

• 研究通讯 •

具有良好高温循环性能的 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ 阴极材料的合成与性能表征

郑 曦^{a,b} 曹 林^a 朱文涛^a 邱新平^{*,a,b}

(^a 清华大学化学系有机光电子与分子工程实验室 北京 100084)

(^b 清华大学深圳研究生院先进电源实验室 深圳 518055)

摘要 利用高温固相法制备了具有层状结构的 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ 阴极材料, 通过 ICP-AES 测定了各金属含量, XRD 研究表明该材料在充放电过程中发生了结构变化. 进一步的电化学表征说明材料在结构转变后具有突出的高温循环性能(55 °C), 以 300 mA/g (2C) 的电流密度循环 428 周后, 仍然能够保持 80% 的初始放电容量.

关键词 高温; 阴极材料; 锂离子电池; 层状结构; 循环性能

Synthesis and Performance Characterization of $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ Cathode Material with Good High Temperature Cyclability

ZHENG, Xi^{a,b} CAO, Lin^a ZHU, Wen-Tao^a QIU, Xin-Ping^{*,a,b}

(^a Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

(^b Laboratory of Advanced Power Sources, Graduate School of Tsinghua University at Shenzhen, Shenzhen 518055)

Abstract Layered cathode material $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ was synthesized by a solid-state reaction with high temperature. ICP-AES was used to determine the exact content of every metal. The structure change was found during the charge-discharge processes via XRD. The good cyclability at 55 °C was confirmed by electrochemical characteristics. It is particular that 80% of the initial capacity was kept after 428 cycle charge and discharge under a current density of 300 mA/g (2C).

Keywords high temperature; cathode material; lithium-ion battery; layered structure; cycle performance

钴酸锂是最早实现商业化的锂离子电池阴极材料, 目前仍然是一种性能优异的阴极材料^[1], 但是钴资源的匮乏以及钴酸锂电池的高温安全性问题严重影响了其在动力电池领域的应用. 另一种材料锰酸锂虽具有成本优势, 但欠佳的高温循环性能阻碍了其作为锂离子电池的应用.

目前在新型阴极材料方面, 三元复合阴极材料^[2]和多元掺杂的 Li_2MnO_3 材料逐渐引起了人们的重视,

Mitsuharu^[3] 合成了 Fe 掺杂的 Li_2MnO_3 材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, 发现进一步的 Al, Ni 或 Co 掺杂能提高其循环性能^[4]; Hong^[5] 合成了 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.20}\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.60}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Co}_{0.20}\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$ 材料, 并发现它们和其他类似材料^[6~9]一样, 具有高的充放电平台和大的可逆容量; Jin^[10] 也合成了具有高容量和良好室温循环性能的 $\text{Li}[(\text{CoNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_x(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})_{(1-2x)}]\text{O}_2$ 层状材料. 但未做这类阴极材料高温循环性能的研究. 具有良好的高温循

* E-mail: qiuxp@mail.tsinghua.edu.cn; Fax: 010-62794234.

Received August 9, 2006; revised November 16, 2006; accepted December 19, 2006.

国家 973 计划(No. 2002CB211800)资助项目.

环性能、低成本及高放电容量的新型掺杂阴极材料的研究正逐渐成为热点.

本文利用高温固相法制备了层状结构良好的 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ 材料, 利用电化学氧化引发并研究了材料的结构变化. 研究表明, 这种结构演变后的材料显示出优良的高温循环性能.

1 实验

1.1 样品的制备

用去离子水溶解物质的量比为 2 : 1 : 4 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合物(0.35 mol/L), 在强烈的机械搅拌下, 滴加饱和 LiOH 溶液至 $\text{pH}=11$. 继续充分搅拌 30 min 后抽滤, 用去离子水洗涤沉淀至 pH 值小于 9, 烘干后得到三元金属复合氢氧化物沉淀. 将得到的氢氧化物沉淀在空气氛下于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 10 h, 得到三元复合金属氧化物.

