

高致密球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 颗粒的合成及性能研究

陆 雷, 钟伟攀, 杨 晖

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 以氨水为络合剂, NaOH 为沉淀剂, 通过共沉淀制备了高致密、粒度均匀的球形前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$. 通过焙烧该前驱体和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合物制备出球形锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$. 采用 XRD、SEM、TEM、TGA/DSC 以及恒流充放电测试对材料的结构、形貌和电化学性能进行表征. 结果表明, 球形前驱体是由纳米级一次颗粒团聚形成, 而不是晶粒的长大, 且反应时间对前驱体的形貌、粒径分布及振实密度有显著影响. 750℃ 焙烧 16 h 后的正极材料, 保持了完好的球形形貌, 具有最佳的层状结构和电化学性能, 振实密度最大(2.98 g/cm³), 首次放电容量为 202.4 mAh/g, 倍率性能佳, 在 3C 的放电电流下容量为 174.1 mAh/g, 且循环性能优良, 在 40 次循环以后, 放电容量保持率为 92.3%.

关 键 词: 球形颗粒; 共沉淀; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; 锂离子电池

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Spherical $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Particles with a High Tap-density

LU Lei, ZHONG Wei-Pan, YANG Hui

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Spherical $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ precursors with a high tap-density and a narrow size-distribution were synthesized *via* coprecipitation using NaOH and $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ as the precipitation and complexing agents. Spherical $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ particles were then prepared by sintering the mixture of this precursor and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. The prepared materials were characterized by XRD, SEM, TEM, TGA/DSC and galvanostatically charge/discharge tests. The results indicate that secondary spherulites of the precursors are formed by aggregation of crystals but not by elongated crystals. The reaction time shows a significant effect on the morphology, size-distribution and tap-density of the precursor. The $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ powders calcined under 750℃ for 16 h exhibit a spherical morphology with the highest tap-density (2.98 g/cm³) and the largest initial discharge capacity (202.4 mAh/g). More than 92.3% of the capacity is retained after 40 cycles. In addition, the cell delivers a discharge capacity of 174.1 mAh/g at 3C rate.

Key words: spherical particle; coprecipitation; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; Li-ion batteries

随着锂离子电池应用范围的推广, 商品化的 LiCoO_2 因成本高、比容量较低、毒性大、高电压下稳定性差而难堪其任^[1]. 富镍 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$ ($x \leq$

0.2, M 为过渡或金属元素)层状正极材料因其比容量高, 成本相对低, 毒性小、循环性能较好等优点, 有可能取代 LiCoO_2 . 其中, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 可看

收稿日期: 2011-02-22; 收到修改稿日期: 2011-04-02

基金项目: 国家自然科学基金(20803035) National Natural Science Foundation of China(20803035)

作者简介: 陆 雷(1985-), 男. 硕士研究生. E-mail: andylulei@126.com

通讯作者: 杨 晖, 教授. E-mail: yanghui@njut.edu.cn

成 LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 LiMnO_2 的固溶体,兼有三者的优点^[2]。相比于 LiNiO_2 , Co 掺杂可提高材料的二维有序结构;而 Mn 的掺杂,可进一步提高该材料的热稳定性^[2]。此外,锂离子电池电极的电化学性能还强烈依赖于材料的颗粒形貌、颗粒尺寸大小以及颗粒尺寸的分布^[2-4]。近年来,制备高致密、均匀分布的球形电极材料颗粒引起了广泛的研究^[2-3]。球形颗粒具有良好的流动性、分散性和可加工性,有利于电极浆料的配制和电极片的涂覆,而且比无规则颗粒更易包覆完整、均匀的表面修饰层,为通过表面修饰进一步改善电化学性能提供了保证。此外,球形颗粒间接触面积小,无团聚和架桥现象,间隙较少,可以提高材料的振实密度,使电池在有限空间内可获得更高的容量^[2-3]。

本工作采用共沉淀-固相烧结工艺制备了高致密、粒径分布均匀的球形正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,探讨了合成工艺对球形前驱体的制备的影响,提出了球形颗粒形成机制,并研究了烧结温度对最终正极材料的结构、形貌和电化学性能的影响。

