

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的合成及其高温容量衰减研究

刘文, 王苗, 陈继涛*, 张新祥, 周恒辉*

(北京大学先进电池材料理论与技术北京市重点实验室, 化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 采用共沉淀-高温固相烧结法合成了富镍型三元复合正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$. 恒流充放电测试表明, 材料在 3.0 ~ 4.4 V 下 0.2C 放电容量达到 $179.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但在 55 °C 下经历 100 次充放电循环后发生急剧的容量衰减. 电化学交流阻抗谱、X 射线光电子能谱和原子发射光谱等实验表明, 在高温高电压下, 电解液与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电极材料之间的副反应加剧, 导致过渡金属原子溶出, 该材料局域结构被破坏. 同时, 电极材料表面还沉积了高阻抗的 LiF/MF_x 层, 使得在电极的充放电过程中电荷转移阻抗和 Li^+ 扩散阻抗不断增加, 以致电池容量急剧衰减.

关键词: 锂离子电池正极材料; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; 高温容量衰减

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池由于能量密度高、循环寿命长、环境友好等特点, 已经逐步取代镍镉电池、镍氢电池等, 在消费电子产品市场得到广泛的应用. 但是续航里程短、快速充放电能力差以及成本较高等缺点阻碍了锂离子电池在电动汽车、混合动力汽车等大范围应用领域的发展. 复合过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, 由于具备高可逆充放电容量、较好的安全性能、较低的使用成本等优势, 有望推动锂离子电池在动力电池、储能电站等领域的进一步应用^[1-7]. 其中, 高镍含量的 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($1-x \geq 0.5$) 正极材料由于高容量与低成本更占优势, 尤其受到关注. 但在高电压的充放电条件下, 高价 Ni^{4+} 离子具有强氧化性, 容易造成电池容量的衰减^[8-9]. 以往研究中, 材料的电化学性能大多是在室温下测试的, 而有关富镍型三元复合正极材料在高温高电压下的循环稳定性报道不多^[10-16]. 锂离子电池在电动汽车等大规模高功率领域使用时, 环境温度一般在 50 °C 以上, 因此非常有必要就其高温充放电能力和循环稳定性作进一步考察.

本文采用共沉淀-高温固相烧结法合成球形富

镍三元复合材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 并以恒流充放电方法考察该材料在 55 °C 下、3.0 ~ 4.4 V 电压范围内 0.5C 充放电的循环稳定性. 使用交流阻抗谱(EIS)、X 射线光电子能谱(XPS)考察高温循环过程中电池阻抗和电极表面组分的变化, 原子发射光谱(ICP)分析该材料在高脱锂状态下电解液中 55 °C 储存实验的过渡金属溶出现象. 并探讨了富镍三元复合正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 在高温高电压充放电条件下的电池容量衰减机理.

1 实验

1.1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的合成

以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为原料, NaOH 溶液为沉淀剂, 用共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 前驱体, 经洗涤、干燥, 与相应摩尔量的 Li_2CO_3 混合. 之后, 混合样品于 750 ~ 900 °C 下煅烧 12 h, 缓慢冷却后碾磨过筛即得层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料.

1.2 材料性能表征

XRD 测试使用自动 X 射线衍射仪(日本理学

电机, D/MAX PC2200), Cu 靶 ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 0.154$ nm), RINT2000 宽角衍射, 电压 40 kV, 电流 100 mA. 晶胞参数由 Powder X 程序计算. 扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-3500N) 观察样品的颗粒形貌, 电压 20 kV, 发射电流 95 mA. 使用能谱分析仪 (EDS, Oxford INCA) 做材料的组分分布分析. X 射线光电子能谱分析使用 Kratos Axis Ultra 能谱仪, 以铝 $K_{\alpha 1}$ ($h\nu = 1486.7$ eV) 为激发源, 操作功率为 250 W, 样品室真空度 $< 1.33 \times 10^{-7}$ Pa, 结合能以 C 1 s (286.4 eV) 作标准校正.

