

层状正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的结构及电化学行为

戴长松^{*1,2} 葛昊² 王殿龙² 王福平¹

(¹ 哈尔滨工业大学材料科学与工程博士后流动站, 哈尔滨 150001)

(² 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用溶胶-凝胶方法制备了正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 。XRD、XPS 测试结果表明: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中阳离子排列有序度较高, 层状结构明显; Co、Mn 分别以+3、+4 价形式存在, Ni 以+2、+3 价形式存在, 且 Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 的含量之比约为 1:1。SEM 测试结果表明: 正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 结晶粒径较均匀。充放电测试结果表明: 与 LiCoO_2 相比, 尽管 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的放电电压平台较低, 但放电容量较高; 在恒流充电模式下, 当充电截止电压由 4.35 V 升高至 4.75 V 时, 首次放电容量由 $179 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $201 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环后, 容量保持率由 74.95% 增至 78.48%; 在先恒流再恒压的充电模式下, 电池首次放电容量为 $212 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环后, 容量保持率提高到 87.71%。循环伏安测试表明: 在 2.80~4.80 V 扫描范围内, 该正极材料发生 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 两对电化学反应。EIS 测试表明: 随着充电截止电压的增大, 该正极材料的传荷电阻变小。

关键词: 锂离子电池; 层状正极材料; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$; 电化学性能

中图分类号: O614.111; O614.81; O614.7⁺11; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0432-07

Structural Characteristics and Electrochemical Behavior of Layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ as Cathode Materials of Lithium Ion Batteries

DAI Chang-Song^{*1,2} GE Hao² WANG Dian-Long² WANG Fu-Ping¹

(¹ Research Station on Material Science and Engineering for Postdoctoral Fellows, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: Cathode materials of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ was synthesized by Sol-gel method in this study. XRD and XPS results reveal that the obtained $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ exhibits a typical layered structure composed of highly ordered Co^{3+} , Mn^{4+} , Ni^{2+} and Ni^{3+} ; and the atom ratio of Ni^{2+} to Ni^{3+} is 1:1. A morphology of homogeneously distributed and well crystallized is observed by SEM. Compared with LiCoO_2 , the resulted materials possess larger capacity and lower voltage plateau. It is also found that the initial discharge capacity and capacity retention of 50th cycle of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ increase from $179 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ to $201 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, from 74.95% to 78.48%, respectively, when the cutoff voltage is changed from 4.35 V to 4.75 V. Under the discharge-charge model of initial constant current and subsequent constant voltage, an initial discharge capacity of $212 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ can be achieved and the material keeps 87.71% of its initial capacity after 50th cycle. CV and EIS tests show that two redox couples of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ and $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ are observed in the potential range of 2.80~4.80 V, and charge transfer resistance of the cathode decreases as the charge cutoff voltage increased.

Key words: lithium ion batteries; layered cathode materials; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$; electrochemical behavior

收稿日期: 2006-10-30。收修改稿日期: 2006-12-20。

*通讯联系人。E-mail: changsd@hit.edu.cn

第一作者: 戴长松, 男, 42岁, 副教授; 研究方向: 电池材料。

0 引言

LiCoO_2 因循环性能优良,合成容易,以致商品化的锂离子电池几乎均采用 LiCoO_2 做正极材料。但 LiCoO_2 可逆容量低,价格昂贵,对环境污染大,所以促使人们研究其他正极材料^[1]。 LiNiO_2 价格便宜,可逆容量高,但其循环性能差,合成困难,这是因为 LiNiO_2 晶体在合成和循环过程中, Ni^{2+} 和 Li^+ 易产生混排,形成非化学计量化合物 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$ ^[2]。尖晶石型 LiMn_2O_4 尽管放电电压高,安全性好,但由于 Jahn-Teller 效应和锰的溶解,致使其循环性能差,并且在高温下存在严重的容量衰减问题,因此,限制了 LiMn_2O_4 进一步的研究、开发和应用^[3]。

