

湿法合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的 E -pH 图绘制及其电性能

李玲^{1,2}, 李运姣^{1,2}, 徐斌³ 卢伟胜², 苏千叶^{1,2}, 陈永祥^{1,2}, 李林¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083; 2. 中信大锰矿业有限责任公司, 南宁 530028; 3. 青海快驴高新技术有限公司, 西宁 810000)

摘要: 通过热力学计算获得了 Li-Ni-Co-Mn-H₂O 系中各物质的热力学数据, 从而绘制了 25℃ 和 200℃、离子活度为 1.00 下的 Li-Ni-Co-Mn-H₂O 系电位-pH 图。热力学分析结果表明: 温度为 25℃ 时, 在 pH 3~13 范围内, 水溶液中未出现 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 稳定区域; 随着温度升高, Li-Ni-Co-Mn-H₂O 系中各物质的稳定区域向低 pH 和低电位方向移动。在温度为 200℃, pH 为 9.7~13.0 的水溶液中出现了 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 稳定区域。这说明在一定温度下, 水溶液中合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 是可能的, 且提高温度有利于合成反应进行。进一步通过实验验证, 以 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})(\text{OH})_2$ 前驱体和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在水溶液中成功获得具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构的锂镍钴锰四元前驱体, 经过热处理后得到循环稳定性良好的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。实验结果证明, 所绘制 Li-Ni-Co-Mn-H₂O 系 E -pH 图是可靠的, 且湿法合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料具有良好的循环性能。

关键词: E -pH 图; Li-Ni-Co-Mn-H₂O 系; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: TM912 文献标识码: A

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ Cathode Material Synthesized through Construction of E -pH Diagram and Its Electrochemical Performance

LI Ling^{1,2}, LI Yun-Jiao^{1,2}, XU Bin³, LU Wei-Sheng², SU Qian-Ye^{1,2}, CHEN Yong-Xiang^{1,2}, LI Lin¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Citic Dameng Mining Industries Limited, Nanning 530028, China; 3. Qinghai Quick Donkey Hi Tech Co., Ltd., Xining 810000, China)

Abstract: The thermodynamic data of various species in Li-Ni-Co-Mn-H₂O system is obtained by thermodynamics calculation, and E -pH diagrams for Li-Ni-Co-Mn-H₂O system with activity 1.00 at 25℃ and 200℃ were constructed. From E -pH diagrams, it shows that there is no predominant region of the $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ composite oxide in pH range of 3~13 at 25℃. However, the stability region of various species expands towards the low pH and low potential zones as the temperature increases. When pH is between 9.7~13.0 at 200℃, synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ via aqueous process is thermodynamically possible, and high temperature is favorable. Experimental results showed that the composite precursor (LNCM) with $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure was successfully prepared in aqueous solution by using $(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})(\text{OH})_2$ as precursor and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ as raw material. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials were then obtained by post heat treatment and following tests exhibited excellent cycling performance. These experimental results are in consistent with the information given in E -pH diagram of the Li-Ni-Co-Mn-H₂O system, and the as-prepared $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials show excellent cycling performance.

Key words: E -pH diagram; Li-Ni-Co-Mn-H₂O system; lithium ion battery; cathode material

收稿日期: 2017-04-20; 收到修改稿日期: 2017-09-06

基金项目: 广西八桂学者计划(2011A025); 广西崇左市重大科技专项([2017]11)

Glorious Laurel Scholar Program(2011A025); The major Science & Technology ([2017]11)

