

共沸蒸馏法制备高性能 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料

夏圣安¹, 袁利霞¹, 杨 泽¹, 汪朝晖¹, 黄云辉^{1*}, 李 爽²,
张五星², 孟亚斌³, 郑为工³

(1. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 华中科技大学电子科学与技术系, 湖北 武汉 430074; 3. 深圳市华粤宝电池有限公司, 广东 深圳 518116)

摘要: 三元复合氧化物镍钴锰酸锂 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 因兼有 LiNiO_2 和 LiCoO_2 的优点, 被认为是最有可能取代 LiCoO_2 的新型正极材料而受到广泛关注. 本文采用一种改进的共沉淀方法合成了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 以共沸蒸馏干燥前驱物. 结果表明, 共沸干燥法最终得到的产物比普通干燥法得到的产物具有更高的比容量、更好的循环性能以及更优的倍率性能. 究其原因, 可归结为共沸干燥得到的样品颗粒更小, 且粒径分布更均匀, 球形度高, 比表面积大, 促进了锂离子的扩散, 因而提高了其电化学性能.

关键词: 三元复合氧化物; 镍钴锰酸锂; 共沸; 锂离子电池; 电化学性能

中图分类号: TQ131.11

文献标识码: A

锂离子电池是近 20 年来发展起来的商用电池, 由于它具有能量密度高、循环寿命长、与环境友好等特点, 已逐步替代传统的铅酸蓄电池、镍氢电池等, 广泛用作手机、数码相机、笔记本电脑等便携式电子设备配套电源^[1]. 现有的商业化锂离子电池, 其正极材料主要采用以 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 为代表的过渡金属氧化物, 负极则采用以石墨为代表的 C 材料. 以此体系制备的锂离子电池突出的能量优势, 主要得益于负极材料 (LiC_6/C) 低电位的优点. 但是以 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 等作正极材料, 其实际比容量大多均不超过 150 mAh/g^[2]. 因此, 研发高性能正极材料乃是目前优化锂离子电池整体性能的关键之一.

一般而言, 具有可以实现锂离子可逆嵌脱的晶格结构的物质都能用作可再充锂电池的正极材料^[3]. 目前主要的正极材料有 3 类: 尖晶石型的 LiMn_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 等)^[4]、层状结构的 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 等)^[5-6] 以及橄榄石结构的磷酸锂盐 LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ 等)^[7]. 其中

LiMn_2O_4 晶格中存在 John-Teller 效应, 在充放电过程中易发生结构畸变, 造成容量迅速衰减, 特别是在较高的使用温度下, 容量衰减的问题更加突出, 致使其在实际应用中的发展空间有限^[4]. 钴因其价格高昂, 且毒性较大, 而钴酸锂 (LiCoO_2) 安全性也差, 很难满足大众化的锂离子动力电池的需求^[5]; 镍酸锂 (LiNiO_2) 在制备的过程中很容易生成无电化学活性的立方晶系化合物, 实用化的难度较大^[6]; 橄榄石型的 LiFePO_4 由于具有质量比容量高、价格低廉、无环境污染、安全性和热稳定性高等优点, 已开始应用于商业锂离子电池, 在混合动力汽车和电动自行车、摩托车等领域具有巨大的应用前景^[8]. 但磷酸铁锂最大的问题就是导电性差^[9], 目前主要采取碳包覆来提高其导电性, 然而磷酸铁锂本身的振实密度就很低, 碳包覆后尤为明显 (一般只能达到 1.0 ~ 1.2 g/cm³), 低的振实密度使其体积比容量大为降低, 从而限制了它在小型电池如手机电池等方面的应用. 新型的三元复合氧化物镍钴锰酸锂 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 因

收稿日期: 2009-10-27, 修订日期: 2009-12-14 * 通讯作者, Tel: (86-27) 87558241, E-mail: huangyh@mail.hust.edu.cn