近年来,Ohzuku^[4,5]等人率先研究一种新型的具有层状结构的三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,尽管这种三元正极材料的放电电压较低^[6],但由于具有电化学容量高、循环性能好、合成容易、成本低等优点,因此,一经提出即获得各国科学家的广泛重视,成为研究热点之一。目前,关于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的合成方法、结构表征和电化学性能已进行了较多的研究^[7-9],但有关 Ni、Co、Mn 不同比例的 Li-Ni-Co-Mn-O 三元正极材料却研究的较少;由于溶胶-凝胶(sol-gel)方法可以达到原子或分子水平混合,并且合成温度低,合成时间短,因此是非常有发展前途的制备锂离子电池正极材料的方法^[10]。本文采用 sol-gel 法合成了具有更低钴含量的三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,并表征了其结构和电化学性能。

1 实验部分

1.1 正极材料的制备和表征

将 $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 99%), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 99%), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 99%) 和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 99%) 按 1.05:0.5:0.25:0.25 的物质的量之比溶于二次蒸馏水中,并在搅拌条件下逐滴加入柠檬酸(A.R., 99.5%)溶液,待 pH 值稳定至 5.5 左右,加热溶液至 80 °C,大约 3 h 后得到凝胶,然后将凝胶置于真空干燥箱中,在 200 °C 下干燥 5 h 得到块状干凝胶,用玛瑙研钵将块状干凝胶磨成细粉状,在 400 °C 下预烧 5 h,然后在 800 °C 下加热 10 h,得到正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 。

TG-DTA 试验采用上海天平公司的 STA-400 热重分析仪。载气为 100 mL·min⁻¹ 的空气,升温速率

为 5 °C·min⁻¹,在 25~1000 °C 范围内对所得的凝胶进行测试,以确定正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的煅烧温度。采用日本日立的 S-4700 型扫描电镜(SEM)观察正极材料的表面形貌,并采用日本理学的 D/max- $\gamma\beta$ X 射线衍射仪(XRD)表征正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的结构。测试条件:Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$),电压 45 kV,电流 50 mA, $2\theta=1^\circ\sim 90^\circ$ 。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中的元素价态和含量的分析采用美国物理电子公司的 PHI-5700-ESCA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),其 X 射线光源为 Al $K\alpha$ (1486.60 eV),分析室真空度为 $1 \times 10^{-8}\ \text{Pa}$,以污染 ^{13}C 作参比进行谱图能量校正。

1.2 电池的组装和电化学性能测试

将正极活性物质 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF 1300)按 85:10:5 的质量比混合均匀,溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,搅拌 12 h 左右,将其均匀涂在约 20 μm 厚的铝箔上,并将其置于真空干燥箱中,在 120 °C 下干燥 24 h。然后再在 15 MPa 压力下碾压,用圆铰铰成直径为 15 mm 的圆片备用。正极片的典型质量为 9~10 mg,厚度约为 0.1 mm。负极为金属锂片,厚度为 0.30 mm。隔膜为美国 Celgard 生产的聚丙烯 2400 隔膜,厚度 0.02 mm。电解液为含 1 mol·L⁻¹ LiPF_6 的 EC (碳酸乙烯酯)和 DMC(碳酸二甲酯)的混合液(体积比 1:1)。在充满氩气的手套箱中组装 2025 扣式电池。

电池的充放电性能测试采用深圳新威尔公司生产的 BTS-5 V/5 mA 电池测试系统,充放电倍率为 0.1C,1C 相当于 180 mA·g⁻¹。

循环伏安测试采用 CHI-660 B 电化学工作站,其扫速为 0.3 mV·s⁻¹,扫描范围为 2.80~4.80 V。在进行电化学阻抗谱测试时,先采用电池测试系统,并以 0.1C 倍率将 2025 实验电池充电至不同的截止电压,然后利用 EG&G PARC 公司的 M 273 恒电势仪和 M 398 接口软件进行电化学阻抗谱测试,并使输入的直流起始电势与充电截止电压相同。频率范围为 0.01 Hz~10 kHz。测试结果用 EG&G PARC 公司提供的 EQUIVCRT 软件进行分析。

