

文章编号: 1006-3471(2008)02-0135-05

锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.167}\text{Mn}_{0.583}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$ 的合成与性能研究

于凌燕^{1,2}, 仇卫华^{1*}, 连芳¹, 黄佳原¹, 康晓丽¹, 刘伟¹

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京市新能源材料与技术重点实验室, 北京 100083;

2. 中钢集团洛阳耐火材料研究院, 河南 洛阳 471039)

摘要: 应用低热固相法制备镍锰复合正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.167}\text{Mn}_{0.583}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$. XRD、FESEM 和恒电流充放电测试表明, 该材料结晶良好, 可标定为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构 (空间群 $R\bar{3}m$), 颗粒粒径约为 60~100 nm, 粒度均匀细小. 在 2.5~4.4 V 之间以 0.5 C (100 mA/g) 做充放电循环时, 可逆比容量在 120 mAh/g 以上, 循环性能非常稳定. 如将截止电压升高到 4.6 V, 则比容量大大提高, 最高可达 234 mAh/g. 上述充放电测试都出现了比容量随循环次数上升的现象. 主要原因可归结为材料中 Mn(IV) 向 Mn(III) 的转变, 但在不同的电压范围内导致该转变的起因并不相同.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 固溶体; 层状结构; 低热固相法

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

正极材料的研究开发与性能改进是锂离子电池发展的核心之一. 但目前 LiCoO_2 仍然占据着锂离子电池市场的统治地位. Co 资源有限, 成本高, 当电池过充时存在安全问题, 所以研究者一直在努力寻找可代替 LiCoO_2 而且是低成本、高性能、对环境友好的正极材料. 其中 LiMnO 和 LiNiO 两个体系是很多研究的重点. Ohzuku^[1] 和 Makimura^[2] 于 2001 年成功制备了 $\text{LNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, 发现该材料在循环过程中发生了 $\text{Ni(II)} \rightleftharpoons \text{Ni(IV)}$ 的转化. 而 Mn 则以 Mn(IV) 状态存在, 理论比容量可达 280 mAh/g. 虽然 $\text{LNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 在充放电电压、容量、循环性能、热稳定性及材料价格等方面都具有诸多优点, 但其电化学性能受合成条件影响很大, 特别是循环性能, 对制备条件非常敏感.

近年来人们又开始研究一种新型材料 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{Ni}_x]\text{O}_2$, 它被认为是 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 的固溶体^[2]. Li

$[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 属于 $C2/m$ 空间群, 它的过渡金属层分布由 1:2 (by mol) 的 Li^+ 和 Mn^{4+} 离子构成. 上述的理想固溶体材料 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{Ni}_x]\text{O}_2$ 也可用 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 表示, 而其过渡金属层的结构则为 $x/3 : (3+x)/6 : (1-x)/2$ (by mol) 的 Li^+ 、 Mn^{4+} 和 Ni^{2+} 离子, 其中的 Mn^{4+} 可以起到稳定结构的作用. $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{Ni}_x]\text{O}_2$ 拥有各种锂过渡金属氧化物的优点, 如 LNiO_2 的高比容量; LiCoO_2 的高倍率性能; $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 的热稳定性等. $\text{Li}[\text{Li}_{0.167}\text{Mn}_{0.583}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$ 是 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{Ni}_x]\text{O}_2$ 体系中的一种化合物, 可以认为是 $1/6\text{Li}^+$ 和 $1/12\text{Mn}^{4+}$ 替代 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 中 $1/4\text{Ni}^{2+}$ 产生的固溶体.

本文应用低热固相合成法^[3] 合成了 $\text{Li}[\text{Li}_{0.167}\text{Mn}_{0.583}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$, 或表示为 $0.5\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.5\text{LNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 固溶体, 并分别对其结构和性能进行了测试与分析.