国家杰出青年科学基金 (50825203), 国家自然科学基金青年基金 (20803042), 中国科学院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室开放基金 (T152912) 资助

兼有 LiNiO_2 和 LiCoO_2 的优点,且价格便宜,合成容易,被认为是最有可能取代目前商用 LiCoO_2 的新型正极材料,也是现今锂离子电池研究的一大热点^[6,10-12]。

锂离子电池正极材料的制备方法对性能有很大的影响。本文改进了传统的共沉淀方法,采用共沸蒸馏干燥前驱物的方法合成了上述三元复合氧化物镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)材料,并以其作为锂离子电池正极材料,研究了其电化学性能。结果表明由本法制得的产物比普通干燥法得到的产物具有更高的比容量和更优的循环性能。

1 实 验

1.1 药 品

草酸、乙酸锂、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰、N-甲基-2-吡咯烷酮(上海国药集团化学试剂有限公司)均为分析纯,金属锂箔(纯度 > 99.9%)购自上海化学试剂公司,电解液由张家港翔达电池材料公司提供。

1.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成

按化学计量比 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1.20:0.33:0.33:0.33$ 称取原料乙酸锂、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰(合成过程中高温煅烧会导致一定量的锂挥发);另取一定量草酸用去离子水加热溶解,再将以上原料在另一烧杯中用去离子水溶解,然后边搅拌边把草酸溶液滴入混合溶液,继续搅拌 2 h 使反应完全,再滴加氨水调节 $\text{pH}=4\sim 5$ 。将反应后的混合溶液分成两份,一份直接蒸干后得到块状前驱物,经研磨放入箱式炉 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h,降温后取出研磨,再放入箱式炉于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h,接着升温到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 继续煅烧 5 h,降温后取出研磨得到产物 A;另一份则在蒸干时加入异丁醇,经共沸蒸馏得到粉末状前驱物,其后按同样的煅烧程序得到产物 B。

1.3 样品表征

使用 X-射线粉末衍射仪 X'Pert PRO(荷兰帕科纳科公司 PANalytical B. V.) 分析样品 A 和 B 的物相和结构。Cu-K α 辐射源,波长 $0.154\ 06\ \text{nm}$,管电压 $40\ \text{kV}$,电流 $40\ \text{mA}$,衍射角(2θ)范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$,步长 0.02° 。场发射扫描电镜 SIRION200(FEI 公司)观察分析样品表面形貌结构。

1.4 电化学性能测试

将正极活性材料粉末、导电剂炭黑、粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)按质量比 75:20:5 混合均匀,滴加 1~2 滴 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)滚压成薄片,取直径 8 mm 的圆片,放入真空干燥箱中,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 以上,再准确称量烘干后的圆片质量。在充满氩气的手套箱中组装,以上述电极片为正极,金属锂片为负极,聚丙烯微孔膜 Celgard 2300 为隔膜,电解液为 $1\ \text{mol/L}\ \text{LiPF}_6$ (EC:DMC=1:1,by Vol.,EC:碳酸乙烯酯,DMC:碳酸二甲酯)溶液,装成密封 CR2032 型扣式实验用电池。使用 V20BTS-5 mA 电池检测系统(深圳新威尔电子有限公司)作实验电池充放电测试,电压范围 $4.3\sim 2.7\ \text{V}$,温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是由普通蒸馏法(A)和共沸蒸馏法(B)得到的样品的 XRD 谱图。如图可见,A、B 两样品都属于六方晶系,呈空间群为 $R\bar{3}m$ 的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构,且无杂质峰出现。图中(006)/(012)和(018)/(110)两组峰分裂非常清晰,说明这两样品的结晶性均比较好,层状结构特征明显^[10]。表 1 列出依照图谱计算得到的晶格参数及其(003)峰和(104)峰的强度比,相关数据与文献报道都比较接近^[13-15]。表中晶胞参数 a 表示层状结构 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 基本单元的特征厚度, c 表示 MO 层和 Li_2O 的层间距离, V 为晶胞体积。实验表明,当 $c/a>4.899$ 时,(006)/(012)和(018)/(110)两组峰就会分裂,这是层状结构的象征^[13]。一般而言,具有完好层状结构的 LiMO_2 材料,Li 应该处在层状结构晶格的 $3a$ 位,而过渡金属离子 M ($\text{M}=\text{Ni},\text{Co},\text{Mn}$)则处于 $3b$ 位,但在合成过程中会发生“阳离子混排”现象(即部分 Li 离子出现在 $3b$ 位,过渡金属离子 M 出现在 $3a$ 位),以致材料的电性能受到很大负面影响。阳离子占位也会影响 XRD 衍射峰的强度,通常都以受影响最大的(003)峰与(104)峰之强度比值 $R=I(003)/I(104)$ 来审视这一影响深度, R 值越大,阳离子混排程度越低,晶型越完整。当 $R<1.2$ 时就会出现“阳离子混排”现象,材料的电性能就会下降^[16]。据表 1,A、B 两样品的 $I(003)/I(104)$ 分别为 1.33 和 1.41(>1.2),说明两样品结构中“阳离子混排”很少,合成的材料晶型结构都较理想。