一般实验温度 $25 \pm 0.5\ \text{°C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 试验

图 1 为所制得的正极材料前驱体的 TG-DTA 曲线。

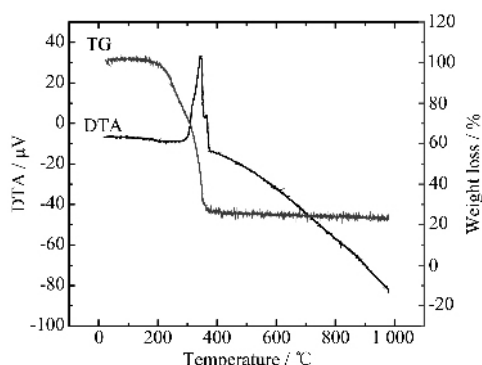


图1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 材料前驱体的 TG-DTA 曲线
Fig.1 TG-DTA curves for the thermal decomposition of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ precursor

由图1可见,在25~300℃范围内,对应于TG曲线上有大约34.6%的失重,这个阶段主要是凝胶中的水和醋酸盐结晶水蒸发以及柠檬酸脱羧基反应。在300~370℃之间,DTA曲线上出现1个尖锐峰,对应TG曲线有大约34.5%的失重。这是由于当温度达到柠檬酸的燃点,有机成分开始燃烧,放出大量的热,对应于DTA曲线出现巨大放热峰。此时反应物内局部温度应远高于370℃,所进行的反应不仅包括柠檬酸的燃烧,还包括金属离子的氧化及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的形成。而且,柠檬酸的燃烧反应还促进了金属醋酸盐的分解^[1]。经过这一阶段,TG曲线渐趋平稳,说明干凝胶中的有机聚合物和有机酸根离子基本分解完全。370℃之后,金属离子发生晶格重组,形成层状的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 晶体。

2.2 XRD 表征

图2是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的XRD图。由图2可见,材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的各个衍射峰与 LiNiO_2 的各个衍射峰(JCPDS09-0063)分布规律基本相同,说明 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 具有类似 LiNiO_2 的层状结构,属三方晶系, $R\bar{3}m$ 空间群。

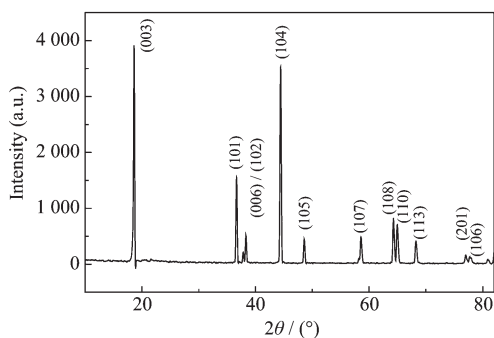


图2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的 XRD 图
Fig.2 XRD pattern of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

由图2可知,在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的XRD图中,(003)和(104)晶面对应的衍射峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 为1.08,并且(006)和(102)峰及(018)与(110)峰均明显分开,说明所制备的正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中阳离子排列有序度较高,层状结构明显^[12,13]。

图3是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的SEM照片。由图3可见, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的结晶颗粒较均匀。

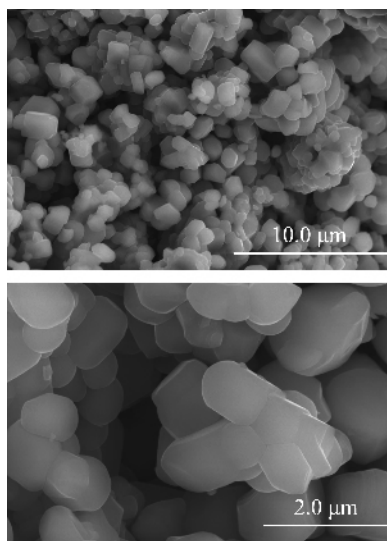


图3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的表面形貌
Fig.3 SEM images of sample $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