1 实 验

1.1 Li[Li_{1.167}Mn_{0.583}Ni_{0.25}]O₂ 材料制备

将 H₂C₂O₄ · 2H₂O (北京化工厂) 和 LiOH · H₂O (北京中联化工试剂厂) 按摩尔比 1:1.2 混合, 经混料机搅拌 1 m in; 然后按化学计量比加入乙酸镍 (天津化学试剂三厂)、乙酸锰 (北京双环化工试剂厂), 于混料机中再次搅拌 2 m in. 将粉红色糊状物取出, 在 150 °C 下真空干燥 24 h 后研磨成细粉, 此为合成材料前驱体. 该前驱体于室温下以 5 °C / m in 的速率升温, 至 350 °C 保温 4 h 继续升温至 800 °C, 保温 15 h 之后以 5 °C / m in 降到室温, 过 240 目筛, 600 °C 回火处理 6 h 即得 Li[Li_{1.167}Mn_{0.583}Ni_{0.25}]O₂ 正极材料.

1.2 材料结构表征

合成材料的 XRD 结构分析使用 D/max-A 型转靶 X 射线衍射仪 (日本理学), 扫描范围 10 ~ 90°. SEM 测试使用 ZEISS supra55 场发射扫描电镜 (德国 ZEISS), 放大倍数 12 ~ 900 000 倍.

1.3 实验电池的组装

将正极活性物质、导电剂乙炔黑、粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE) 按 85:10:5 (by mass) 比例混合均匀, 加入少量异丙醇 (可以促进 PTFE 的纤维化, 增强薄膜的柔韧性), 在红外灯下烘干后用双辊压机碾压成厚度约为 100 μm 的薄膜, 制成二次锂离子电池的正极膜. 用 Li 片作负极, 隔膜为聚丙烯微孔膜 Celgard2400, 电解液为 1 mol/L LiPF₆ 碳酸乙烯酯 (EC) + 二甲基碳酸酯 (DMC) + 二乙基碳酸酯 (DEC) (体积比 = 1:1:1), 在氩气手套箱内组装成双电极实验电池.

1.4 电化学性能的测试

组装电池的恒电流充放电实验使用 LAND BT1-10 蓝电电池测试系统, 电压区间: ±10 V; 电流范围: ±10 mA. 实验电池的测试由计算机控制自动进行, 充放电电压范围: 2.5 ~ 4.4 V, 2.5 ~ 4.6 V, 2.5 ~ 4.8 V, 恒定电流 100 mA / g

2 结果与分析

2.1 结构和形貌分析

图 1 是低热固相合成 Li[Li_{1.167}Mn_{0.583}Ni_{0.25}]O₂ 样品的 XRD 图谱. 图中显示的衍射峰峰型尖锐, 说明结晶度良好. 除 2θ 21 附近之衍射峰外, 其余

的峰都可以标定为 α-NaFeO₂ 结构 (空间群 R $\bar{3}m$). 处在 20° ~ 25° 之间的衍射峰为超晶格峰, 这是 Li 和 Mn 在过渡层中的有序排列引起的. 由于 Li⁺ 和 Ni²⁺ 的离子半径很接近, 所以材料合成时会有一部分 Ni²⁺ 进入锂层, 从而减弱 R $\bar{3}m$ 空间群中 (003) 峰的强度 [4]. 本文合成材料的 (003) 峰与 (104) 峰的强度比值 (R) I₀₀₃ / I₁₀₄ 仅为 0.5312, 而根据文献 [4] 报道当 R < 1.2 时, 该材料会产生 Li⁺ / Ni²⁺ 阳离子混排, 可见上述合成材料的阳离子混排程度比较严重, 这可能会导致它的容量衰减.

