

文章编号: 1006-3471 (2006) 04-0373-005

# 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在不同电解液中的性能研究

刘静静, 仇卫华\*, 于凌燕, 赵海雷, 李 涛

(北京科技大学 材料科学与工程学院 无机非金属材料系 北京 100083)

**摘要:** 应用低热固相合成法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , 研究该材料的结构与形貌, 并比较它在商品  $\text{LiPF}_6$  盐和在实验室合成的  $\text{LiBOB}$  ( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ) 盐电解液中的电化学性能. 在  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{DEC}$  电解液中, 该材料表现出优良的电化学性能, 其于 0.5C、1C、1.5C、2C、3C 放电倍率的初始比容量依次为 167、163、163、157、147 mAh/g, 电池的循环性能也较好, 说明低热固相合成的材料的有较好的高倍率性能. 在  $\text{LiBOB}/\text{EC} + \text{DEC} + \text{DE}$  电解液中, 0.5C 倍率下比容量为 160 mAh/g, 较之  $\text{LiPF}_6$  盐电解液的相差不大, 但在高倍率下的比容量有所下降.

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料;  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ; 电解液

**中图分类号:** TM 912.9

**文献标识码:** A

近年来, 层状多元正极材料引起了广泛关注<sup>[1-2]</sup>, 其中, 层状钴镍锰复合正极材料  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  是一种极具发展前景的材料, 与  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMnO}_2$  相比, 具有成本低、放电容量大、循环性能好、热稳定性好、结构比较稳定等优点, 可以弥补  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMnO}_2$  的不足, 并且价格比  $\text{LiCoO}_2$  低廉, 已成为目前最具有发展前景的新型锂离子电池正极材料之一<sup>[3-5]</sup>.

关于锂离子电池, 电解液性能的改良也是十分关键的一项. 目前, 商品锂离子电池应用最为普遍的电解质锂盐是  $\text{LiPF}_6$ , 但  $\text{LiPF}_6$  一遇微量杂质水, 便立刻水解, 产生的 HF 会腐蚀正极材料及集流体, 从而降低电池的循环寿命. 此外热稳定性差等缺点, 从而限制了它的应用. 另一种电解质锂盐是  $\text{LiBOB}$ , 它能在纯 PC 溶剂中稳定石墨负极, 此乃其他盐所不具备的性质, 同时还拓宽了电池的使用温度范围, 有利于提高电池的高温循环寿命, 能够有效地提高电池的安全性. 同制备条件苛刻, 污染严重的  $\text{LiPF}_6$  相比,  $\text{LiBOB}$  原料易得, 制备方法简单,

符合环保要求, 在锂离子动力电池领域具有很大的应用潜力和发展前景<sup>[6-7]</sup>.

本文应用低热固相合成法合成  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , 并研究该材料在  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$  (体积比为 1:1:1) 和  $\text{LiBOB}/\text{EC} + \text{DEC} + \text{EMC}$  (体积比为 1:1:1) 电解液中的电化学性能及电极/电解液界面的状态.

## 1 实验

### 1.1 低热固相法合成 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

将  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  按摩尔比 1:1 混合, 适当滴加少量去离子水, 球磨 2 h, 将乙酸钴、乙酸镍、乙酸锰按化学计量比称量, 用混料机混合均匀后置于球磨罐中球磨 4~5 h, 取出粉红色糊状物, 在 150℃ 下真空干燥 24 h, 之后研磨成细粉, 得到前驱体. 从室温开始加热前驱体, 升温速率为 5℃/min, 在 350~400℃ 时保温 4 h, 再继续升温至 700℃, 保温 15 h 按 5℃/min 降至室温, 过 240 目筛, 600℃ 回火处理 6 h.

按文献 [8] 方法合成锂盐  $\text{LiBOB}$ , 经多次提纯

后备用.在氩气手套箱中按化学计量比称取电解质锂盐 LBOB 与有机溶剂 EC + DEC + EMC (1 : 1 : 1) 配制电解液.

$\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$  电解液为商品电解液.

## 1.2 材料表征

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的 XRD 分析使用 D/max-A 型转靶 X 射线衍射仪 (日本理学), 扫描范围  $10^\circ \sim 90^\circ$  扫描电镜 (Japan, Hitachi, S-3500N) 观察该材料的微观形貌.