2.3 XPS 分析

图4是正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的XPS全谱图。表1是正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 各原子浓度。由于设备对Li元素的敏感度过低,以致测出Li元素的浓度与添加的浓度相差甚远。从Ni、Co、Mn三元素的浓度来看,在所制备材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中的比值约为2:1:1,与添加的物质的量之比相符。

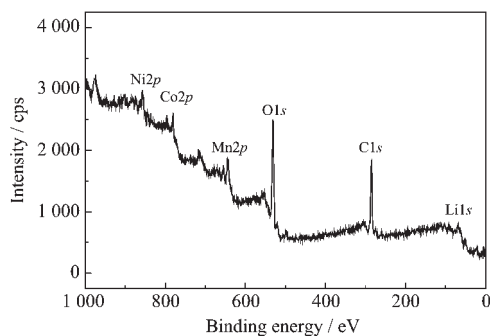


图4 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的 XPS 谱图
Fig.4 XPS spectrum of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

图5是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中Co和Mn的XPS谱图。由图5可知, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 正极材料的

表 1 材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 原子浓度

Table 1 Atomic concentration of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

Element	Sensitivity factor	Concentration / at.% (with Li)
O1s	17.428	56.52
Ni2p	96.525	12.77
Co2p	90.081	6.69
Mn2p	65.914	6.07
Li1s	0.590	17.93

$\text{Co}2p_{3/2}$ 主峰出现在 779.5 eV, 它的结合能与 LiCoO_2 中的 Co^{3+} 结合能相吻合^[14], 所以正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中 Co 以 +3 价形式存在。而 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 正极材料中的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的电子结合能为 642.80 eV, 与 Mn^{4+} 电子结合能非常接近^[15], 所以 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中 Mn 以 +4 价形式存在。在 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 中 Mn 也是以 +4 价形式存在的, 通常 Mn^{4+} 在层状结构材料中是惰性的, 但它能够稳定层状结构^[16]。

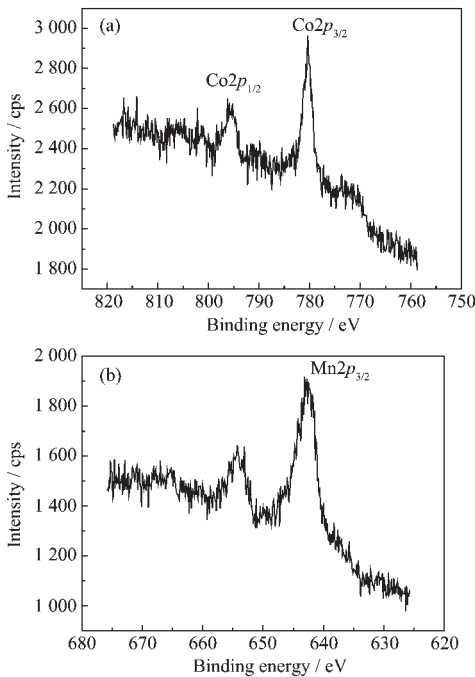


图 5 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中 Co 2p(a)和 Mn 2p(b)的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectrum of Co 2p (a) and Mn 2p (b) in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

图 6 是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中 Ni 2p 的 XPS 谱图。由图 6 可见, Ni 2p 谱图中, 主峰 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 是由峰值为 855.82, 855.50, 854.28 eV 的 3 个分峰所构成。其中 855.82 eV 是 Ni^{3+} 的特征峰, 855.50 eV 和 854.28 eV 是 Ni^{2+} 的特征峰^[15], 说明 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中 Ni 是以 +2、+3 价形式存在的。

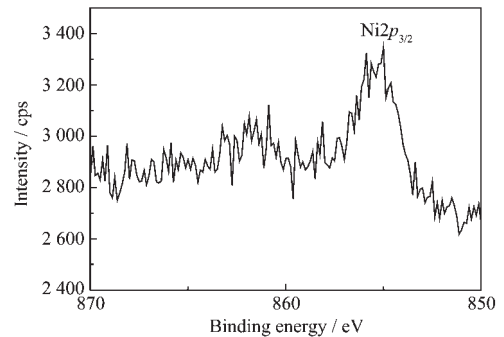


图 6 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中 Ni 2p 的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectrum of Ni 2p in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