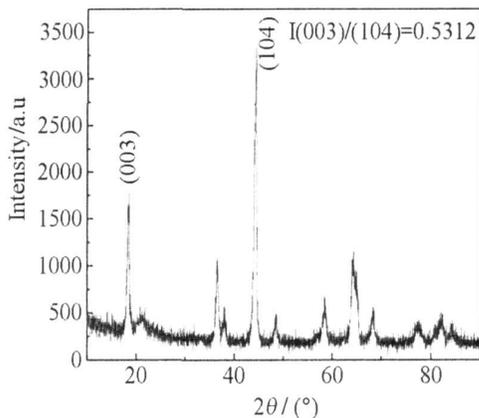


图 1 Li[Li_{1.167}Mn_{0.583}Ni_{0.25}]O₂ 样品 XRD 图谱
Fig 1 XRD pattern of the Li[Li_{1.167}Mn_{0.583}Ni_{0.25}]O₂ sample

图 2 为 Li[Li_{1.167}Mn_{0.583}Ni_{0.25}]O₂ 样品的 FESEM 照片, 可以看出该材料粒度均匀细小, 一次颗粒粒径范围约 60 ~ 100 nm, 这可能与材料合成时的剧烈搅拌有关. 但有团聚的现象, 呈不规则形状.

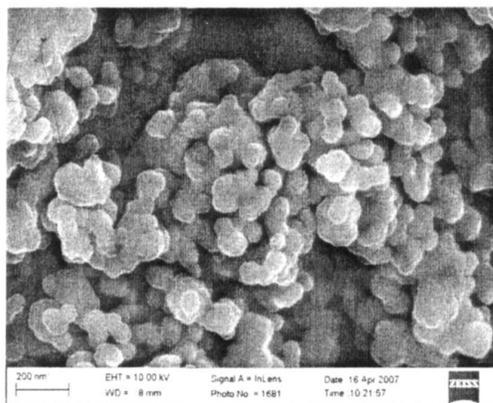


图 2 Li[Li_{1.167}Mn_{0.583}Ni_{0.25}]O₂ 样品的 SEM 照片
Fig 2 FESEM image of the Li[Li_{1.167}Mn_{0.583}Ni_{0.25}]O₂ powders

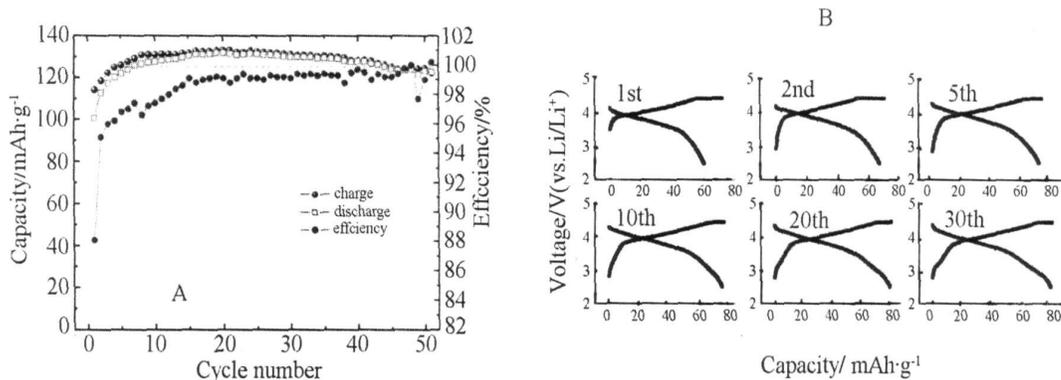


图 3 低热固相合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ 在 2.5~4.4V 0.5C 的循环性能 (A) 和充放电曲线 (B)

Fig 3 Cycle performances (A) and charge/discharge curves (B) of the $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ in 2.5~4.4V at 0.5C

2.2 电化学性能测试

图 3A 给出 $\text{Li}/\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ 半电池的恒电流充放电实验结果. 当材料在 2.5~4.4V 以 0.5C 循环时, 首次放电比容量为 100 mAh/g . 随着循环次数的增加, 材料的比容量略有上升, 最高可达 130 mAh/g . 之后容量的衰减很小, 循环 50 次后仍可以达到 122 mAh/g . 图 3B 表明随着循环次数的增加该半电池的充放电曲线形状发生一定变化: 在 3.5V 下出现了容量的增加, 而且随着循环的进行, 发生在 3.5V 附近的锂离子插拔越来越多. 参照文献 [5], $\text{Mn(III)} \rightleftharpoons \text{Mn(IV)}$ 的氧化还原反应发生在 3.5V 以下. 可能是由于放电至 3.0V 以下有 Li 插入, 造成 Mn(IV) 的转换, 这说明合成材料中的 Mn 为正四价, 但随着循环的进行有一部分 Mn^{4+} 转为 Mn^{3+} .