1 实验

1.1 前驱体的合成及正极材料的制备

将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比(8:1:1)配成 2.0 mol/L 的溶液,分别将金属盐溶液、氨水及 NaOH 溶液输入 3.5 L 连续搅拌反应釜中,恒温 55℃且在 N_2 气氛下进行反应,利用 pH 控制器调节 pH 值。将反应所得的沉淀充分洗涤过滤,在 80℃下真空干燥 24 h,得到前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粉末。按摩尔比 1.06:1.00 称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和前驱体,充分混合均匀,在 O_2 气流保护的管式炉中焙烧:预烧温度为 480℃,保温 6 h;然后在不同温度下焙烧 16 h,制得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉体。

1.2 材料的分析与表征

利用 JEOL JSM-5610LV 型扫描电镜观察颗粒表面形貌。利用 HITACHI S-4800 型高分辨场发射扫描电镜研究颗粒表面微观结构。利用 JEOL JEM2100 透射电镜研究颗粒内部结构。采用 X 射线衍射仪(XRD, Model X'TRAX)研究样品晶体结构,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$,扫描速度 5°/min,扫描范围 10°~80°。元素分析采用 Prodigy 型电感耦合等离子光谱仪(ICP)进行测试。采用 STA 449C/6/F 热重-差热分析仪研究样品热性能,气氛为 O_2 ,升温速率为 10 °C/min。粉末振实密度测试如下:取干燥圆柱形小量筒(最小

刻度为 0.1 mL),加入一定质量的测试粉末,轻敲击量筒底部,使粉末在量筒里的体积不再发生变化,粉末质量除以粉末体积即为振实密度(g/cm^3)。

1.3 电化学性能测试

将合成的正极材料、乙炔黑及聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 充分混合均匀,加入适量的 NMP(N-methyl pyrrolidone; N-甲基吡咯烷酮)制作浆料,混合均匀涂覆于铝箔(厚度 16 μm)上,于 100℃真空下干燥 12 h 后冲成 $\phi 13$ mm 的正极片。以金属锂片作负极,隔膜为渗透性聚丙烯薄膜 Celgard(3501),电解液是 1 mol/L 的 LiPF_6 溶于体积比为 1:1 的 EC(Ethylene carbonate; 碳酸乙二酯)和 DMC(Dimethyl carbonate; 碳酸二甲酯)混合溶液。在氩气手套箱中组装成 CR2032 纽扣电池。采用 Arbin BT2000 电池性能测试仪在不同的倍率下进行恒流充放电测试,电压范围为 3.0~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 前驱体物相分析

在沉淀过程中,由于 Mn^{2+} 易氧化成 Mn^{3+} 价(MnOOH)或 Mn^{4+} 价(MnO_2)^[5],因此反应须在惰性气氛下进行。反应时间为 16 h, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$ (NH_3/M 表示氨水与金属盐的摩尔量之比, $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$),在不同气氛下合成的前驱体的 XRD 图谱如图 1 所示。在 N_2 气氛下(图 1(a)),样品具有典型的 $\beta\text{-M}(\text{OH})_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)层状结构,晶形较好,未出现无定形锰的氧化物沉淀,三种金属离子达到均匀混合,沉淀结晶较好。衍射峰相对较宽,主要由于前驱体的晶粒较小。而在空气下(图 1(b)),在衍射角 17°左右,出现一个强的衍射峰,表明制备过程中

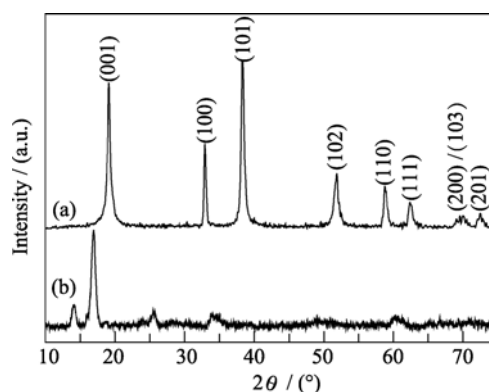


图1 在(a) N_2 ; (b) 空气气氛下获得的前驱体的 XRD 图谱(反应时间 16 h, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$)

Fig. 1 XRD patterns of the precursor prepared in (a) N_2 ; (b) air (reaction time=16 h, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$)

发生了氧化^[6]. 因此, 若制备纯的单相 $\beta\text{-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$, 必须排除反应溶液中的空气. 通过 ICP 对前驱体进行元素组成分析, 测试结果为 $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}=0.799/0.100/0.101$, 可见该共沉淀能很好控制初始元素配比. 图 2 是在 N_2 气氛下, 反应时间为 16 h, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$, 不同 pH 值条件下获得的前驱体的 XRD 图谱. 可以看出, 合成的前驱体都具有典型的 $\beta\text{-M}(\text{OH})_2$ 层状结构, 无杂质峰, 说明 pH 值对产物结构几乎无影响.