作者简介: 李玲(1989-), 女, 硕士. E-mail: 928012218@qq.com

通讯作者: 李运姣, 教授. E-mail: yunjiao_li@csu.edu.cn

E -pH 图可以表示反应体系中化学或电化学反应的平衡条件和体系中各组分稳定区域等,它广泛应用于腐蚀化学、湿法冶金和电化学等领域,并可应用于材料领域指导复杂化合物的湿化学合成,如 Li_2TiO_3 ^[1]、 LiCoO_2 ^[2]等。已有报道的 $\text{Li-Me-H}_2\text{O}$ 系 E -pH 图主要局限于单一过渡金属体系,如 $\text{Li-Ni-H}_2\text{O}$ ^[3]系、 $\text{Li-Co-H}_2\text{O}$ ^[4]系、 $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$ ^[5]系和 $\text{Li-Ti-H}_2\text{O}$ ^[1,6]系等,且多局限于常温水溶液体系。对于多种过渡金属复杂体系在高温下的 E -pH 图,目前还未见有报道。

涉及多种过渡金属的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (其中 $x+y<1$, $x>0$, 且 $y>0$) 正极材料通过协同效应,综合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 三种材料的特点,具有放电比容量高、循环稳定性良好、成本低和安全性好等优点,是最具发展潜力的锂离子电池正极材料之一^[7-8]。目前,合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料的方法主要有高温固相法^[9]、共沉淀法^[10]、溶胶凝胶^[11]和流变相反应法^[12]等。合成方法会直接影响所得材料的结晶度、相纯度、颗粒形貌和颗粒粒度等物理特性,进而影响材料的电化学性能^[13-14]。许多研究者尝试新的合成方法来提高三元材料的电化学性能。Seung-Taek 等^[15]以共沉淀法所得球形 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}](\text{OH})_2$ 前驱体和 LiOH 为原料,在 170°C 高压釜内反应 4 d 后,再经过 800°C 热处理 5 h,得到 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料,其在 0.2C 、 $2.8\sim 4.3\text{V}$ 电压范围放电比容量为 157 mAh/g 。由于缺乏相应的 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系 E -pH 图作指导,人们在尝试水溶液法合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料的过程中往往具有较大的盲目性。

本工作在查询相关文献和热力学数据的基础上,通过有关热力学计算,绘制了 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系在 25°C 和 200°C 、离子活度为 1.00 下的 E -pH 图,从热力学角度分析了在水溶液中合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料的可行性。并通过验证实验,在水溶液中成功合成了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。

1 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系 E -pH 图绘制

根据 Li 、 Ni 、 Co 、 Mn 在水溶液中的行为及其相互作用原理,吉布斯自由能可表示为:

$$\Delta_f G_T^\ominus = \Delta_f G_{298.15}^\ominus - (T - 298.15) \Delta S_{298.15}^\ominus \quad (1)$$

式中 $\Delta_f G_T^\ominus$ 、 $\Delta_f G_{298.15}^\ominus$ 表示一定温度 T 和 298.15 K 下的标准吉布斯自由能变化, kJ/mol ; T —温度, K ; $\Delta S_{298.15}^\ominus$ 绝对熵值变化。通过计算得到各反应式在不同条件下的反应吉布斯自由能,反应吉布斯自由能分

别与 E 和 pH 关系如下:

$$\varphi_T = -\frac{\Delta_f G_T^\ominus}{zF} - \frac{2.303nRT}{zF} \text{pH} - \frac{2.303RT}{zF} \lg \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad (2)$$

$$\text{pH}_T = -\frac{\Delta_f G_T^\ominus}{2.303nRT} - \frac{b}{n} \lg a_B + \frac{a}{n} \lg a_A \quad (3)$$

式中 φ_T —反应在一定条件下的电极电位, V ; z —电子迁移数; F —法拉第常数; R —普适气体常数, $\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$; n —参加反应的 H^+ 数; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 a_B 、 a_A 和 a_{H^+} — H_2O 、 B 、 A 、 H^+ 的活度。

从上述公式可以看出,为了得到各反应在不同温度下电势 E 、 pH 和离子活度间的关系,需要获得体系中各物质的标准吉布斯自由能和标准熵值。 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系中各物质的标准吉布斯自由能可以通过查询热力学手册^[16]和相关文献^[3-5]获得;各物质在标准状态下的标准熵值除通过查询热力学手册^[16]和相关文献^[3-5]获得以外,还可采用各种经验公式^[1],如氧化物熵值加合法、Connick 公式^[17]和阳离子熵值与按阳离子平均价数计算所得阴离子熵值之和法等。