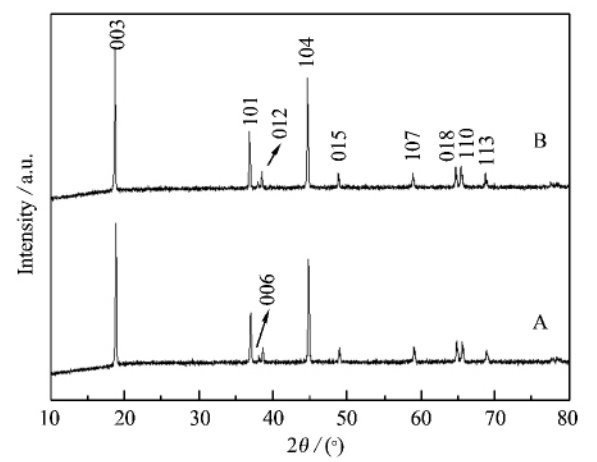


图 1 不同蒸馏方法得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品的 X-射线衍射谱
(A:普通蒸馏,B:共沸蒸馏)

Fig. 1 XRD patterns for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ samples prepared via different distillation methods
(A: traditional distillation B: azeotropic distillation)

表 1 不同蒸馏方法得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品的晶格参数

Tab. 1 Lattice parameters of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ samples prepared via different distillation methods

Sample	a / nm	c / nm	c/a	V / $(10^{-3} \cdot \text{nm}^3)$	$I_{(003)} / I_{(104)}$
A	2.85084	14.16573	4.968	99.7	1.33
B	2.85612	14.20413	4.973	100.35	1.41

2.2 SEM 分析

活性材料的颗粒尺寸和微观形貌对电极反应过程锂离子的扩散会产生较大影响。充放电过程

中,电极材料发生锂离子的脱/嵌反应。活性材料的颗粒较大时,锂离子在颗粒内部扩散的路程较长,导致颗粒中心附近的活性物质难以利用;活性材料的颗粒较小时,颗粒与电解液接触面积较大,锂离子扩散路径较短,活性物质利用率较高,相应的倍率特性较好。图 2 给出了 A、B 样品的 SEM 照片。如图,两种样品的晶粒都不大,A 约 200 ~ 600 nm,B 约 100 ~ 300 nm。但 A 晶粒间边界多有粘连,硬团聚严重,致使颗粒粒径实际变大,分布不均;而 B 晶粒则分散较好,因其晶粒本身就小,这有利于锂离子在该活性物质体相中的扩散,从而使电性能更为优越。