通过测量图 7 中 3 个拟合峰的峰面积可知, 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中, Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 的物质的量之比约为 1:1。

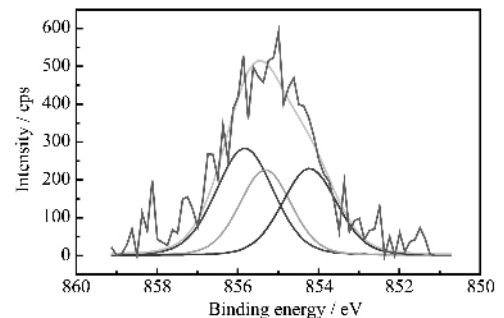


图 7 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中 Ni 2p_{3/2} 峰的拟合图

Fig.7 Fitting results of XPS spectrum of Ni 2p_{3/2} in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

在 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 中 Ni 是以 +2 价形式存在, 而在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中 Ni 是以 +2、+3 价形式存在的, 且比例约为 1:1, 说明在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中 Ni^{2+} 的浓度有所降低, 从一定程度上减小了 Ni^{2+} 与 Li^{+} 的混排, 使得正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中离子有序度得到了加强。

2.4 循环伏安测试

图 8 是用正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 组装的 2025 扣式电池的循环伏安曲线。

由图 8 可见, 在 2.80~4.80 V 的电势范围内, 存在 3.998 V/3.613 V 和 4.458 V/4.248 V 两对氧化还原峰, 分别对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化还原反应。

文献^[17]报道 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 的层状结构中 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化还原对出现在 4 V 附近, 但由图 8 却发现, 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化还原电势值正移, 这对相应的锂离子电池的安全性和循环稳定性都会有所提高。

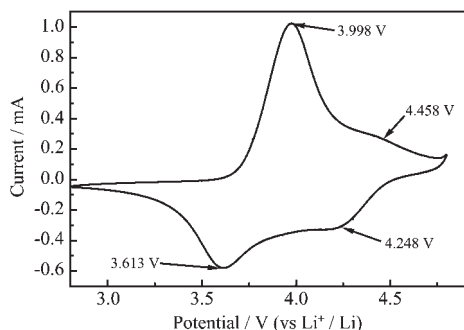
图 8 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 材料的循环伏安曲线

Fig.8 Cyclic voltammogram of the material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

2.5 充放电测试

图 9 为以 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 为正极材料组装的扣式电池的充放电曲线。由图 9 可见, LiCoO_2 采用恒流限压充电时, 电压很快上升到 3.90

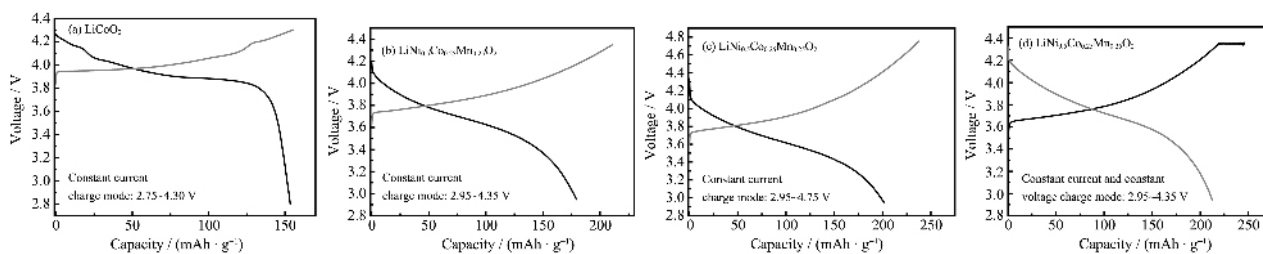
图 9 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 正极材料的充放电曲线

Fig.9 Charge/discharge curves of the material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ and LiCoO_2

图 10 是不同充电模式下正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 组装的扣式电池的循环性能。