根据计算获得 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系中各反应在不同温度下电势 E 、 pH 和离子活度间的关系,从而绘制了 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系在 25°C 、 200°C 、离子活度为 1.00 下的 E -pH 图,如图 1 和图 2 所示。

图中垂直线阴影部分表示 LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 LiMnO_2 在 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系 E -pH 图中的共同区域,即 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 稳定区域;而斜线阴影部分表示 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 共同区域,即 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})(\text{OH})_2$ 稳定区域。图 1 是 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系在 25°C 下的 E -pH 图,从图中可以看出,左边存在一个较大的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 共同稳定区域,右中部存在一个类似长方形的 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})(\text{OH})_2$ 共

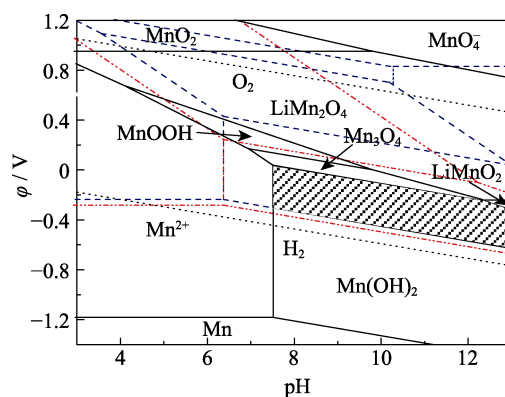


图 1 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系在 25°C 下的 E -pH 图
Fig. 1 Potential-pH diagrams of $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ system at 25°C

(--- $\text{Li-Ni-H}_2\text{O}$; - - - $\text{Li-Co-H}_2\text{O}$; — $\text{Li-Mn-H}_2\text{O}$)

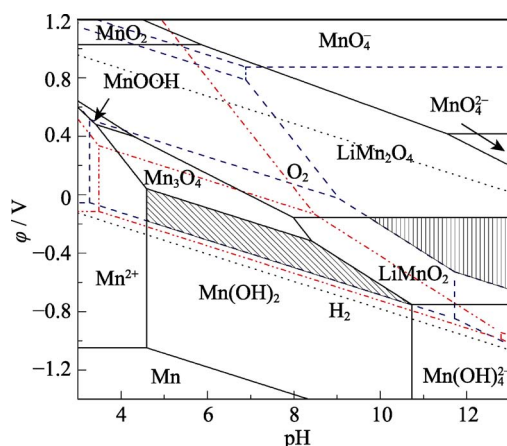


图 2 Li-Ni-Co-Mn-H₂O 系在 200℃ 下的 E -pH 图

Fig. 2 Potential-pH diagrams of Li-Ni-Co-Mn-H₂O system at 200℃

(--- Li-Ni-H₂O; ... Li-Co-H₂O; — Li-Mn-H₂O)

沉淀区域。两个共同稳定区域相交于 pH 7.5 处,表明当溶液的 pH 高于 7.5 时,金属离子 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 可水解成复合氢氧化物 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})(\text{OH})_2$ 共沉淀。在 25℃ 下, Li-Ni-Co-Mn-H₂O 系 E -pH 图右中部的边缘处,存在一小三角形的 LiMnO_2 稳定区域,它位于 LiNiO_2 和 LiCoO_2 稳定区域之外。因此,该温度下图所示的 pH 和电位范围内不存在 LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 LiMnO_2 共同稳定区域,即 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 共同稳定区域,说明该温度下难以在水溶液中合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料。