如将充电电压升高至 4.6V, 则比容量上升现象更加明显 (见图 4A). 虽首次放电比容量仅为

122 mAh/g 但随着循环次数的增加比容量持续大幅升高并在第 19 次循环时达到了最大值 234 mAh/g . 之后比容量开始衰减, 50 次循环后为 174 mAh/g . 这里出现的容量衰减可能与合成材料较严重的阳离子混排有关.

比较图 3B 和图 4B 的充放电曲线及图 3A 和 4A 的循环性能, 即可看出该材料比容量的增加都发生在 3.5V 左右, 而且在其比容量达到最大值之前, 库仑效率都维持在较低的水平 (98% 以下). 这说明二者容量的上升现象均与材料发生的不可逆反应有关.

Dahn 等认为 [6], $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ 即 $0.5\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.5\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 于其首次充电至 4.6V 以上时发生了以下反应:

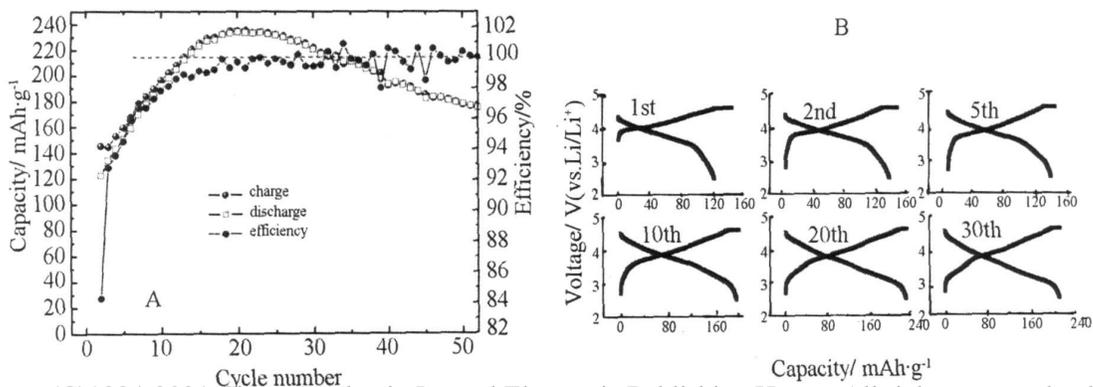
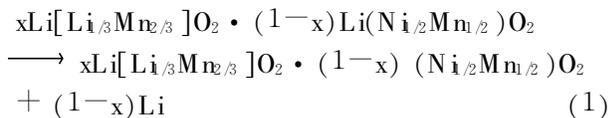


图 4 低热固相合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ 在 2.5~4.6V 0.5C 的循环性能图 (A) 和充放电曲线图 (B)

Fig 4 Cycle performances (A) and charge/discharge curves (B) of the $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ in 2.5~4.6V at 0.5C