将一定质量的三元复合金属氧化物与 2 倍质量的 LiOH 混和均匀, 空气氛下 4 h 升温到 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 并于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h, 冷却. 用去离子水洗涤得到固体物质, 洗去多余的 LiOH , 直至 pH 值小于 9. 抽滤后, 将得到的固体在氧气氛下于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 8 h, 并在氧气氛下冷却得到最终产物.

1.2 结构和性能表征

XRD 表征用日本理学 D/MAX-RB X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射) 进行, 过渡金属元素含量利用美国热电公司电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)进行检测.

将合成的阴极材料, 以聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂, 乙炔黑(CB)为导电剂, 按质量比 70 : 20 : 10 混合, 经涂膜、辊压制得正极片, 电池的组装在氩气氛的手套箱中进行, 以金属锂片作为对电极, Cellgard 2300 作为隔膜, 电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比 1 : 1). 采用深圳新威 BTS-6 测试系统进行电池充放电循环性能的测试.

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对产物结构的影响

图 1 是利用高温固相法在 600 , 750 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 分别制备的 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ 材料的 XRD 谱图. 在三个温度下, 得到的产物都具有层状的 NaFeO_2 结构, 在 20.6° , 21.6° , 30.4° , 43.6° 和 63.3° 都存在较弱的衍射峰. 类似的杂质峰也出现在 Hong^[5] 和 Jin^[10] 合成的材料中. Hong 认为这是进入了过渡金属层的锂元素与过渡金属产生 $C2/m$ 空间群而得到的衍射峰. 在层状的 NaFeO_2

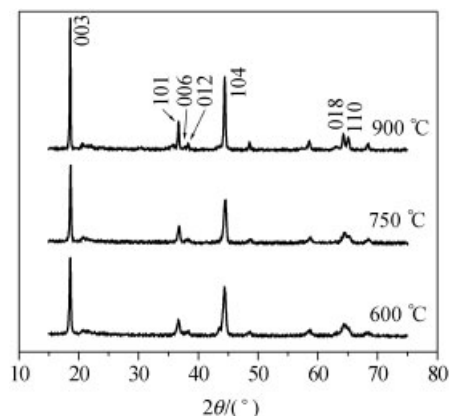


图 1 不同温度合成的 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ 样品的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ samples synthesized at different temperatures

结构中, 是否有清晰的(006, 012)以及(018, 110)双峰存在, 是衡量层状结构好坏的重要指标^[11]. 从图 1 中可以看到, 600 和 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 得到的产物具有较少的杂质峰, 但是其(006, 012)和(018, 110)的衍射峰都没有很好分开, 而 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 得到的产物, 其两组双峰都很好的分开了. 表明 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 得到的产物具有很好的层状结构.

通过 ICP-AES 对 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的样品进行了 4 种金属元素含量的分析, 结果表明 Li, Ni, Fe, Mn 的含量分别为 11.438, 2.106, 2.043, 4.472 mmol/g, Ni, Fe, Mn 的物质的量比为 1.00 : 0.97 : 2.12 (投料比为 1 : 1 : 2), 从而得出产物的确切组成为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$. 由于该类阴极材料是 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 (M 为金属) 的固熔体, 因而锂在过渡金属层中的存在是不可避免的^[3~5, 10], 并非过量 LiOH 中的 Li 导致.

2.2 充放电过程中的结构变化

图 2 是 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的样品室温下在 $3\sim 4.4\text{ V}$ 和 $3\sim 4.8\text{ V}$ 区间的充放电曲线, 电流密度为 10 mA/g . 因为过渡金属层中锂的存在, 所以样品具有较高的不可逆容量. 样品在 $3\sim 4.4\text{ V}$ 区间的可逆容量仅有 41.5 mAh/g . 在 $3\sim 4.8\text{ V}$ 区间, 首次充电过程中, 该样品在 4.5 V 出现了新的平台, 首次放电容量也因此增长到了 130.1 mAh/g . 从第二周开始, 材料的充电曲线与第一周完全不同, 表现为一个较缓的平台, 且随着循环的进行, 充电平台逐渐下移, 充电容量逐渐增加, 在第 6 次充电时达到最大值. 相比之下, 放电平台没有明显的上下移动, 但是放电容量也呈增加趋势, 并在第 5 次放电时达到最大值 148.2 mAh/g .