图 2 是 Li-Ni-Co-Mn-H₂O 系在 200℃ 下的 E -pH 图,从图中可以看出, E -pH 图中存在 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 稳定区域,即 200℃ 下 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 均可稳定存在与水溶液中,这说明在高温条件下通过水溶液法制备 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料在热力学上是可能的。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 稳定区域主要由 LiNiO_2 和 LiMnO_2 稳定区域决定,因为 LiCoO_2 稳定区域几乎完全包含了 LiNiO_2 和 LiMnO_2 稳定区域, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 共同稳定区域的 pH 范围大约为 9.7~13.0。从图中还可以看出随着 pH 的增加,溶液中的金属离子 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 水解成复合氢氧化物 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})(\text{OH})_2$, 在溶液中存在 Li^+ 和 pH 值进一步增加的条件可转化为嵌锂复合氧化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 。

与图 1 相比,图 2 中 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})(\text{OH})_2$ 共沉淀区往低 pH 方向移动、电势范围缩小,区域变得更加狭长。当温度由 25℃ 升高到 200℃ 时, Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 共同稳定区域与 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})(\text{OH})_2$ 共沉淀区域相交的 pH 值由 7.5 向左移动至 4.5。这说明随着温度升高,金属离子 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 可以在更低

pH 值下水解成复合氢氧化物 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})(\text{OH})_2$ 共沉淀。随着温度升高, LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 LiMnO_2 稳定区域向低 pH 和低电势方向扩大,如 LiMnO_2 稳定区域随着温度升高从一小三角形扩大为五边形; $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 稳定区域也从 25℃ 下不存在变化为稳定区间 pH 范围为 9.7~13.0。由此可推断出升高温度有利于 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 合成。

2 验证实验

将 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})(\text{OH})_2$ (电池级, 厦门钨业股份有限公司)、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (电池级, 四川天齐锂业有限公司) 和去离子水按比例加入到高压反应釜内, 密封后升温到 175℃ 或 250℃ 保温 4 h。反应完成后, 将浆料从反应釜中倒出进行液固分离, 所得滤饼烘干后即得到锂镍钴锰 (LNCM) 四元前驱体。锂镍钴锰四元前驱体经过 500℃ 低温预处理 6 h, 900℃ 高温热处理 10 h, 得到最终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。

采用日本理学 D/max-rAX 射线衍射仪 (XRD, Rigaku 公司, 日本) 分析样品的物相组成, 测试条件为铜靶 $K\alpha$ 辐射, 管电压 40 kV, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, 步宽 0.02° , 扫描范围 $10\sim 80^\circ$ 。采用日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型号的扫描电子显微镜分析材料的形貌。正极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 8:1:1 称量混合, 加入一定量的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 研磨均匀, 在铝箔上进行涂布, 置于 130℃ 真空干燥箱内烘干, 敲成 14 mm 的圆形电极片。以电极片为正极, 金属锂片为负极, 在充满高纯氩气的手套箱内组装成 CR2016 型纽扣电池, 采用武汉蓝电测试仪 (CT2001A) 对组装好的电池进行循环性能测试。

图 3 是 250℃ 下所得锂镍钴锰四元前驱体 (图 3(a)) 和热处理后所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料 (图 3(b)) 的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 锂镍钴锰四元前驱体特征峰的位置与最终产品 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料基本一致。另外, 与标准卡片对比发现, 锂镍钴锰四元前驱体特征峰的位置区别于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 特征峰 (PDF#14-0117), 而与 LiNiO_2 卡片 (PDF#09-0063) 相近。由此可以推断, $(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 通过水热反应形成了一种与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料具有相同结构的材料。将图 3(b) 图谱与 LiNiO_2 标准 PDF 卡片对比发现, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料具有典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 空间群为 $R\text{-}3m$ 。比较图 3(a) 和 (b) 发现, 锂镍钴锰四元前驱体的峰强度较弱, 表明其结晶度低, 晶体结构不完善。而经过