2.2 前驱体的 SEM 分析及振实密度

图 3(a~e)是在 N_2 气氛下, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$ 时, 不同反应时间下前驱体的颗粒形貌图. SEM 结果表明, 经过更长的反应时间(≥ 16 h), 颗粒逐渐由

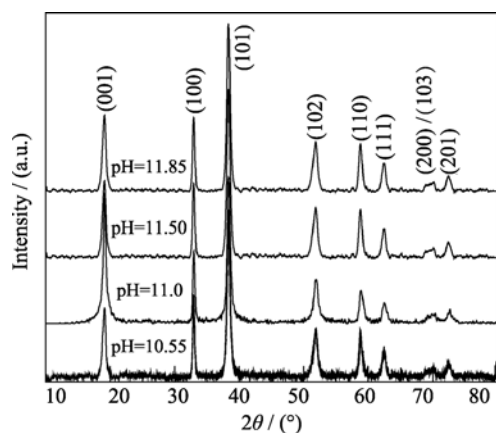


图 2 在不同 pH 值下获得的前驱体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the precursor prepared at different pH values

(N_2 atmosphere, reaction time=16 h, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$)

不规则颗粒转变为规则的球形二次颗粒, 且颗粒表面更光滑, 粒径分布更均匀. 但比较图 3(d)和(e), 颗粒的形貌和粒径没有发生显著的变化, 可见当反应时间 ≥ 16 h 后, 前驱体形貌和粒径趋于稳定.

在相同制备条件下, 不同反应时间制备的前驱体的振实密度如图 4 所示, 结果表明反应时间延长有利于提高粉体的振实密度, 反应 24 h 后, 粉体振实密度为 2.39 g/cm^3 , 振实密度随时间变化规律符合颗粒形貌变化. 延长反应时间可提高振实密度, 因为: (1) 反应时间延长, 减少不规则二次颗粒, 从而有效减少颗粒间的团聚; (2) 反应时间延长有利于颗粒长大, 表面更光滑, 流动性更好, 经振动后, 较小粒径的颗粒可填充在大颗粒之间的空隙中, 有效减少颗粒间的空隙率, 从而提高粉体的振实密度.

2.3 球形前驱体形成机制分析

在 N_2 气氛下, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$ 时, 不同反应时间获得前驱体的 XRD 图谱如图 5 所示. 利用 Scherer 公式, 以(101)衍射峰的参数计算得到在反应时间为 5、10 和 16 h 的平均晶粒尺寸分别约为 17.7、18.3 和 19.6 nm, 这表明, 延长反应时间, 晶粒尺寸没有显著的变化. 这表明微米级二次球形颗粒主要由细小晶粒团聚而成, 而不是晶粒的长大. 为进一步确定这一点, 反应时间为 16 h 的前驱体表面微观结构如图 6(a)所示. 图 6(a)表明, 球形二次颗粒是由更小的一次针状颗粒团聚而成 (宽度 160 nm 左右, 长度 500 nm 左右). 利用透射电镜和电子衍射(图 6(b))进一步对这些一次颗粒进行分析, 结果