进一步对不同充放电状态的样品进行 XRD 分析(如图 3 所示). 从图中可以看出, 充电至 4.4 V 时(样品 B), XRD 谱图显示样品材料没有明显的结构变化, 当充电

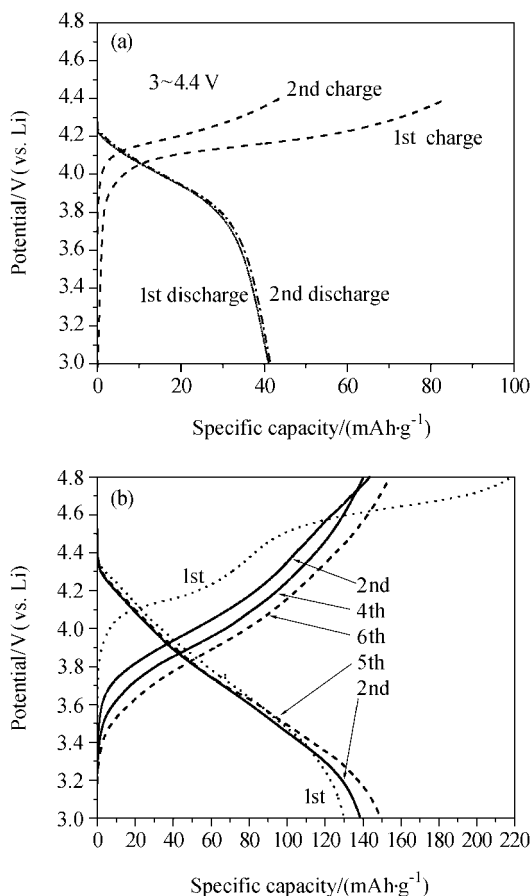


图 2 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ 的室温充放电曲线
Figure 2 The charge-discharge curves of $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ at room temperature
 (a) 3~4.4 V and (b) 3~4.8 V

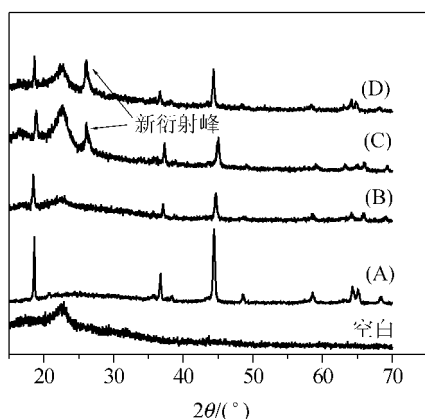


图 3 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ 在不同充放电状态的 XRD 谱图
Figure 3 XRD patterns of $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ at different charge and discharge state
 (A) uncharged, (B) charge to 4.4 V, (C) charge to 4.8 V, (D) discharge to 3.0 V after charge to 4.8 V

至 4.8 V 时(样品 C), 在 $2\theta=26^\circ$ 的位置出现了一个强的

宽峰, 这个强峰在样品材料放电至 3.0 V(样品 D)后继续存在, 这一强峰对应这不可逆的结构变化, 需要数周的循环才能达到稳定. 此外, 在充电至 4.4 V 时, 可以发现 101 和 104 峰略微向高角度方向移动, 且强度趋于一致, 这一变化趋势在充电至 4.8 V 时更加明显, 并在放电至 3.0 V 时恢复到原始位置.

更为详细的结构变化过程, 正在研究中.