电池极片按 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$: 乙炔黑: PTFE (聚四氟乙烯) = 80:12:8 (by mass) 比例混合均匀后压片制成, 极片直径 7 mm, 厚约 0.2 mm, 其中包含的活性物质约 5.0 mg. 将制好的电极片于 120 °C 真空干燥 24 h. 电池的装配均在氩气手套箱中进行, 以金属锂片为对电极, 聚丙烯多孔膜 (Celgard 2400) 为隔膜, 电解液为 LB315 (张家港国泰华荣, EC: EMC: DMC = 1:1:1, by volume). 电性能测试使用程控充放电测试仪 (武汉蓝电, LAND-CT2001A 型), 0.2 C 电流 (约 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 电压区间 3.0 ~ 4.4 V. 高温充放电性能测试使用高低温实验箱 (重庆四达, WD4005), 0.5 C 电流 (约 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 电压区间 3.0 ~ 4.4 V. 交流阻抗谱测试使用电化学工作站 (荷兰, Autolab PG302N), 扫描频率范围 100 kHz ~ 0.01 Hz.

用于脱锂态材料电解液高温储存实验的电极片采用电化学方法脱锂. 将电池充电到 4.4 V 以后, 在手套箱中取出电极片, 使用碳酸二甲酯 (DMC) 洗去残留的电解液. 然后将电极片浸泡在一定的电解液 (0.1 g 材料: 2.0 g 电解液) 中 55 °C 储存 14 d. 离心分离电解液, 消解定容后, 使用 ICP-AES 分析电极材料在电解液中的过渡金属溶出量.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 是正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱. 可以看出, 该合成样品具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 属六方晶系, $R3m$ 空间群, 无杂相峰出现, 其主强特征峰 (003) 出现在 $2\theta = 18.62^\circ$, 而次强特征峰 (104) 出现在 $2\theta = 44.47^\circ$ 处. 经 Power X 软件计算得到该材料的晶格参数为 $a = 0.2872 \text{ nm}$, $c =$

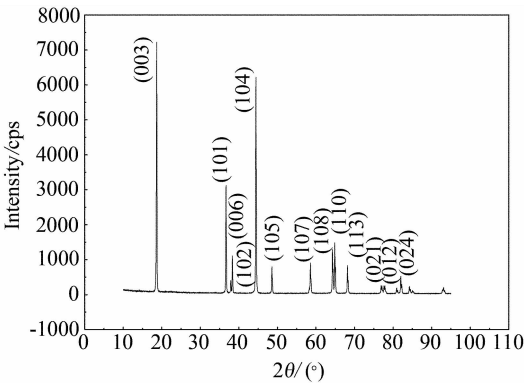


图 1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ sample

1.4240 nm. 图中, (006) 与 (102) 峰、(108) 与 (110) 峰明显分裂, 表明形成了较好的层状结构. 对具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的六方晶系, 其 (003) 峰与 (104) 峰强度之比 R 通常被用来衡量该材料晶格中阳离子混排的程度, R 值越大, 混排程度越小, 预示材料具有优良的电化学性能^[2]. 本实验 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的 R 值为 1.16, 与相关文献^[2, 11, 17] 报道数值相近, 意味该材料具有较好的层状结构.

2.2 扫描电子显微镜表征

图 2A、2B 及 2C 是样品 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的扫描电子显微镜 (SEM) 照片. 由图可见, 样品颗粒平均粒径为 7 ~ 10 μm , 分布较均匀, 结晶性好. 形貌为类球形二次颗粒, 其一次颗粒粒径在 1 ~ 2 μm 之间, 表面较光滑. 图 2D 给出相关的电子能谱分

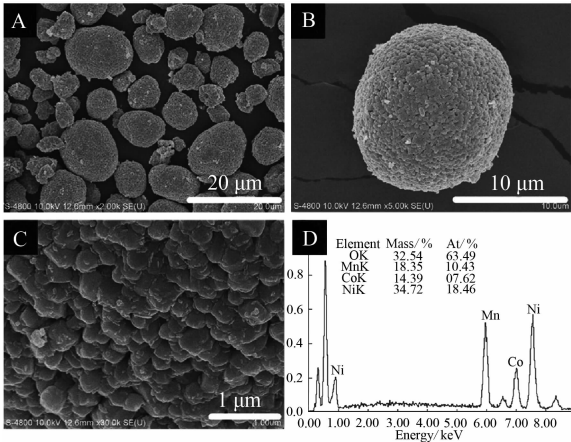


图 2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 SEM 照片 (A, B, C) 及 EDS 图谱 (D)
Fig. 2 SEM images of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (A, B, C) and EDS spectrum (D)