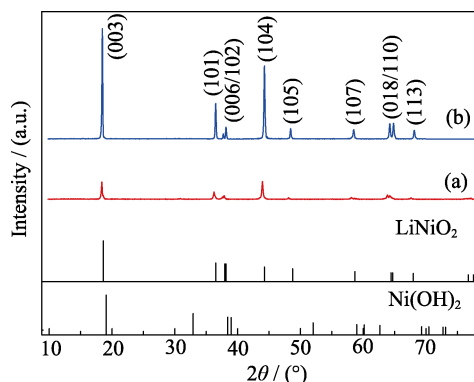


图3 锂镍钴锰四元前驱体(a)和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料(b)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the LNCM oxide precursor (a) and the final product $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (b)

热处理后, 所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的衍射峰强度明显增大、衍射峰变得更尖锐, 且(006)/(102)和(018)/(110)两组分裂峰分裂明显, 这说明所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的结晶度良好, 层状结构完善。采用 Jade 软件由 XRD 图谱中数据计算得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的晶胞参数, 其中 a 为 0.28717 nm, c 为 1.42467 nm, c/a 为 4.9611。实验结果证实, 通过水溶液法可以合成具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构的锂镍钴锰四元前驱体, 同时表明所绘制 E -pH 图是可信的。

图4是175℃和250℃下所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料首次和第50次充/放电曲线。从图中可知, 在电压范围为3.0~4.3 V下, 175℃和250℃下所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的0.1C首次充/放电比容量分别为186.0/163.4 mAh/g、207.3/169.8 mAh/g; 0.5C首次放电比容量分别为151.2 mAh/g和154.3 mAh/g。图5为175℃和250℃下所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料在0.5C下的放电循环曲线和容量保持率曲线。在0.5C、电压范围分别为3.0~4.3 V下, 175℃和250℃下所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料循环50圈后, 放电比容量分别为141.5和151.6 mAh/g, 容量保持率分别达93.6%和98.2%。

从图5可以看出, 在前15次循环过程中, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料具有较高的容量保持率; 循环15圈之后, 250℃下所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的容量保持率曲线依然较平稳且接近100%, 而175℃下所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的容量保持率曲线则逐渐下降, 容量保持率降低。这说明250℃下所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料具有更高的放电比容量和更好的循环稳定性, 与 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系优势区域图显示的结果一致, 因为温度升高, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的稳定区域扩大, 制备

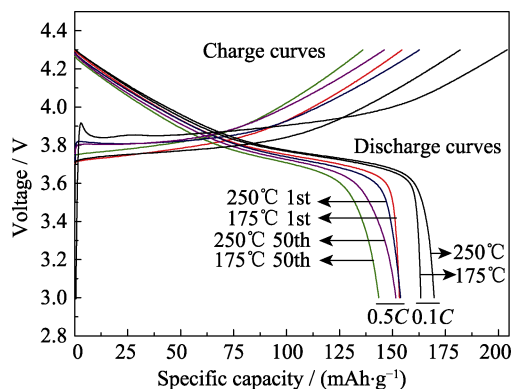


图4 175℃和250℃下所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的充/放电曲线

Fig. 4 Charge/discharge curves of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials synthesized at 175℃ and 250℃

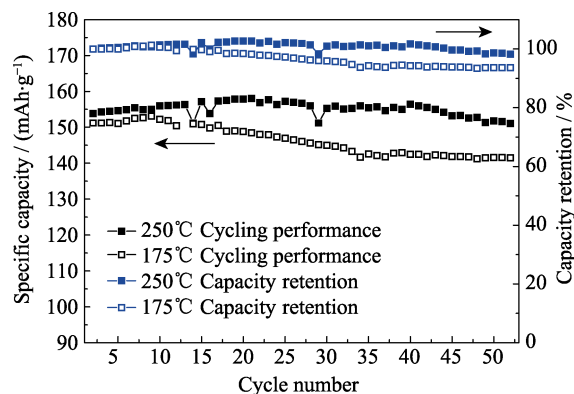


图5 175℃和250℃下所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料在0.5C下的放电循环曲线和容量保持率曲线

Fig. 5 Discharge cycling performance and capacity retention rate of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials synthesized at 175℃ and 250℃

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 时, 其稳定区域周围杂相出现的可能性降低, 有利于合成纯相结构 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料, 实验结果证实了所绘制的 E -pH 图的可靠性。