## 1.3 充放电测试

按正极活性物质 导电剂乙炔黑 粘结剂聚四氟乙烯 (PTFE) = 85 : 10 : 5 (by mass) 混合均匀, 加入少量异丙醇, 在红外灯下烘干后用双辊压机碾压成厚度约为  $100\ \mu\text{m}$  的薄膜, 制成二次锂离子电池正极膜. 以 Li 片作负极, 隔膜为聚丙烯微孔膜 Celgard 2400, 电解液分别为  $1\ \text{mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$  (1 : 1 : 1) 和  $0.8\ \text{mol/L LBOB}/\text{EC} + \text{DEC} + \text{EMC}$  (1 : 1 : 1), 在氩气手套箱内组装成双电极实验电池.

使用 LAND BT1-10 蓝电电池测试系统, 对实验电池作恒电流限制电压充放电测试及不同倍率放电测试. CH1660a 电化学工作站 (上海辰华) 作交流阻抗测试.

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

图 1 示出上述 700 合成的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  样品的 XRD 分析结果, 由图可见, 该材料各衍射峰峰位皆与  $R\bar{3}m$  空间群的一致, 峰型尖锐, 且没有杂质相产生, 说明结晶度良好. 其  $I_{003}/I_{004}$  比值为 1.06, 即阳离子混排程度较小<sup>[9]</sup>, 这可能是焙烧温度比较低, 不容易发生混排之故. 根据 Rietveld 精修, 得其晶胞参数为:  $a = 0.2853\ \text{nm}$ ,  $c = 1.4204\ \text{nm}$ , 比文献 [3] 的略小 ( $a = 0.2867\ \text{nm}$ ,  $c = 1.4246\ \text{nm}$ ). 此处  $c/a$  值为 4.98, 且衍射峰 (006) 和 (012)、(108) 和 (110) 发生明显分裂, 说明形成了很好的层状结构<sup>[10]</sup>.

### 2.2 材料的微观形貌

从图 2 SEM 照片可见, 该材料粒径分布比较均匀, 颗粒细小, 尺寸在  $0.1 \sim 0.5\ \mu\text{m}$  之间, 颗粒之间发生团聚, 团聚体呈不规则形状. 颗粒边缘光

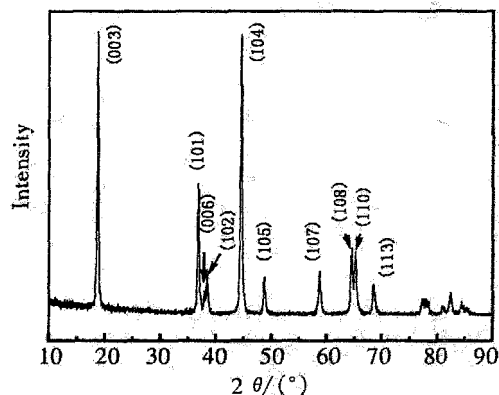


图 1 700 合成的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  样品 XRD 谱

Fig 1 X-ray diffraction pattern of the  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  synthesized at 700

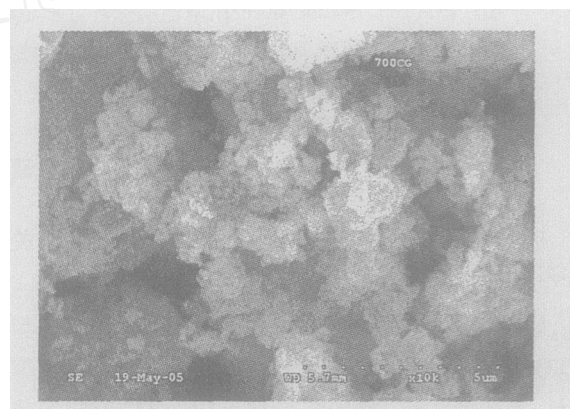


图 2 700 合成的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  样品 SEM 照片

Fig 2 SEM image of the  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  synthesized at 700

滑, 结晶状态良好.

### 2.3 电化学性能

在恒电流  $100\ \text{mA/g}$  ( $0.5C$ ), 充放电电压  $2.75 \sim 4.35\ \text{V}$  范围内分别测定上述  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  材料在两种电解液中的比容量, 结果如图 3、图 4 所示. 如图, 在 LBOB 盐的电解液里, 其首次循环比容量和充放电效率分别为  $161\ \text{mAh/g}$ ,  $84\%$ , 比  $\text{LiPF}_6$  盐电解液中  $167\ \text{mAh/g}$ ,  $89\%$  稍低, 但经 20 次循环后, 两者比容量保持率则相差不多.