析,得出各元素组成比例接近材料的化学配比。

2.3 电化学性能

将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品制成极片,组装扣式电池,测试了不同温度下的充放电容量. 从图 3 可以看出,随着实验温度从室温 (RT, 约为 24 °C, 下同) 升高到 55 °C, 电池的首次放电容量从 $179.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高至 $199.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 高温循环稳定性被认为是影响锂离子电池实际应用的一个重要因素,一般与电极材料的脱嵌锂结构稳定性以及电极和电解液之间的副反应相关^[18]. 高温循环下,因电极材料和电解液的副反应加剧,造成电池容量的急剧降低^[3,10,16,19]. 图 4 给出上述实验电池在室温和 55 °C 下以 0.5C 倍率 3.0~4.4 V 区间充放电,经 100 次循环的容量衰减曲线 (插图是对应的容量保持率). 可以看出,室温充放电时,放电容量

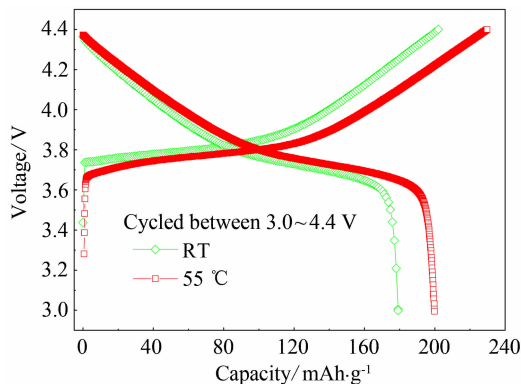


图 3 $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电池在不同温度下的首次充放电曲线

Fig. 3 First charge-discharge curves of the $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ battery tested at different temperatures

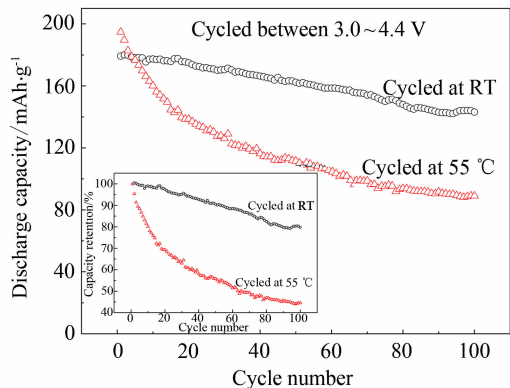


图 4 $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电池在不同温度下循环曲线

Fig. 4 Cycle performances of the $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ battery tested at different temperatures

保持率较高,经 100 次充放电循环后,放电容量仍保持初始放电容量的 79.8%. 而在 55 °C 下,100 次充放电循环后容量保持率只有 44.5%. 此结果表明,富镍型三元复合正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 在高电压区间充放电循环容量衰减较快,而提高测试温度 (如 55 °C) 必将加剧这一过程,使电池容量迅速衰减. 鉴于各种动力电池实际使用的温度均高于 55 °C,对此,欲将富镍型的三元复合正极材料应用于锂离子动力电池,还需要深入研究提高该材料的高温高充放电深度循环稳定性.

2.4 交流阻抗谱分析

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 作正极材料组装的扣式电池在室温和 55 °C 下循环 10、20、50 和 100 次后,再分别做交流阻抗 (EIS) 测试,每次测试前均将电池充电到 4.4 V,平衡 10 h,结果如图 5 所示. 使用 Zview 2.0 软件拟合阻抗图谱,相关的拟合参数列于表 1. 参照文献^[20-22], R_s 代表欧姆阻抗,对应于电池的溶液电阻; R_f 和 $CPE1$ 代表电极表面固体电解质膜 (SEI 膜) 阻抗和恒相角元件,对应 Nyquist 图中高频部分半圆; R_{ct} 和 $CPE2$ 代表电荷转移阻抗和对应的恒相角元件,其大小反映了电化学过程中电荷转移的难易程度,与 Nyquist 图中中频部分半圆对应. W_o 阻抗代表 Li^+ 在电极中的扩散阻抗,对应于 Nyquist 图中低频部分 45° 直线.

据表 1,反映电极过程电荷转移阻抗的 R_{ct} 随着循环次数的增加而明显增加. 当电池在室温下充放电时,电荷转移阻抗 R_{ct} 从第 10 次的 35.91 Ω 增加到第 100 次的 183.34 Ω . 在 55 °C 下,电池经 100 次循环后,其 R_{ct} 增至 694.73 Ω ,同时锂离子在固体电极中的扩散阻抗 W_o 也增加到 1040.00 Ω . 可以看出, R_{ct} 和 W_o 的大幅度增加是造成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料高温深度循环充放电容量急剧衰减的主要原因.