2.3 室温电化学性能

图 4 是原始结构和新结构在 3~4.4 V 区间的放电容量比较(电流密度 10 mA/g), 图中黑色竖纹表示充放电区间, 三角形表示放电容量. 第 1 到第 3 周是 3~4.4 V 区间循环, 第 4 到 7 周是在 3~4.8 V 区间循环, 以完成不可逆的结构转变, 第 8 和 9 周是结构转变后材料的充放电循环. 从图中明显可以看出, 结构转变后材料在 3~4.4 V 区间具有 120 mAh/g 以上的放电容量, 比原始结构有了很大的提高.

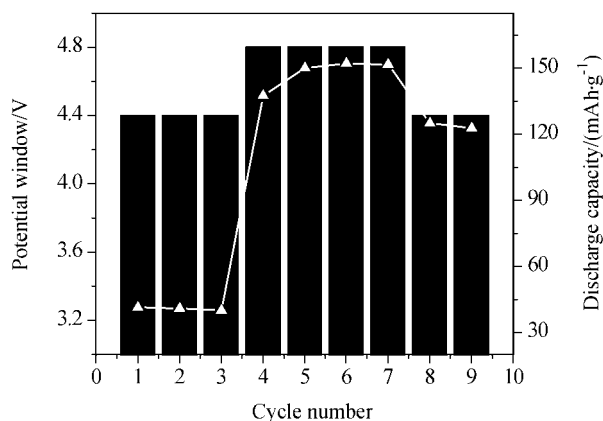


图 4 原始结构(第 1~3 周)与新结构(第 8~9 周)在 3~4.4 V 区间的放电容量对比

Figure 4 The reversible capacities of the original structure (1st to 3rd) and the new structure (8th and 9th) during 3 and 4.4 V

材料在室温下大电流循环时极化现象较为严重, 为了消除极化的影响, 在室温下 75 mA/g (0.5 C) 充放电循环时, 将充放电区间扩展到 2.5~4.9 V, 并在恒流充电至 4.9 V 后恒压充电至 10 mA/g, 循环结果如图 5 所示. 由图中可以看出, 循环 50 周后结构转变后的材料的容量几乎没有衰减, 图中容量的波动主要是由于冬季室内昼夜温差引起的.

2.4 高温(55 °C)电化学性能

结构转变后的材料的电化学性能分别在 150 (1C) 和 300 mA/g (2C) 下进行, 结果如图 6 所示. 当电流密度为 150 mA/g (1C) 时, 在 3~4.4 V 区间, 其初始放电容量为 101.1 mAh/g, 171 周循环后, 容量衰减到初始容量的 80%,

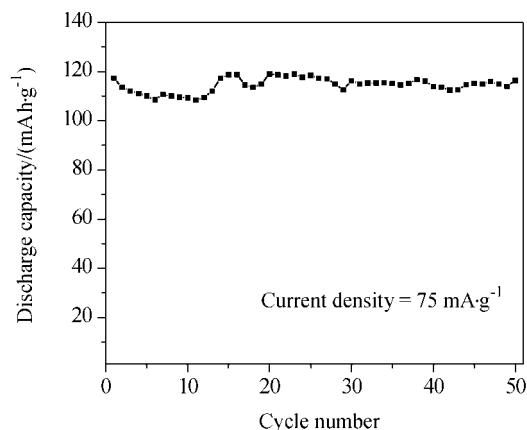


图5 室温下 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ 样品在 2.5~4.9 V 区间的循环性能

Figure 5 Cyclability performance of $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ at room temperature with the potential window of 2.5~4.9 V (current density: 75 mA/g)