图 4 显示, 在含 LBOB 盐的电解液中, 该电池的极化现象较为严重. 究其原因, 主要是该电解液的电导率相对较低, 室温下仅为  $6\ \text{mS/cm}$ , 而  $\text{LiPF}_6$  的电导率为  $10\ \text{mS/cm}$ . 但也可能是溶剂与盐的匹配还存在一些问题, 有待进一步探索. 此外, 其第 1

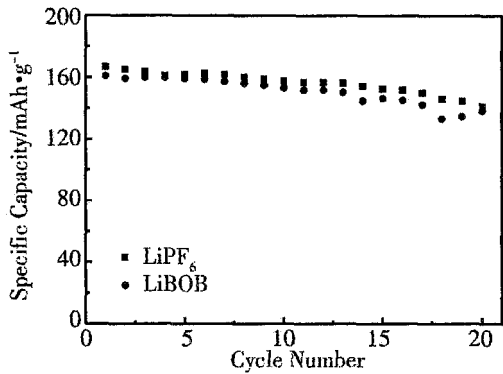


图 3  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  在两种电解液中的比容量随循环次数变化 (0.5C, 2.75~4.35V)

Fig 3 Cycling performance of the  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in two different electrolyte

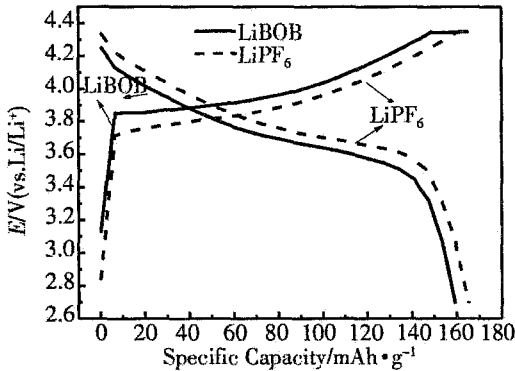


图 4  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  在两种电解液中的充放电曲线

Fig 4 Charge/discharge curves of the  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in different electrolyte

次不可逆容量增大的原因可能与电解液在正极表面形成膜的性质有关。

图 5 为  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  合成样品在两种电解液中分步增加放电倍率的测试结果。如图,在 0.5C 倍率下,该材料于  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBOB}$  电解液中的比容量分别为 167 mAh/g 和 160 mAh/g,两者相差不大,仅 7 mAh/g。增加放电倍率,差距明显增大,如 1C 时,二者差距为 18 mAh/g。2C 时,比容量各为 91 mAh/g、24 mAh/g。由此可见,对三元正极材料,其于  $\text{LiBOB}$  盐电解液中的高倍率性能较差,这除了与该电解液电导率较低,故而在大电流放电过程中会影响它的电池性能有关外,也可能由于首次充放电制度会影响电极表面膜的质量,致使材料的高倍率性能下降。

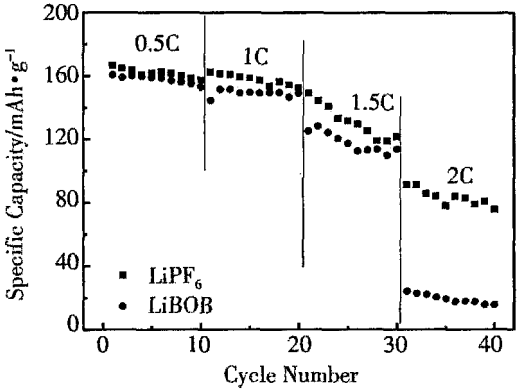


图 5 合成的  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  样品在两种电解液中的分步放电倍率比较

Fig 5 Rate capabilities of the as-synthesized  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in different electrolyte

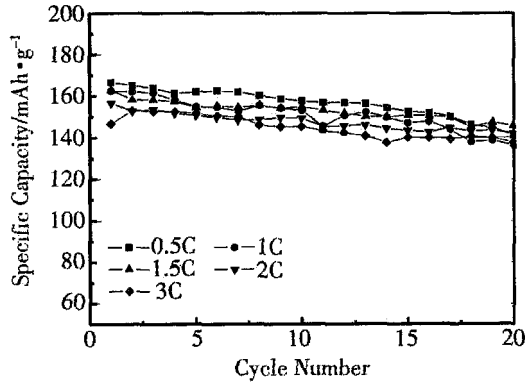


图 6  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  在  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$  电解液中不同倍率放电下的比容量变化曲线