2.5 X 射线光电子能谱分析

图 6 和图 7 分别给出未经循环的和在高温条件下经过循环后的电极表面 X 射线光电子能谱 (XPS) 的 O 1s 和 F 1s 谱峰. 根据相关报道^[18], O 1s 峰是由两部分组成. 其中,531~534 eV 的峰被认为是电极表面 SEI 膜组分产生的,如 Li_2CO_3 和 LiOH (中心峰位 ~531.6 eV),聚醚和烷基锂盐 ROCO_2Li (中心峰位 ~533 eV);而在 529~530 eV 出现的肩峰,被认为是金属氧化物晶格氧的能谱

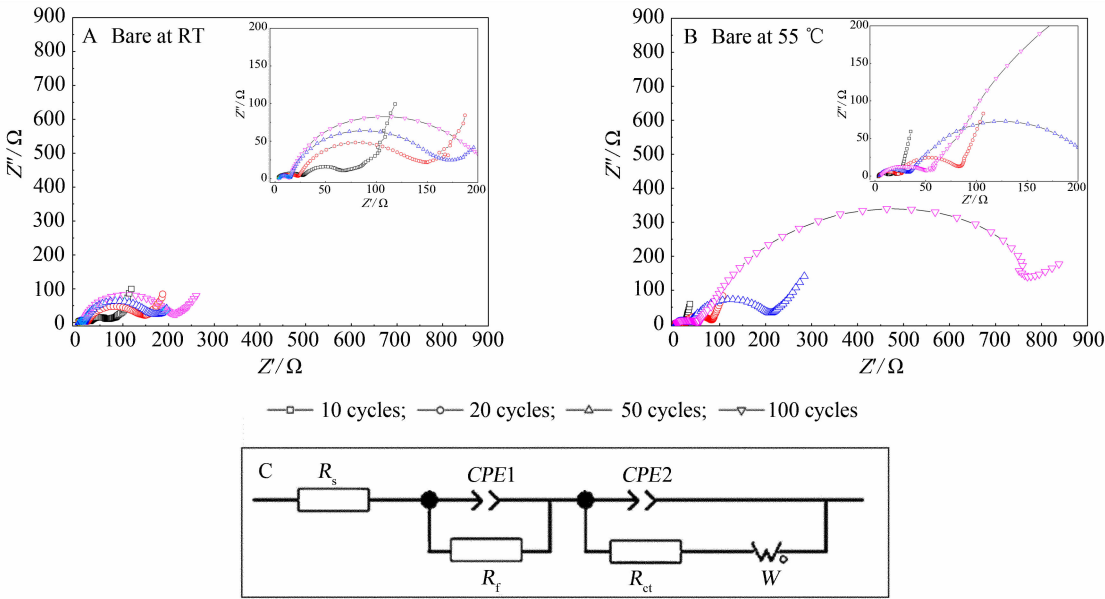


图 5 $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电池在室温 (A) 和 55 °C 下 (B) 经不同周次循环后的交流阻抗图谱及等效电路 (C)

Fig. 5 Nyquist Plots of the $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ battery cycled at room temperature (RT) (A) and at 55 °C (B) and with an equivalent circuit (C)

R_s : solution resistance; R_f : surface film resistance; R_{ct} : charge transfer resistance; W_o : Warburg impedance

表 1 $\text{Li}/\text{LiNa}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电池交流阻抗谱等效电路元件拟合参数

Tab. 1 Simulated parameters of $\text{Li}/\text{LiNa}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ using the equivalent circuit in Fig. 5C

Cycle number	$\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cycled at RT				$\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cycled at 55 °C			
	R_s/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω	W_o/Ω	R_s/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω	W_o/Ω
10th	2.17	25.75	35.91	81.92	3.68	9.92	7.65	21.05
20th	2.72	21.87	108.12	130.81	4.11	18.93	52.51	29.80
50th	3.53	11.31	147.92	155.22	4.15	29.98	144.32	127.51
100th	3.29	11.50	183.34	198.35	5.02	47.46	694.74	1040.00