2.3 电化学性能

分别取 A、B 两种 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料组装成扣式电池,依次以 0.1 C、1 C、2 C、5 C、10 C 作连续放电试验,每次放电前均先以 0.1 C 的电流充满,结果如图 3 所示。由图可知,两种材料的充放电特征相似,放电曲线平滑稳定,在各不同放电倍率下,B 样品的比容量依上述倍率(分别为 155.1、151.9、145.6、132.0、89.6 mAh/g)均要高于 A 样品相应倍率下的比容量(分别为 153.7、142.1、133.4、122.1、77.9 mAh/g),放电电流越大,电压越低,放电量随之减少。相同倍率下 B 样品的放电平台比 A 的长,放电电压也较高,而且放电倍率越高,这种现象就越明显。说明高倍率下,A 样品的极化更严重,对容量的影响也更大。

图 4 是 A、B 两种材料的循环性能曲线(以 0.2 C 充放)。可以看出,低倍率下,A、B 两种样品的首次放电比容量差别不大,首周容量分别为:143.7

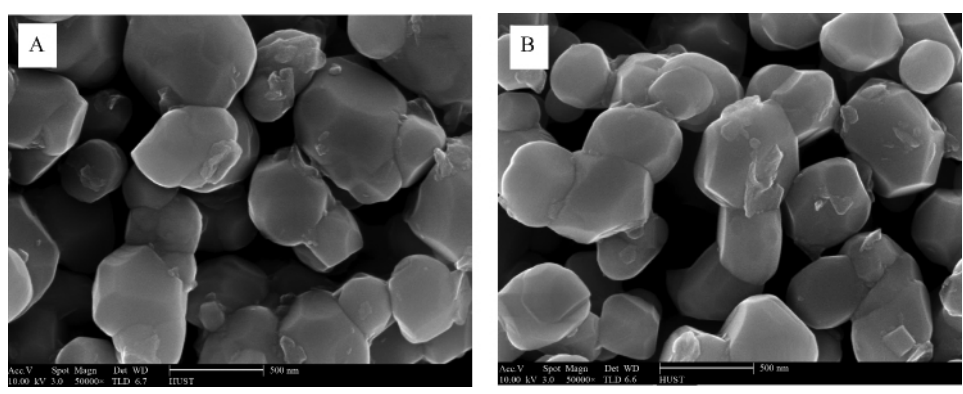


图 2 不同蒸馏方法得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品的扫描电镜照片
(A:普通蒸馏,B:共沸蒸馏)

Fig. 2 SEM images of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ samples prepared via different distillation methods
(A: traditional distillation B: azeotropic distillation)

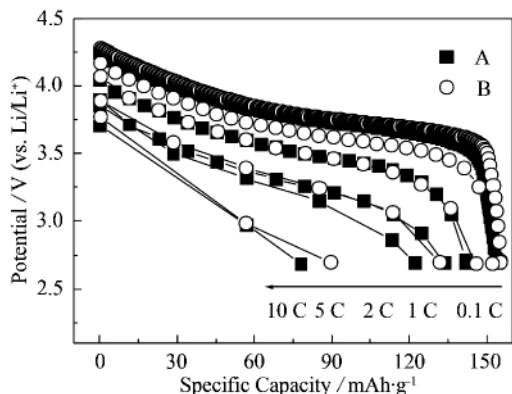
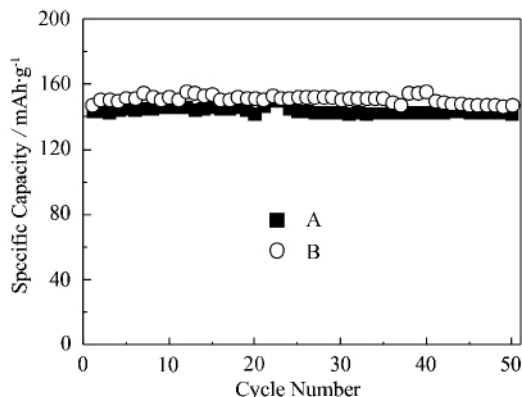


图3 不同倍率 A、B 样品放电曲线

(A: 普通蒸馏, B: 共沸蒸馏)