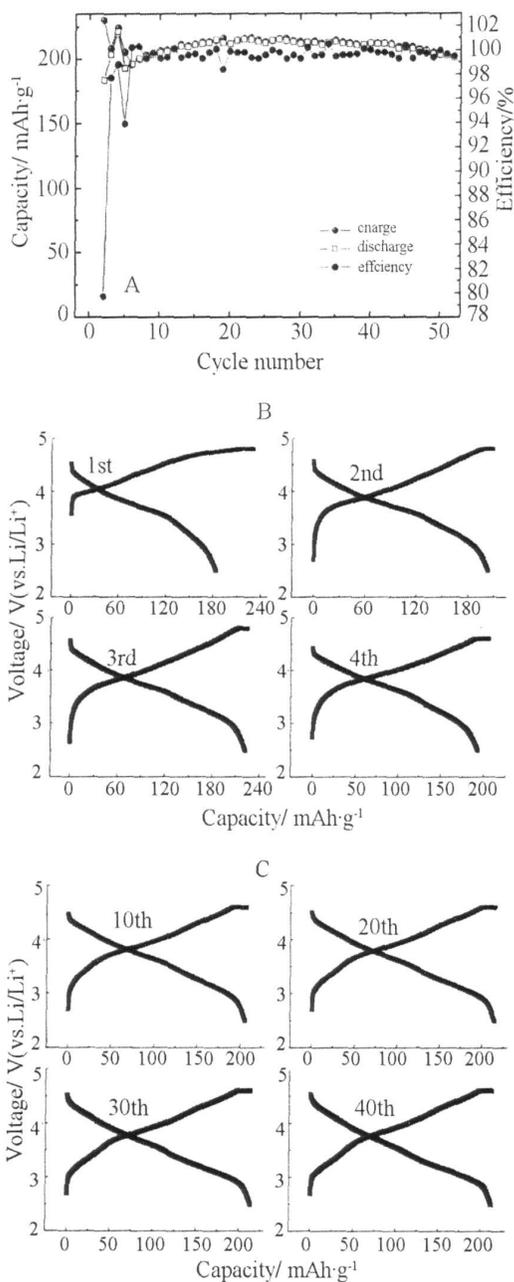


图 5 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 循环性能 (A) 及其充放电曲线 (B、C) (前 3 次循环 2.5~4.8V, 0.5C; 以后 2.5~4.6V, 0.5C)

Fig 5 Cycle performances (A) and charge-discharge curves (B、C) of the $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ (2.5~4.8V, 0.5C for the first three cycles and 2.5~4.6V, 0.5C for the following cycles)

成分的激活.

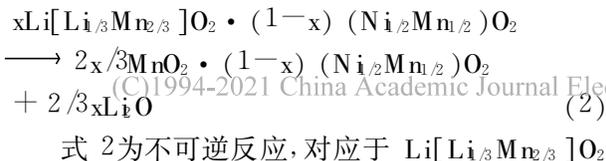
许多文献都有过对类似材料容量上升现象的报道. Kim 和 Sun 等^[7]指出,容量的上升是锰基氧化物随着充放电循环的进行而稳定的一种过程,即在循环中材料中的堆垛层错逐渐移出、阳离子发生重排. 当材料以较高倍率充放电时,锂离子的脱出和插入速率过快,使该稳定过程只能逐步进行. 作者认为,出现容量上升的现象是由于材料中 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 成分在循环过程中被逐渐激活而引起的. 而其激活之所以不能在首次充电完成乃因充电截止电压较低所致.

如将 $\text{Li}/\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 半电池前 3 次循环的充电截止电压提高至 4.8V,之后再下调至 4.6V,则其循环性能变化如图 5A 所示. 可见经充放电循环 3 次之后,比容量迅速上升至 200 mAh/g 以上,性能大大好转,至 50 次循环后比容量仍稳定不变. 又如图 5B 显示该材料的首次充电曲线在 4.6V 附近出现了明显的不可逆平台. 其后的循环,充放电曲线 (图 5C) 形状也没有大的变化. 显然这一材料在充电至 4.8V 后有较剧烈的不可逆反应发生.

上述合成材料在不同电压范围内出现容量上升的原因都是由于材料中 Mn(IV) 向 Mn(III) 的转变,但转变起因并不相同. 对 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$, 其中的锰为 +4 价,锂离子不易脱嵌,故被认为是不具有电化学活性的. 研究发现,如果 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 的首次充电电压超过 4.6V 就会发生 Li^+ 和氧的同时脱出,从而产生具有电化学活性 MnO_2 , 使材料的容量大大增加. $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 在 4.5V 以下循环时不具有电化学活性,因而在 2.5~4.4V 出现了放电容量上升的现象是非正常的. 这可能与合成材料本身的缺陷有关,如循环时当放电电压低于 3V,过量的锂离子插入晶格内部的空位,导致部分 Mn(IV) 被迫还原为 Mn(III) .