峰. 如图 6 所示,对未经循环的电极 (图 6A),其 O 1s 峰显然可以分解为 531.28 eV 的主峰和 528.91 eV 的肩峰. 主峰对应于电极表面的 Li_2CO_3 组分,应是该材料表面和大气环境中的水分和 CO_2 反应形成的产物. 肩峰对应于材料晶格氧的能谱峰. 经过多次循环后的电极 (图 6B),其 O 1s 的 531 ~ 534 eV 主峰成分有了进一步的增加. 从表 2 也可看出相关谱峰的面积增加,意味着在循环过程中 SEI 膜组分的不断增加. 不言而喻,电解液的不断分解和 SEI 膜的增加必使锂离子的脱出嵌入变得更加困难,造成电池容量的衰减. 图 7 显示,未经循环的电极只在 689.16 eV 处出现一个 F 1s 谱峰,对应于粘接剂 PVDF 产生的电子能谱 (图 7A). 经循环后,又出

现了 685.04 eV 的能谱峰,即 LiF 或金属氟化物的 F 1s 能谱峰 (图 7B). 事实上,在电解液中总是存在着痕量的 HF,强腐蚀性的 HF 和电极表面发生副反应,产生电导率很低的 LiF 和金属氟化物附着在电极表面^[23-24],增加了电极反应过程中的电荷转移阻抗.

2.6 电解液中 55 °C 储存实验

把未充电的电极片和充电至 4.4 V 的电极片分别浸泡在电解液中,于手套箱内高温 55 °C 保持 14 d,然后使用 ICP-AES 测量电解液中溶出的金属离子含量,结果如图 8 所示. 可以看出,该材料充电到 4.4 V 后,电解液中 Ni、Co、Mn 的溶出量从未充电的 1.5×10^{-6} 、 1.2×10^{-6} 、 $2.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 分别增加到 3.1×10^{-3} 、 1.3×10^{-3} 和 1.8×10^{-3}

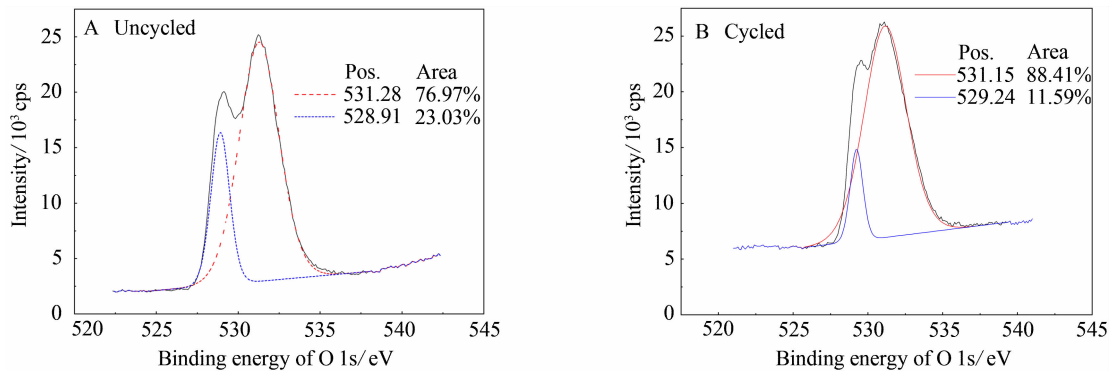


图 6 未经循环(A)和经过循环后(B)的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电极的 O 1s 电子能谱
Fig.6 XPS spectra of O 1s for the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ electrode before (A) and after (B) cycling

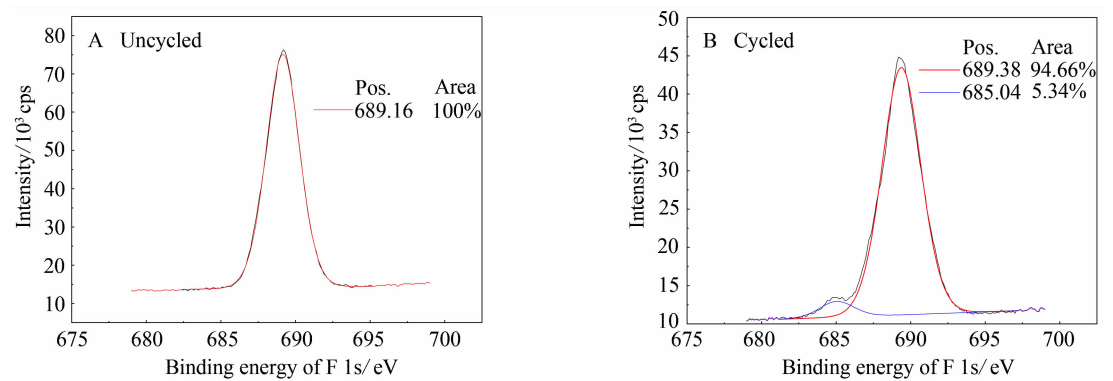


图 7 未经循环(A)和经过循环后(B)的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电极的 F 1s 电子能谱
Fig.7 XPS spectra of F 1s for the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ electrode before (A) and after (B) cycling

