

# 煅烧温度对锂离子正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 结构和电化学性能的影响

王丽琴, 焦丽芳, 袁华堂\*, 王永梅

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

**摘要:** 应用高温固相合成法制备  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ . XRD, SEM, 循环伏安及充放电容量测试表明, 在 800 °C 下煅烧合成的样品具有较高的嵌锂容量和良好的循环稳定性, 如在 20 mA/g 和 2.3 ~ 4.6 V 的电压范围内, 其首次放电比容量为 178.8 mAh/g, 循环 30 周后放电比容量仍能达到 150.2 mAh/g, 容量损失 16.0%.

**关键词:** 锂电池; 正极材料;  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ ; 高温固相法

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

锂钴氧化物具有优良的综合性能, 已经得到广泛的商业应用, 但钴资源的有限及其高的价格限制了锂离子电池的进一步推广<sup>[1]</sup>. 近年来, 层状  $\text{Li-Ni-Co-Mn-O}$  系列化合物, 因其具有较好的电化学性能和稳定的结构, 受到人们的广泛关注<sup>[2-6]</sup>. 在保证电化学性能的前提下, 如何降低 Co 元素含量是现阶段研究热点之一.

H. S. Shin 等已于最近报道了  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  正极材料的制备及其性能方面的研究<sup>[6]</sup>, 但关于煅烧温度对此材料的影响国内外均未见报道. 本文使用高温固相法制备该正极材料, 并研究不同煅烧温度对材料性能和结构的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ 正极材料的制备

以  $n(\text{Li}(\text{AC}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Ni}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 1.1 \times 0.475 + 0.475 + 0.050$  为原料, 混合研磨. 把样品放入 120 °C 烘箱内 48 h, 得其先驱物, 然后分别在 700 °C, 800 °C, 900 °C 下焙烧 24 h, 即成系列样品.

### 1.2 合成产物的结构表征

样品的 X 衍射分析使用 D/max A 型 X 射线衍射仪 (日本理学), 测试条件: CuK 辐射, 石墨单色器, 50 kV 管压, 150 mA 管流; S-3500 型扫描电子显微镜 (日立) 观察合成样品的表观形貌.

### 1.3 合成产物的电化学性能

以  $w(\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2 \text{ 样品}) + w(\text{乙炔黑}) + w(\text{PTFE}) = 85 : 10 : 5$  配方制成正极片, 负极用金属锂, 集流体为铜箔. 电解液为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  (PC/EC/DMC = 10 : 30 : 60, by volume). 在充满氩气的无水无氧手套箱内组装电池.

组装好的电池用 Land 电池测试系统测试电池循环寿命, 充放电电流为 0.1C (20 mA/g), 充放电电压为 2.3 ~ 4.6V; 循环伏安测试使用 CH 660B 型电化学工作站 (上海辰华).

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析 (XRD)

图 1 是不同煅烧温度下  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  样品的 XRD 谱图, 如图可知, 该样品属六方晶系,  $R\bar{3}m$  空间群, 具有  $-\text{NaFeO}_2$  层状结构. 图

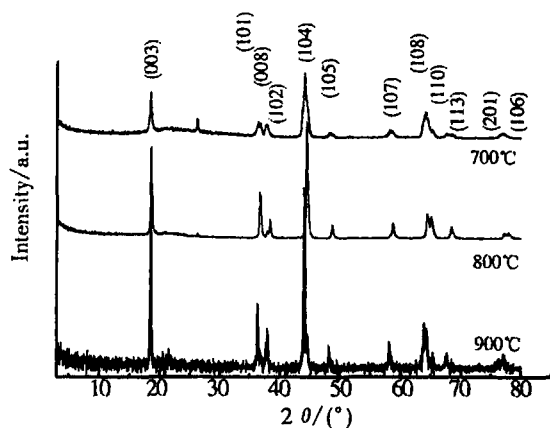


图 1 不同煅烧温度合成的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  样品的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of the  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  sample synthesized at different calcined temperatures

中,各样品均显示尖锐的衍射峰,可见其晶化程度较高.尤其是 800 下煅烧的样品没有任何杂质峰,并且 (006) 和 (102) 及 (108) 和 (110) 前后两对衍射峰明显分离,这不仅与  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiNO}_2$  的层状结构特征峰相符合<sup>[7]</sup>,而且表明该样品层状结构的规整度高且材料中阳离子的无序度低.由此可推知,800 下煅烧的样品应具有类似钴酸锂最佳的电化学活性.而对 700 和 900 下煅烧的样品,从 (006)/(102) 和 (108)/(110) 这两对特征峰分裂不明显看,可知煅烧温度过高或过低都会影响材料的结构,从而影响材料的电化学活性,以下的电化学性能测试也将证实这一结论.