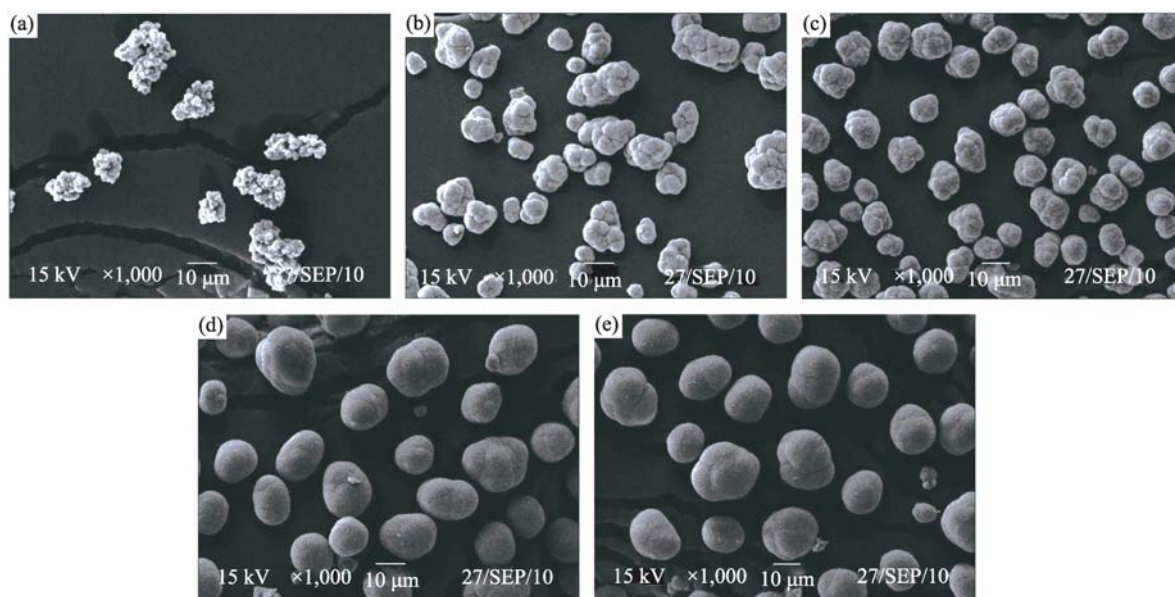


图 3 在不同反应时间获得前驱体的 SEM 照片

Fig. 3 Morphology evolution of the precursor with different reaction time
(N_2 atmosphere, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$) (a) 1.3 h, (b) 8 h, (c) 12 h, (d) 16 h and (e) 24 h

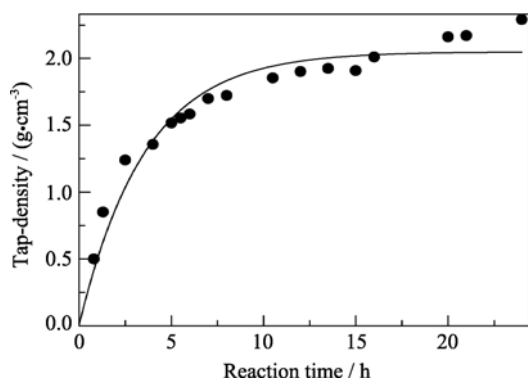


图4 反应时间对前驱体的振实密度的影响

Fig. 4 Tap-density of the precursor as a function of reaction time
 N_2 atmosphere, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$

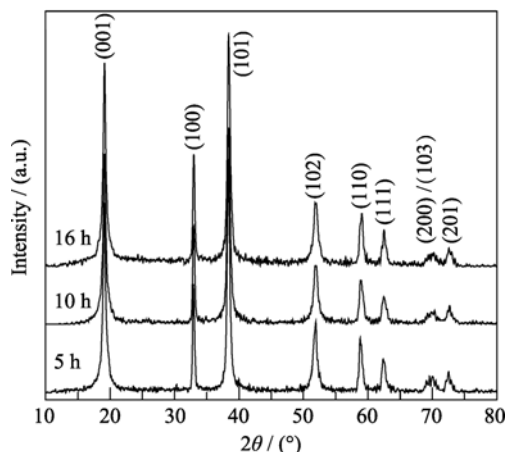


图5 不同反应时间获得前驱体的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the precursor reacted for various time
 N_2 atmosphere, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$

表明一次颗粒是由更细小的晶粒不定向团聚而成的多晶体. 通过上面结果, 球形二次颗粒形成过程可分为如下三个阶段: (1)通过沉淀反应, 形成细小核胚; (2)细小的核胚经过溶解或团聚形成多晶一次颗粒; (3)多晶一次颗粒进一步团聚, 且在不断搅拌条件下, 与反应器壁不断碰撞摩擦, 逐渐球形化并且长大.