表 2 未经循环和经过高温循环后 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电极的 O 1s 及 F 1s 电子能谱数据

Tab.2 Binding energy and component percentage from the O 1s and F 1s spectra for the uncycled and cycled $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ electrodes

Sample	O 1s		F 1s	
	Binding energy/eV	Area/%	Binding energy/eV	Area/%
Before cycling	528.91	23.03	689.16	100
	531.28	76.97		
After cycling	529.24	11.59	685.04	5.34
	531.15	88.41	689.38	94.66

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 此外,由于电解液中痕量水的存在, H_2O 与 LiPF_6 反应产生 HF, HF 能够腐蚀溶解高氧化态的金属离子,特别是当电池在高电压区间高温充放电循环时^[17,25]. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 中的过渡金属在电解液中的溶解造成了电极材料表面结构的破坏,使得材料局部结构坍塌,同时电极表面也会沉积高阻抗的金属氟化物等,造成其脱嵌锂过程电化学反应阻抗和 Li^+ 扩散阻抗大幅度增加,致使

电池高温深度充放电循环的可逆容量急剧衰减.

3 结 论

采用共沉淀-固相烧结法合成的富镍型三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 在 3.0 ~ 4.4 V 区间内充放电可逆容量达到 $179.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但于 55 ℃ 下, 其深度充放电循环时容量却急剧衰减. 高温条件下, 由于高脱锂态的 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和电解液发生的副反应加剧, 导致过渡金属 Ni、Co 及

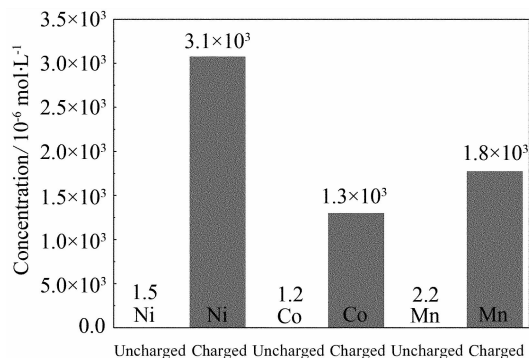


图8 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 在 55 °C 下电解液中储存 14 d 的过渡金属溶出量

Fig. 8 The dissolution amount of transition metals from the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ after being stored in the electrolytes for 14 d at 55 °C

Mn 在电解液中溶出,造成正极材料局部结构破坏,同时电极表面沉积了高阻抗的 LiF 及其它金属氟化物等,使得电化学反应阻抗和固体电极中 Li^+ 离子扩散阻抗大幅度增加,造成电池容量的迅速衰减。本研究结果对于认识富镍型正极材料的高温容量衰减机理,探索三元复合正极材料修饰改性具有重要意义。

参考文献 (References):

- [1] Dahn J R, Von Sacken U, Michal C A. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1 \pm y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure [J]. *Solid State Ionics*, 1990, 44(1/2): 87-97.
- [2] Liu Z, Yu A, Lee J Y. Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82: 416-419.
- [3] Andersson A M, Edström K. Chemical composition and morphology of the elevated temperature SEI on graphite [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(10): A1100-A1109.
- [4] Liu H. A comparative study of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials modified by lattice-doping and surface-coating [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 166(3/4): 317-325.
- [5] Chernova N A, Ma M, Xiao J, et al. Layered $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ cathodes for lithium ion batteries; understanding local structure via magnetic properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(19): 4682-4693.
- [6] Ni J, Zhou H, Chen J, et al. Improved electrochemical performance of layered $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ via Li_2ZrO_3 coating [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(7): 3075-

3083.