Fig 6 Rate capability of the  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$

图 6 和图 7 分别为合成材料在两种电解液中不同倍率放电条件下的比容量测试结果。如图,在  $\text{LiPF}_6$  盐电解液中,0.5C、2C 倍率下的初始比容量为 167 mAh/g、157 mAh/g,在  $\text{LiBOB}$  盐电解液中的初始比容量分别为 160 mAh/g、155 mAh/g。二者 2C 倍率的比容量均远远高于图 5 中的,说明初始充放电倍率对电池材料界面影响不同。

2.4 交流阻抗测试

由图 8 可以看出,新组装电池的阻抗谱线 (1) 由一个半圆和一条斜线组成,而充放 3 次后的电池阻抗谱线 (2) 由两个半圆和一条斜线组成,高频部

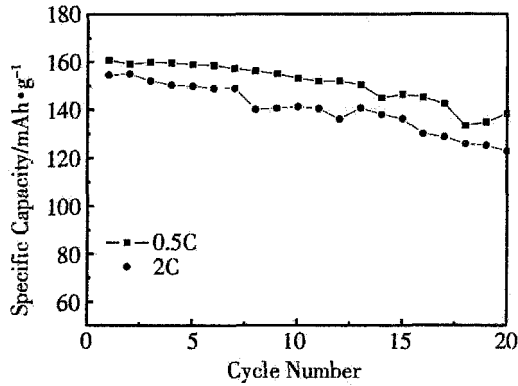


图 7  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  在  $\text{LBOB}/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  电解液中不同倍率放电下比容量变化曲线

Fig 7 The rate capability of  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in  $\text{LBOB}/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$

分半圆表征电极表面膜电阻,中频部分半圆表征反应电阻.图中, $0.8\text{mol/L}$   $\text{LBOB}/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  电解液的溶液电阻、电池的膜电阻均大于  $1\text{mol/L}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$  电解液的电阻,影响了电池的电化学性能.

表 1 列出在  $1\text{C}$  和  $2\text{C}$  放电倍率下电池的交流阻抗变化.如表,对使用  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$  电解液的电池,不同的初始放电倍率对电池界面表面膜电阻影响较小,均在  $30\ \Omega$  左右.而采用  $\text{LiBOB}/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  电解液的电池,则在  $2\text{C}$  倍率化成时界面阻抗减小了  $40\ \Omega$ ,这就是图 7 中  $2\text{C}$

表 1 不同放电倍率下  $\text{Li}/\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  电池在不同电解液中的阻抗变化

Tab 1 Impedances of the  $\text{Li}/\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  batteries at various discharging rate in different electrolyte

$\text{LiPF}_6/\text{LBOB}$	$1\text{C}$	$2\text{C}$
New cell/	120/400	350/520
1 <sup>st</sup> Charge/	35/150	30/130
1 <sup>st</sup> Discharge/	30/150	30/110
10 <sup>th</sup> Discharge/	35/170	35/110

倍率放电的比容量高于图 5  $2\text{C}$  倍率放电的原因.说明了以  $\text{LBOB}$  作为电解质盐,其首次充放电倍率非常重要.

### 3 结 论

应用低热固相合成方法制备的  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  表现出了优良的电化学性能.对以  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$  作电解液和以上述材料作正极的二次锂离子电池,其  $0.5\text{C}$ 、 $1\text{C}$ 、 $1.5\text{C}$ 、 $2\text{C}$  和  $3\text{C}$  放电倍率的初始比容量依次为  $167$ 、 $163$ 、 $163$ 、 $157$ 、 $147\text{mAh/g}$ ,电池的循环性能也较好.但如以  $\text{LBOB}/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  作电解液时,则  $0.5\text{C}$  倍率的放电比容量为  $160\text{mAh/g}$ ,在高倍率(如  $2\text{C}$ )下放电性能明显下降.电池的首次充放电制度会影响电池的界面反应,合理的化成制度是很重要的.