Fig. 3 The discharge rate curves of A and B samples synthesized via different distillation methods

(A: traditional distillation B: azeotropic distillation)

图4 不同蒸馏法得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 循环曲线

(A: 普通蒸馏, B: 共沸蒸馏)

Fig. 4 Cyclability for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ samples prepared via different distillation methods

(A: traditional distillation B: azeotropic distillation)

mAh/g, 147.7 mAh/g; 经过 50 次循环, 放电比容量降低到 142.1 mAh/g (A) 和 147.1 mAh/g (B), 放电量保持率 A 为 98.9%、B 为 99.6%。从图中还可发现, 循环过程中样品 A 比样品 B 更快达到稳定, 然后容量开始下降, 而样品 B 的活性较高, 达到稳定需要较多循环次数, 稳定后性能下降也较慢。

在放电比容量、放电效率、循环性能以及倍率性能等方面 B 样品相比 A 样品都有很大的提高, 这与二者前驱物的干燥方式密切相关。一般来讲, 固体物料在水中都会于其表面吸附大量的水分子和自由羟基, 水分子即以氢键的作用使固体颗粒间发生结合, 这样在蒸干脱水和后期煅烧的过程中, 就会由于颗粒间键合作用硬团聚而导致颗粒长大。而采用异丁醇共沸蒸馏的方法, 水分可在较低温度下完全蒸发, 之后固体材料表面被异丁醇分子覆盖。虽然异丁醇极性羟基与固体颗粒表面的自由羟基也可以形成氢键, 但包覆在固体表面的异丁醇的非极性烷氧基与介质中的异丁醇相溶并浸润, 削弱了粒子间氢键的作用; 而且异丁醇表面张力小, 非极性基团空间位阻大, 也使粒子间相互作用力大为下降, 减缓了干燥过程中大颗粒的形成, 对粘度较大、水分不易挥发的凝胶效果尤其显著^[17]。干燥后的前驱物在后续煅烧合成时, 固体表面的异丁醇分解碳化或燃烧, 对于颗粒的分散细化也有一定作用。总之, 由共沸蒸馏干燥前驱物得到的样品颗粒更小, 粒径分布均匀、球形度高、比表面积大, 进而促进了锂离子的扩散, 大大提高了该材料的比容量和大电流放电能力。但因颗粒很

小, 活性较高, 循环达到稳定需要的时间也较长。

3 结 论

由异丁醇共沸蒸馏干燥前驱物制备的层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 结晶度高, 无杂质相, 微观形貌良好, 粒径均匀, 且电化学性能良好, 无论是初始容量、高倍率性能还是循环性能, 都优于普通蒸馏干燥前驱物得到的产物。这得益于异丁醇较小的表面张力和非极性基团较大的空间位阻, 减缓了干燥过程中大颗粒的形成, 细化了产物的颗粒尺寸, 使得锂离子的迁移变得更为有利。

致谢: 感谢华中科技大学分析测试中心为本工作进行微观形貌分析和晶体结构测试。

参考文献 (References):

- [1] Grey C P, Dupre N. NMR studies of cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries [J]. Chem Rev, 2004, 104:4493-4512.
- [2] Wang J, Yang J, Wan C, et al. Sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Adv Funct Mater, 2003, 13:487-492.
- [3] Greenblat M, Wang E, Eckert H, et al. Lithium insertion compounds of the high-and low-temperature polymorphs of lithium stannoferrite (LiFeSnO_4) [J]. Inorg Chem, 1985, 24:1661-1665.
- [4] Arrebola J C, Caballero A, Cruz M, et al. Crystallinity control of a nanostructured $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel via polymer-assisted synthesis: A method for improving its rate capability and performance in 5 V lithium batteries [J]. Adv Funct Mater, 2006, 16:1904-1912.