3 结论

绘制了25℃和200℃、溶液中离子活度为1.00下 $\text{Li-Ni-Co-Mn-H}_2\text{O}$ 系的 E -pH 图。热力学预测表明: 水溶液中存在 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的稳定区域; 随着温度升高, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 稳定区域向低 pH 和低电位方向扩大。因此, 在水溶液中, 控制适宜的条件合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料是可能的, 且提高温度有利于材料的合成。通过水溶液中的验证实验, 分别在175℃和250℃下合成了具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。相比之下, 250℃下得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料, 放电比容量更高、循环性能更良好验证了热力学预测的可靠性。

参考文献:

- [1] LI L, LI Y J, XU C, *et al.* Eh-pH diagrams from 333.15 K to 453.15 K for lithium titanium composite oxides and their synthesis in aqueous solution. *Hydrometallurgy*, 2014, **142**: 131–136.
- [2] PORTHAULT H, LE CRAS F, BADOIR-HADJEAN R, *et al.* One step synthesis of lamellar R-3m LiCoO₂ thin films by an electrochemical-hydrothermal method. *Electrochimica Acta*, 2011, **56(22)**: 7580–7585.
- [3] GUO C H, ZHAO Z W, HUO G S. Thermodynamics analysis on Li-Ni-H₂O system. *Chinese Journal of Power and Sources*, 2005, **29(6)**: 376–379.
- [4] WEN S M, ZHAO Z W, HUO G S. Thermodynamic analysis and potential-pH diagrams of Li-Co-H₂O system. *Chinese Journal of Power and Sources*, 2005, **29(7)**: 423–426.
- [5] ZHAO Z W, HUO G. Thermodynamic analysis on Li-Mn-H₂O system. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, **14(11)**: 1926–1933.
- [6] QIU W S, LI Y J, ZHAO Z W, *et al.* ϕ -pH diagram of Li-Ti-H₂O system at 298.15 K and synthesis of Li₄Ti₅O₁₂. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, **20(11)**: 2260–2268.
- [7] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2010, **195(4)**: 939–954.
- [8] NOH H J, YOUN S, YOON C S, *et al.* Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xCo_yMn_z]O₂ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, **233**: 121–130.
- [9] OHZUKU T, MAKIMURA Y. Layered lithium insertion material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for lithium-ion batteries. *Chem. Letters*, 2001(**7**): 642–643.
- [10] LEE M H, KANG Y J, MYUNG S T, *et al.* Synthetic optimization of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ via co-precipitation. *Electrochimica Acta*, 2004, **50(4)**: 939–948.
- [11] XIA H, WANG H, XIAO W, *et al.* Properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material synthesized by a modified Pechini method for high-power lithium-ion batteries. *J. Alloys. Compd.*, 2009, **480(2)**: 696–701.
- [12] HU X S, LIU X Q. Synthesis of cathode material LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and its electrochemical performances. *Chinese Journal of Power and Sources*, 2006, **30(3)**: 183–186.
- [13] LU H Q, ZHOU H T, SVENSSON A M, *et al.* High capacity Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ synthesized by Sol-Gel and co-precipitation methods as cathode materials for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2013, **249–250**: 105–111.
- [14] LI D C, MUTA T, ZHANG L Q, *et al.* Effect of synthesis method on the electrochemical performance of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂. *J. Power Sources*, 2004, **132(1/2)**: 150–155.
- [15] MYUNG S T, LEE M H, KOMABA S, *et al.* Hydrothermal synthesis of layered Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ as positive electrode material for lithium secondary battery. *Electrochimica Acta*, 2005, **50(24)**: 4800–4806.
- [16] SPEIGHT J. Lange's Chemistry Handbook. McGraw-Hill Professional, 2004: 1246–1259.
- [17] CONNICK R E, POWELL R E. The entropy of aqueous oxy anions. *J. Chem. Phys.* 1953, **21(12)**: 2206–2207.