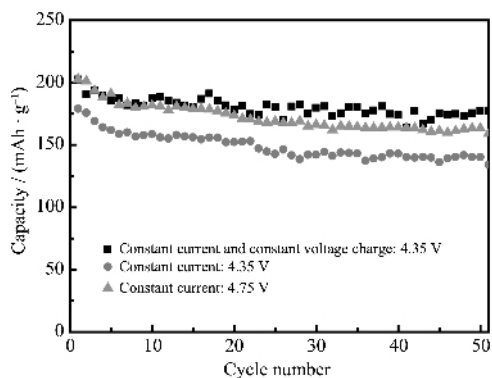
图 10 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 材料的循环性能

Fig.10 Cyclic performance curves of the material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$

由图 10 可知, 采用恒流充电方式, 不论充电截止电压为 4.35 V 还是 4.75 V, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 均具有较好的循环性能, 而采用先恒流再恒压的充电模式的电池具有更好的循环性能。50 次循环后, 3 种充电方式对应的容量保持率分别为: 74.95%,

V 以上, 然后在 3.90~4.30 V 之间平缓上升, 而 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 采用恒流限压充电时, 电压先升到 3.70 V 以上, 然后在 3.70~4.35 V 之间平缓上升。 LiCoO_2 在 3.90 V 出现放电平台, 而 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 尽管放电比容量较高, 但放电平台却明显低于 LiCoO_2 , 这是因为: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 在充放电过程中存在 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 这 3 对氧化还原反应, 这些反应对应的电压不同; 而在 LiCoO_2 中只有 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 这 1 对氧化还原反应, 故 LiCoO_2 的放电平台较明显。由图 9 还可以发现, 随着充电截止电压的升高, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 首次放电容量由 4.35V 时的 $179 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 4.75V 时的 $201 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 如果采用先恒流再恒压 (0.1C 恒流充电至 4.35 V, 然后在 4.35 V 下恒压充电至电流降为 0.025C) 的充电方式, 则电池首次放电容量增至 $212 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

78.48% 和 87.71%。可见, 与 LiCoO_2 (充电截止电压为 4.2 V) 相比, 三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 具有更高的安全充电截止电压。

2.6 电化学阻抗谱测试

图 11 是在不同充电截止电压 (直流输入电势) 下, 正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 组装扣式电池的 Nyquist 谱图。

由图 11 可见, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 组装的扣式电池的 Nyquist 阻抗图谱由 2 个容抗弧和 1 条直线三部分组成。采用图 12 的等效电路, 解析上述电化学阻抗谱图, 结果见表 2。

由表 2 可知, 随着充电截止电压的升高, 溶液电阻 R_u 的变化不大, 而正极材料表面吸附膜 (SEI) 电容 C_s 随着充电截止电压的升高而明显增大, 这可能是由于正极材料表面吸附膜的真实表面积变大所致; 而 SEI 膜电阻 R_s 随着充电截止电压的升高而变小, 表明随着充电截止电压的升高, SEI 膜离子导电性提高了。常相位元件 CPE 的 n 值约为 0.60, 表明 CPE 为电容性质的元件, 又由于 CPE 的

表2 EIS 拟和获得的一些参数

Table 2 Some parameters obtained by EIS fitting

Init E / V	R_u / Ω	R_s / Ω	C_s / mF	R_{ct} / Ω	CPE		$W(Y_0) / (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^{0.5})$
					$Y_0 / (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n)$	n	
3.80	3.43	70.34	0.97	99.22	0.55×10^{-4}	0.60	35.5
4.20	3.05	68.15	1.03	68.63	0.59×10^{-4}	0.60	30.69
4.50	3.53	33.68	1.40	68.37	0.53×10^{-4}	0.60	29.44
4.75	2.69	30.01	2.10	45.81	0.52×10^{-4}	0.61	12.80