## 2.2 扫描电镜 (SEM)

图 2 示出分别在不同煅烧温度下合成的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  的 SEM 照片.如图,

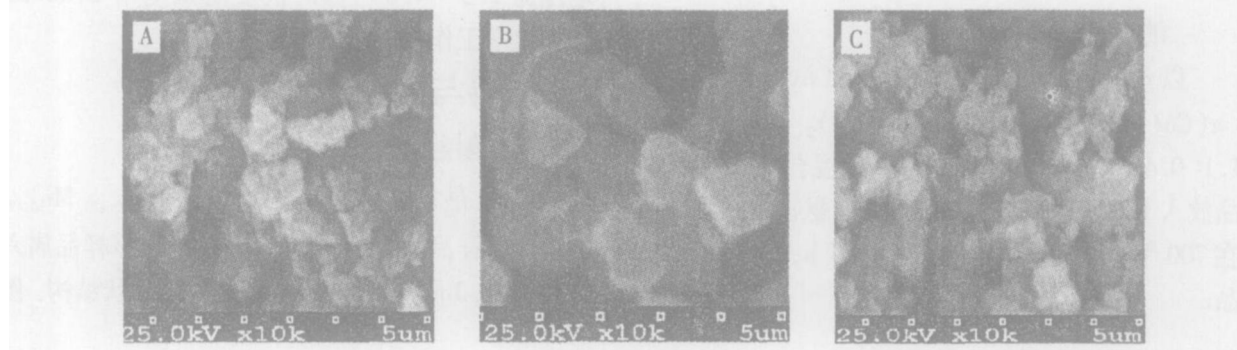


图 2 不同煅烧温度合成的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  样品 SEM 照片

Fig 2 SEM image of the  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  synthesized at different calcined temperatures (A: 700 , B: 800 , C: 900 )

800 下煅烧的材料颗粒均匀,表面光滑,分散性好.而 700 和 900 温度下煅烧的样品虽颗粒均匀,但粒径过小,并且团聚现象严重,材料的分散性不好,从而比表面积相对减少.

## 2.3 电化学特性

图 3 示出 800 下煅烧合成的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  材料的循环伏安曲线,扫速 5 mV/s.由图可见,该材料的氧化峰峰电位在 3.9 V 附近,还原峰峰电位在 3.7 V 左右,峰电位的差值为 0.2 V,而且峰型较尖锐,此说明锂离子在该材料的嵌入和脱出数量较大,容量较高,同时可逆性较好.

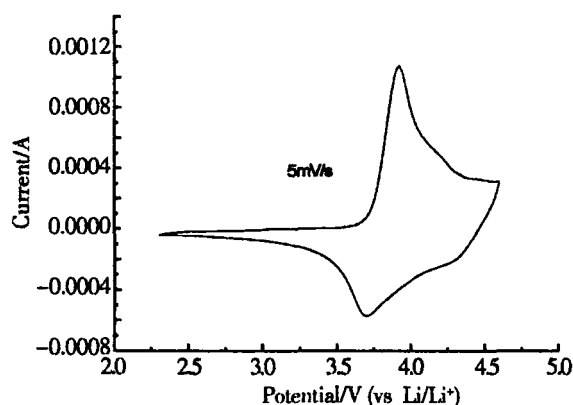


图 3 800 下煅烧合成的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  的循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of the  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  sample calcined at 800

图 4 给出,在 800 下煅烧合成的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  的样品,其首次循环充电电压平台和放电电压平台分别是 3.6~4.1 V 和 3.5~4.0

V. 尽管此二电压平台较之 700 和 900 煅烧合成的样品 (充电平台 3.75~4.0 V, 放电平台 3.6~3.9 V) 略有降低, 但其充放电平台都比后两者的长, 初始放电比容量也有很大的提高. 综上可知, 800 温度煅烧合成的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  应该具有最佳的电化学活性.