- [7] Huang Y, Chen J, Cheng F, et al. A modified Al_2O_3 coating process to enhance the electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ and its comparison with traditional Al_2O_3 coating process [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(24): 8267-8274.
- [8] Abraham D P, Twisten R D, Balasubramanian M, et al. Surface changes on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ particles during testing of high-power lithium-ion cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(8): 620-625.
- [9] Kobayashi H, Shikano M, Koike S, et al. Investigation of positive electrodes after cycle testing of high-power Li-ion battery cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 380-386.
- [10] Sun Y, Myung S, Yoon C S, et al. Improvement of high voltage cycling performances of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ at 55 °C by a $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ coating [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2009, 12(8): A163-A166.
- [11] Lee Y S, Kim S B, Lee K J, et al. Preparation and cycle performance at high temperature for $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ coated with LiFePO_4 [J]. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 2010, 14(6): 919-922.
- [12] Lee Y S, Kim W S, Kim S B, et al. Remarkable improvement in cell safety for $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ coated with LiFePO_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 492(1/2): L87-L90.
- [13] Liu D, Lu Y, Goodenough J B. Rate properties and elevated-temperature performances of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Cr}_{2x}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) as 5 V cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(11): A1269-A1273.
- [14] Park M, Lee J, Choi W, et al. On the surface modifications of high-voltage oxide cathodes for lithium-ion batteries; New insight and significant safety improvement [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(34): 7208-7213.
- [15] Lee D, Scrosati B, Sun Y. $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ lithium battery electrode with improved cycling performance at 55 °C [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(18): 7742-7746.
- [16] Sun Y, Lee B, Noh H, et al. A novel concentration-gradient $\text{Li}[\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.10}]\text{O}_2$ cathode material for high-energy lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27): 10108-10112.
- [17] Lee B R, Noh H J, Myung S T, et al. High-voltage performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.30}]\text{O}_2$ positive electrode material for rechargeable Li-ion batteries [J].

- Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(2): A180-A186.
- [18] Edstrom K, Gustafsson T, Thomas J. The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 397-403.
- [19] Chen Z Y (陈召勇), Liu X Q (刘兴泉), Gao L Z (高利珍), et al. Electrochemical capacity fading in high temperature of spinel LiMn_2O_4 and its improvement[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2001, 17(3): 325-330.
- [20] Nobili F, Croce F, Scrosati B, et al. Electronic and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathodes studied by impedance spectroscopy [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(5): 1642-1646.
- [21] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(7): 1057-1061.
- [22] Verma P, Maire P, Novák P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6332-6341.
- [23] Murakami M, Yamashige H, Arai H, et al. Direct evidence of LiF Formation at electrode/electrolyte interface by ^7Li and ^{19}F double-resonance solid-state NMR spectroscopy[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 14(9): A134-A137.
- [24] Dahéron L, Martinez H, Dedryvère R, et al. Surface properties of LiCoO_2 investigated by XPS analyses and theoretical calculations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(14): 5843-5852.
- [25] Myung S, Amine K, Sun Y. Surface modification of cathode materials from nano- to microscale for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(34): 7074-7095.

Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ for Lithium Ion Batteries and the Mechanism of Capacity Fading at High Temperature

LIU Wen, WANG Miao, CHEN Ji-tao*, ZHANG Xin-xiang, ZHOU Heng-hui*

(Beijing Key Laboratory in Theory and Technology of Advanced Materials for Batteries, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing, China, 100871)

Abstract: The Ni-rich cathode materials, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, have been synthesized by co-precipitation and high-temperature solid-phase sintering method. Constant current charge-discharge tests showed high discharge capacity of $179.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in the $3.0 \sim 4.4 \text{ V}$ at 0.2C . However, the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ experienced the dramatic capacity fading after 100 charge-discharge cycles at 55°C . Electrochemical impedance spectroscopy, X-Ray photoelectron spectroscopy, atomic emission spectroscopy have been employed to study the capacity fading mechanism of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cycled at high temperature in range of high-voltage charge and discharge conditions. It was found that at high temperature under conditions of high-voltage range, the side reactions between the electrolyte and electrode would be accelerated, leading to dissolution of transition metal atoms and resulting in the local structure damage of cathode material. Meanwhile, the byproducts could be deposited on the electrode surface as a high impedance LiF/MF_x layer, the charge-transfer resistance and Li^+ diffusion resistance were increased, resulting in a sharp capacity degradation.

Key words: cathode materials for lithium-ion batteries; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; capacity fading at high temperature