellent high rate performance and high output power density during discharge process. A well-ordered layered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure was confirmed by XRD and a primary particle size of about 500 nm was indicated by SEM. Galvanostatic charge-discharge test indicates that $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiNO_3 aqueous solution with pH 12 reached a capacity of 147 mAh/g while charged and discharged at 2C. The capacities were 64.33, 16 mAh/g with 80C (14.4 A/g), 150C (27 A/g) and 220C (39.6 A/g) charge/discharge rates, while the power densities of the battery were 2574 W/kg, 3925 W/kg, 4967 W/kg respectively. It retained 90.9% of the initial capacity after 1000 cycles at 80 C.

Key words: aqueous lithium-ion battery; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; cathode material; sol-gel method