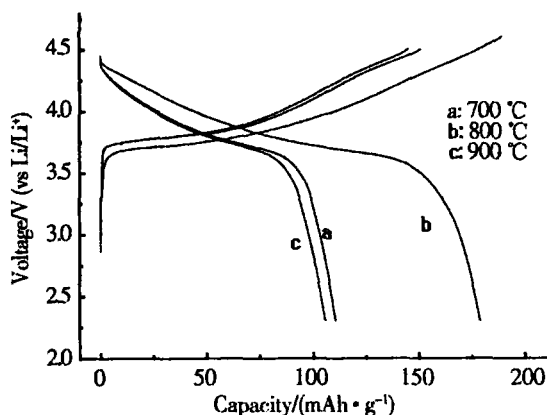


图 4 不同煅烧温度下合成的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  首次充放电曲线

Fig 4 Initial charge and discharge curves of the  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  samples synthesized at different calained temperatures

图 5 示出不同煅烧温度下  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  样品前 30 周放电容量的变化. 如图所见, 在 800 煅烧合成的样品, 其首次放电容量为 178.8 mAh/g, 循环 30 周后放电比容量仍能达到

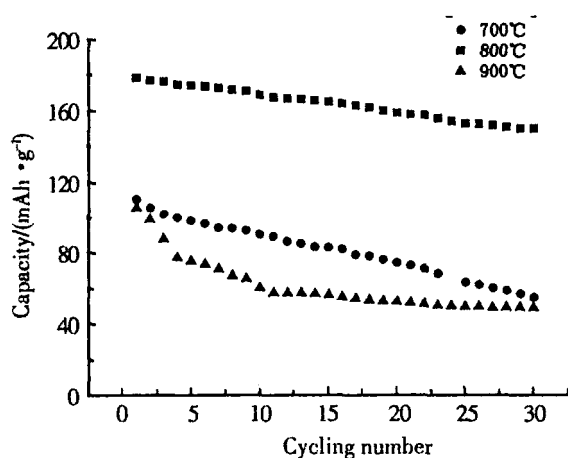


图 5 不同煅烧温度下合成的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  样品的循环容量变化

Fig 5 Cycling performances of the  $[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  samples calcined different temperatures

150.2 mAh/g, 容量损失为 16.0%, 即放电容量及循环稳定性均远远好于其它温度下煅烧的样品. 由图 4 可知, 煅烧温度对  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  的充放电特性影响确实很大, 这和锂离子在该材料嵌入和脱出的可逆性有关. 诚如上面 XRD 等测试所述, 过高或过低的煅烧温度都会引起材料结构的畸变, 不利于提高材料的电化学性能.

### 3 结 论

应用高温固相法制备的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  正极材料, 具有良好的  $-\text{NaFeO}_2$  层状结构, 其电化学性能与煅烧温度有关. 其中以煅烧温度为 800 合成的样品电化学性能最好, 具有较高的嵌锂容量和良好的循环稳定性, 首次放电比容量为 178.8 mAh/g, 循环 30 周后放电比容量仍能达到 150.2 mAh/g, 容量损失仅为 16.0%.

### 参考文献 (References):

- [1] HAN Jing-li (韩景立), LU Qing-guo (刘庆国). Investigation of a complex lithium cobalt nickel oxide as lithium ion battery cathode materials prepared by a new citrate sol-gel method [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2000, 6(4): 469.
- [2] Yao Chen, Wang G X. Synthesis and characterization of  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$  as a cathode material for secondary lithium batteries [J]. J. Power Sources, 2003, 119: 184.
- [3] Kim J M, Chung H T. Role of transition metals in layered  $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}]\text{O}_2$  under electrochemical operation [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 3573.
- [4] Tran N, Croguennec L, Jordy C. Influence of the synthesis route on the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 1539.
- [5] Cao H, Zhang Yao. Synthesis and electrochemical characteristics of layered  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode material for lithium ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 1207.
- [6] Shin H S, Park H S. Synthesis of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.475}]\text{O}_2$  cathode materials via a carbonate process [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 2577.
- [7] Cho T H, Park S M. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by carbonate co-precipitation method [J]. J. Power Sources, 2005, 142: 306.

## Calcined Temperatures Influence on Synthesis and Electrochemistry Characterization of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ for Li-ion Batteries

WANG Li-qin , JIAO Li-fang , YUAN Hua-tang\* , WANG Yong-mei  
( Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$  materials have been prepared by a solid-state pyrolysis method. Experiments of XRD, SEM, cyclic voltammetry and charge/discharge cycling were carried out. It can be learned that when calcined at 800 °C, the sample showed the highest first discharge capacity of  $178.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at a current density of 20 mA/g in the voltage range 2.3 ~ 4.6 V.

**Key words:** Li battery, Cathode material,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Co}_{0.05}]\text{O}_2$ , Solid-state pyrolysis

www.cnki.net