- [5] Cao Q ,Zhang H P ,Wang G J ,et al. A novel carbon-coated LiCoO_2 as cathode material for lithium ion battery [J]. *Electrochem Commun* 2007 9:1228-1232.
- [6] Kim J ,Amine K. The effect of tetravalent titanium substitution in $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0.025 \leq x \leq 0.2$) system [J]. *Electrochem Commun* 2001 3:52-55.
- [7] Padhi A K ,Nanjundaswamy K S ,Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batterie [J]. *J Electrochem Soc* ,1997 ,144: 1188-1194.
- [8] Lee Y J ,Wang F ,Grey C P. 6Li and 7Li MAS NMR studies of lithium manganate cathode materials [J]. *J Am Chem Soc* ,1998 ,120:12601-12613.
- [9] Jayaprakash N ,Kalaiselvi N ,Sun Y K. Combustion synthesized LiMnSnO_4 cathode for lithium batteries [J]. *Electrochem Commun* 2008 ,10:455-460.
- [10] Shaju K M ,Rao S R ,Chowdari B V R. Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta* 2002 48:145-151.
- [11] Omanda H ,Brousse T ,Marhic C ,et al. Improvement of thermal stability of $\text{LiNi}_{0.2}\text{SCo}_{0.2}\text{O}_2$ cathode by SiO_x protective coating [J]. *J Electrochem Soc* ,2004 ,151 (6):A922-A929.
- [12] Kerlau M ,Reimer J A ,Cairns E J. Layered nickel-oxide-based cathodes for lithium cells: analysis of performance loss mechanisms [J]. *J Electrochem Soc* , 2005 ,152(8):A1629-A1632.
- [13] Kim J M ,Chung H T. The first cycle characteristics of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ charged up to 4.7 V [J]. *Electrochimica Acta* 2004 49(6):937-944.
- [14] Lee M H ,Kang Y J ,Myung S T ,et al. Synthetic optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via co-precipitation [J]. *Electrochimica Acta* 2004 50(4):939-948.
- [15] Jang S B ,Kang S H ,Amine K ,et al. Synthesis and improved electrochemical performance of $\text{Al}(\text{OH})_3$ -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode materials at elevated temperature [J]. *Electrochimica Acta* ,2005 ,50 (20):4168-4173.
- [16] Li J ,Zhang Z R ,Guo X J ,et al. The studies on structural and thermal properties of delithiated $\text{Li}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1$) as a cathode material in lithium ion batteries [J]. *Solid State Ionics* ,2006 ,177 (17-18):1509-1516.
- [17] Kaliszewski M S ,Heuer A H. A 1coho l interaction w ith powders [J]. *J Am Ceram Soc* ,1990 ,73(6):1504-1509.

Synthesis of High-Performance $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Materials via Azeotropic Distillation Method

XIA Sheng-an¹ , YUAN Li-xia¹ , YANG Ze¹ , WANG Zhao-hui¹ , HUANG Yun-hui^{1*} ,
LI Shuang² , ZHANG Wu-xing² , MENG Ya-bin³ , ZHENG Wei-gong³

(1. School of Materials Science and Engineering , Huazhong University of Science and Technology ,
Wuhan 430074 , China; 2. Department of Electronic Science and Technology ,
Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China;
3. HYB Battery Co. , Ltd , Shenzhen 518116 , Guangdong , China)

Abstract: Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ is one of the most promising alternative materials for LiCoO_2 in lithium ion batteries due to its low cost , large capacity and excellent cyclability. In this paper , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ was synthesized via azeotropic distillation method with isobutyl alcohol as an azeotropic agent. The structure and surface morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) , respectively. The as-prepared $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ shows a layered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure; the particles are small and uniformly distributed. As compared with the sample prepared by traditional method , the present cathode material exhibits superior cyclability and rate capability , which can be ascribed to the enhanced Li^+ diffusion due to smaller and more uniform particles caused by the addition of the azeotropic agent during preparation.

Key words: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; azeotropic distillation; lithium ion battery; electrochemical characterization