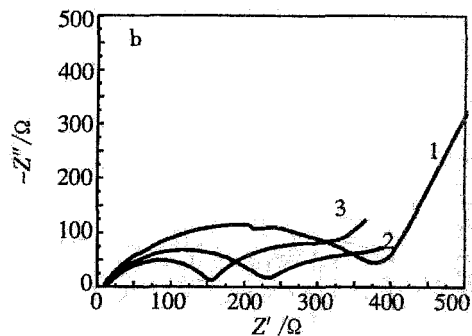
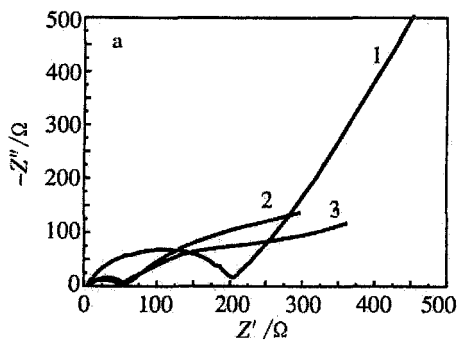


图 8  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  分别在  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$  (A) 和  $\text{LBOB}/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  (B) 电解液中以  $0.5\text{C}$  循环的交流阻抗谱

Fig 8 AC impedance spectrums of the  $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$  and  $\text{LBOB}/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  curve: 1) new cell, 2) 1<sup>st</sup> discharged cell, 3) 3<sup>rd</sup> discharged cell

## 参考文献 (References):

- [1] Xiao J (肖婕), Zhan H (詹晖), Zhou Y H (周运鸿). Synthesis and electrochemical behavior of layered-structure  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2004, 10 (3): 324 ~ 329.
- [2] Sun Y K, Kang S H, Amine K. Synthesis and electrochemical behavior of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Co}_{0.2x}\text{Mn}_{0.5-x})\text{O}_2$  ( $x=0$  and 0.025) materials prepared by solid-state reaction method [J]. *Mater Res Bull*, 2004, 39: 819 ~ 825.
- [3] Ohzuku T, Makimura Y. 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]. *Chem. Lett*, 2001, 7: 642 ~ 643.
- [4] Yabuuchi N, Ohzuku T. Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries [J]. *J. Power Sources*, 2003, 119-121: 171 ~ 174.
- [5] Liu J J (刘静静), Qiu W H (仇卫华), Zhao H L (赵海雷), et al. Research progress on layered  $\text{LiMnO}_2$ -based cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *J. Chinese Ceramic Soc. (in Chinese)*, 2005, 33 (9): 1127 ~ 1132.
- [6] Xu K, Zhang S S, Poesse B A, et al. Lithium bis(oxalate) borate stabilize graphite anode in propylene carbonate [J]. *Electrochem. Solid-state Lett*, 2002, 5 (11): A259 ~ A262.
- [7] Xu K, Zhang S S, Jow T R, et al. LiBOB as salt for lithium-ion batteries [J]. *Electrochem. Solid-State Lett*, 2002, 5 (1): A26 ~ A29.
- [8] Yu B T, Qiu W H, Li F S, et al. The electrochemical characterization of lithium Bis(oxalato) borate synthesized by a novel method [J]. *Electrochem. Solid-State Lett*, 2006, 9 (1): A1 ~ A4.
- [9] Shaju K M, Subba Rao G V, 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.
- [10] Wang Z X, Sun Y C, Chen L Q, et al. Electrochemical characterization of positive electrode material  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and compatibility with electrolyte for lithium-ion batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151 (6): A914 ~ A921.

## Electrochemical Characterization of Positive Electrode Material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in Different Electrolytes

LU Jing-jing, QU Wei-hua\*, YU Ling-yan, ZHAO Hai-lei, LI Tao

(Department of Inorganic Nonmetallic Materials, School of Materials Science and Engineering,  
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Cathode materials  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  were prepared by low-heating solid-state reaction. The micro-structure and morphology of as-synthesized materials have been investigated by using XRD and SEM. The compatibilities of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  with purchased  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$  electrolyte and prepared LiBOB/ $\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  electrolyte have also been studied. The  $\text{Li}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  batteries showed excellent electrochemical properties in the  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$  electrolyte. Reversible discharge capacities of 167, 163, 163, 157, 147 mAh/g at 0.5C, 1C, 1.5C, 2C, 3C rate between 2.7 ~ 4.35 V, with stable cycling performances have been obtained. Comparatively, the specific capacity of 160 mAh/g at 0.5C was obtained in LiBOB/ $\text{EC}+\text{DEC}+\text{DEC}$  electrolyte, which was just a little lower than that in the other electrolyte. However, the high rate capability of the materials in LiBOB/ $\text{EC}+\text{DEC}+\text{DEC}$  was not as good as that in  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$ , which needs to be improved in further studies.

**Key words:** Li-ion battery, Cathode materials,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , Electrolyte