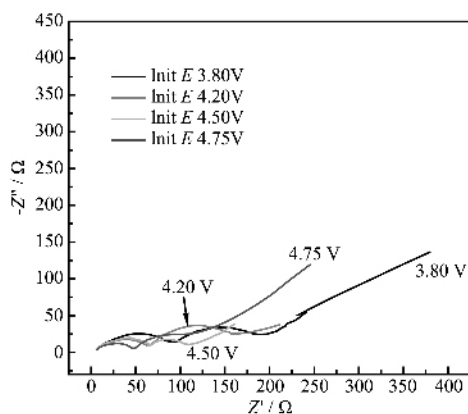
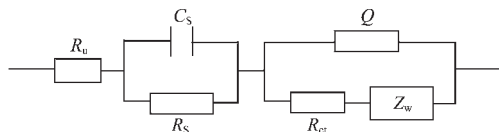
图11 不同充电截止电压(直流输入电势)下材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的 Nyquist 谱图Fig.11 Nyquist plots of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ at different charge cut off voltage

图12 电极反应的等效电路

Fig.12 Equivalent circuit of electrode reaction

另一个参数 Y_0 基本不变,表明 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 与电解液构成界面双电层比较稳定。随着充电截止电压的提高,电化学反应电阻 R_{ct} 变小,说明当充电截止电压较高时,正极界面的电化学反应更易发生,具有更好的充放电性能。

3 结论

(1) XRD、XPS 测试结果表明,材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 具有类似 LiNiO_2 的层状结构,其阳离子排列有序度较高,层状结构明显;Co、Mn 分别以+3、+4价形式存在,Ni 以+2、+3价形式存在,且 Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 的含量之比约为 1:1;SEM 测试结果表明,材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 结晶粒径较均匀。

(2) 充放电测试结果表明,与 LiCoO_2 相比,正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 尽管具有较大的放电容量,但其放电电压平台较低;将电池的充电截止电压由

4.35 V 提升到 4.75 V,正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的首次放电容量由 $179 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $201 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,50 次循环后,容量保持率由 74.95% 提高到 78.48%,说明 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 具有更高的充电截止电压;先恒流再恒压的充电方式可使电池首次放电容量提高至 $212 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,50 次循环后,容量保持率提高到 87.71%。

(3) CV 测试表明,在 2.80~4.80 V 扫描范围内, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 正极材料发生 2 对电化学反应: $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 。EIS 测试表明,随着直流输入电势的增大,正极材料的传荷电阻变小。

参考文献:

- [1] Ohzuku T, Ueta A. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**,**141**:2972~2977
- [2] Cho J P, Jung H S, Park Y C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**:15~20
- [3] Schilling O, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**,**145**:569~575
- [4] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem. Lett.*, **2001**,**30**:642~643
- [5] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J. Power Sources*, **2003**,**119**~**121**:171~174
- [6] Kima H S, Kim S I, Kim W S. *Electrochim. Acta*, **2006** <http://www.sciencedirect.com/doi:10.1016/j.electacta.2006.02.045>
- [7] Ariyoshi K, Iwakoshi Y, Nakayama N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**:A296~A303
- [8] Koyama Y, Yabuuchi N, Tanaka I, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**:A1545~A1549
- [9] Belharouak I, Sun Y K, Liu J, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **123**:247~252
- [10] Fu L J, Liu H, Li C, et al. *Prog. Mater. Sci.*, **2005**,**50**:881~928
- [11] SHAN Zhong-Qiang (单忠强), WEI Chen-Xian (位辰先), CHEN Zheng (陈政), et al. *Nankai Daxue Xuebao (Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis)*, **2006**,**39**

- (2):89~93
- [12]Reimers J N, Rossen E, Joners C D, et al. *Solid State Ionics.*, **1993**,**(61)**:335~339
- [13]Naghash A R, Lee J Y. *Electrochimica Acta*, **2001**,**(46)**:941~947
- [14]Madhavi S, Subba R G V, Chowdari B V R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**:A1279~A1286
- [15]WEI Ni-Ni(韦旒妮), LAI Qiong-Yu(赖琼钰), GAO Yuan(高媛), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(7):281~286
- [16]Li W, Reimers J N, Dahn J R. *Solid state Ionics.*, **1993**,**(67)**:123~128
- [17]Kajiyama A, Takada K, Kouguchi M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**(9):A981~A984