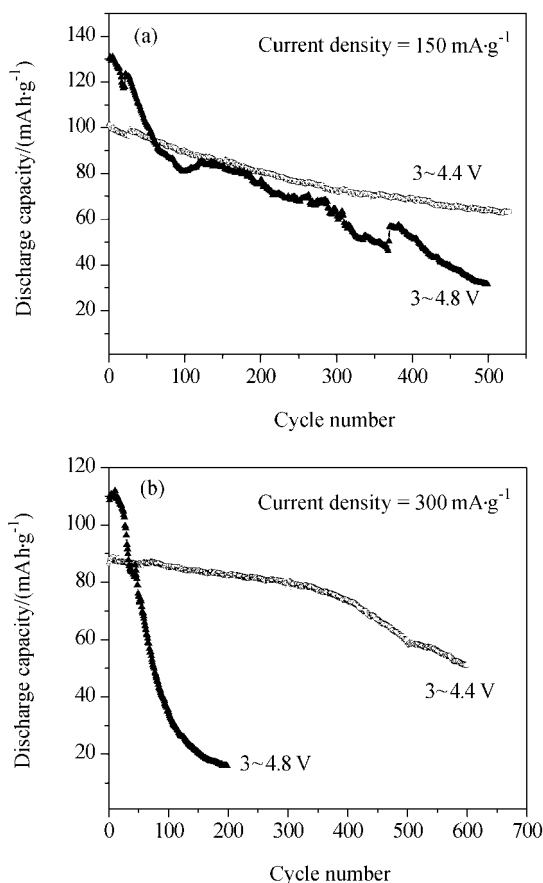


图6 55 °C下, $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ 的循环性能

Figure 6 Cyclability performance of $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ at 55 °C

(a) current density — 150 mA/g, (b) current density — 300 mA/g

500周循环结束后容量衰减到初始容量的63.7%;在3~4.8 V区间,样品的初始放电容量为130.9 mAh/g,但是衰减加快。

当电流密度为300 mA/g (2C)时,在3~4.4 V区间,其初始放电容量为86.6 mAh/g,428周循环后,容量衰减到初始容量的80%,500周循环结束后容量衰减到初始容量的59.12%;在3~4.8 V区间,虽然初始容量稍微提高,但是样品的容量衰减也大幅提高,第34周即衰减到初始容量的80%以下,第100周时仅剩34.6 mAh/g。

3 结论

通过高温固相法制备了具有层状结构的 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.21}\text{Fe}_{0.21}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_2$ 阴极材料,该材料在充电至4.5 V以上会出现不可逆的结构变化。材料经过不可逆结构变化后,具有良好的高温循环性能。该材料不含有Co等稀缺金属,成本大大降低,因而具有良好的应用前景。

References

- 1 He, Z. Q.; Yu, L. H.; Zheng, X.; Zhu, W. T.; Chen, L. Q.; Qiu, X. P. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 2185 (in Chinese). (何志奇, 于利红, 郑曦, 朱文涛, 陈立泉, 邱新平, 化学学报, **2005**, *63*, 2185.)
- 2 Zhang, S. C.; Qiu, X. P.; He, Z. Q.; Weng, D. S.; Zhu, W. T. *J. Power Sources* **2006**, *153*, 350.
- 3 Mitsuhashi, T.; Akiko, N.; Hikari, S. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 509.
- 4 Mitsuhashi, T.; Akiko, N.; Kazuaki, A. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 287.
- 5 Hong, Y. S.; Park, Y. J.; Ryn, K. S.; Chang, S. H. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1035.
- 6 Lu, Z.; MacNeil, D. D.; Dahn, J. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, 191.
- 7 Lu, Z.; Beaulieu, L. Y.; Donaberg, R. A.; Thomas, C. L.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 778.
- 8 MacNeil, D. D.; Lu, Z.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *149*, 1332.
- 9 Lu, Z.; Chen, Z.; Dahn, J. R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3214.
- 10 Jin, S. J.; Park, K. S.; Song, C. H.; Cho, M. H.; Nahm, K. S.; Hahn, Y. B.; Lee, Y. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 630.
- 11 Gummow, R. J.; Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Hull, S. *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 327.

(A0608095 DING, W. F.; DONG, H. Z.)