3 结 论

低热固相法合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 锰基固溶体正极材料,结晶粒度均匀细小,标定为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (空间群 $R\bar{3}m$) 结构. 在 2.5~4.4V 电压范围内其初始放电容量为 100 mAh/g 且随着循环次数的增加而略有上升,最高达 130 mAh/g 之后容量衰减很小. 如在 2.5~4.6V 作充放电循环,容量的升高更加明显,首次放电仅为 122 mAh/g



g 至第 19 次循环时达到最大值 234 mAh/g 出现上述容量上升的原因都是由于材料中 $\text{Mn}(\text{IV})$ 向 $\text{Mn}(\text{III})$ 的转变所致,但在不同电压范围内导致该转变的起因并不相同. 在 2.5~4.4 V 之间,充放电循环出现的容量上升可能是由于过量的锂插入材料晶格的空位引起的. 而在 2.5~4.6 V 充放电容量上升的现象则是主要是由于 $\text{Li}[\text{Li}_{0.167}\text{Mn}_{0.583}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$ 的分步激活而产生的.

参考文献 (References):

- [1] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ [J]. Chem Lett 2001, 30(8): 744-745.
- [2] Lu Z, MacNeil D D, Dahn J R. Layered cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ for lithium-ion batteries [J]. Electrochem Solid-State Lett 2001, 4(11): A191-A194.
- [3] Liu J J, Qiu W H, Yu L Y, et al. Synthesis and elec-

- trochemical characterization of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode materials by low-temperature solid-state reaction [J]. J Alloys Compd 2007, 449: 326-330.
- [4] Shaju K M, Rao G V S, 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.
- [5] Lu Z, Dahn J R. structure and electrochemistry of layered $\text{Li}[\text{Co}_x\text{Li}_{(1-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ [J]. J Electrochem Soc 2002, 149(11): A1454-A1459.
- [6] Lu Z, Dahn J R. Understanding the anomalous capacity of $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ cells using in situ X-ray diffraction and electrochemical studies [J]. J Electrochem Soc 2002, 149(7): A815-A822.
- [7] Kim J H, Sun Y K. Electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-3x)/2}\text{Mn}_{(1+x)/2}]\text{O}_2$ cathode materials synthesized by a sol-gel method [J]. J Power Sources 2003, (119-121): 166-170.

Synthesis and Electrochemical Characteristics of $\text{Li}[\text{Li}_{0.167}\text{Mn}_{0.583}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$ Cathode Material

YU Ling-yan^{1,2}, QIU Wei-hua^{1*}, LIAN Fang¹, HUANG Jia-yuan¹,
KANG Xiao-li¹, LIU Wei¹

- (1. Beijing Key Lab of New Energy Materials and Technologies, School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research, Luoyang 471039, Henan, China)

Abstract: The cathode material of $\text{Li}[\text{Li}_{0.167}\text{Mn}_{0.583}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$ was synthesized by low heat solid state reaction. The results of XRD and FESEM indicated that the powders of the material were well crystallized with the uniform diameters ranging from 60 nm to 100 nm and could be indexed as $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure ($R\bar{3}m$ space). Galvanostatic charge-discharge tests showed that the electrode delivered the capacity of about 120 mAh/g with good cyclability when cycled in 2.5~4.4V at 0.5C. When the cut-off potential was set up to 4.6V, the cathode delivered much larger capacities with the maximum of 234 mAh/g. It was observed that the discharge capacity gradually increased with the increment of the cycle number. The transformation between $\text{Mn}(\text{IV})$ and $\text{Mn}(\text{III})$ could be responsible for the increasing capacity. However, the causes for this transformation in different potentials varied.

Key words: lithium batteries; cathode materials; solid solution; layered structure; low heat solid state reaction