2.4 TGA/DSC 分析

为研究前驱体的热稳定性, 以及与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在烧结过程中的反应机理, 对反应时间为 16 h, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$ 条件下制备的前驱体和与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合粉体进行热分析(TGA/DSC). 热分析温度范围是 $50\sim 900^\circ\text{C}$. 图 7(a)是前驱体的 TGA/DSC 曲线, 图 8 是前驱体在不同温度处理下的 XRD 图谱. 从图 7(a)中看出, 从 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 及 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 升温过程中, 失重率分别为 $0.75\text{wt}\%$ 和 $1.05\text{wt}\%$, 对应的 DSC 曲线出现比较宽的吸热峰, 这可能是颗粒表面吸附水脱出导致, 前驱体结构仍保持为 $\beta\text{-M}(\text{OH})_2$ 结构(图 8(a)). 当温度从 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 时, 对

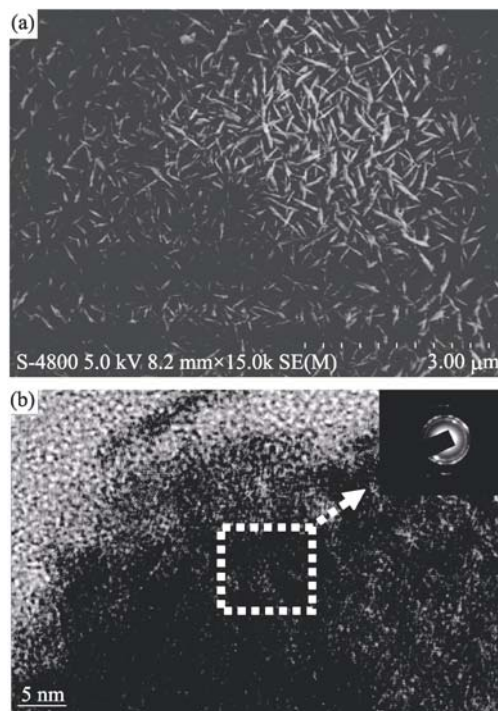


图6 反应 16h 的前驱体的表面微观结构(a); TEM 照片(b)

Fig. 6 Surface microstructure (a) and TEM image (b) of the precursor for reaction time of 16 h
 N_2 atmosphere, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$

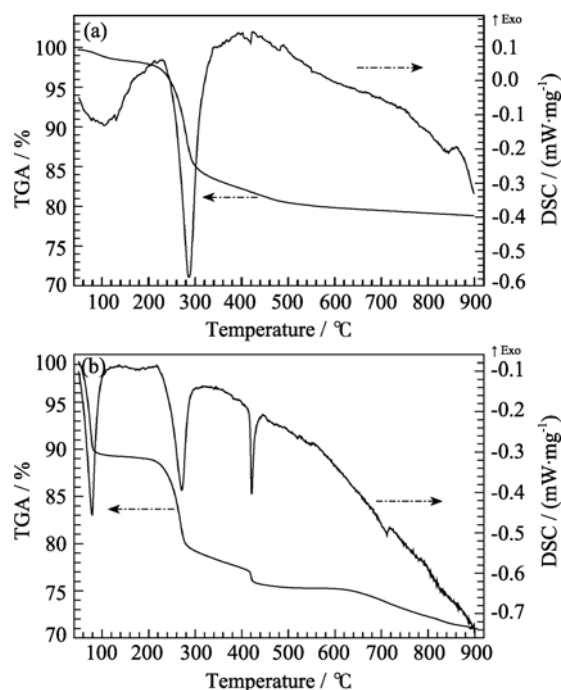


图7 (a)反应时间为 16 h, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$ 条件下制备的前驱体的 TGA/DSC 曲线; (b) 相同制备条件下前驱体和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合粉体 TGA/DSC 曲线

Fig. 7 (a) TGA/DSC curves of the precursor (reaction time=16, $\text{pH}=11.0$, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$); (b) TGA/DSC curves of the mixture of the precursor at the same prepared conditions and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

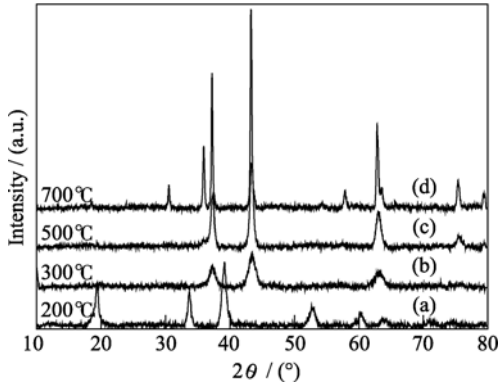


图 8 热处理温度对前驱体(反应时间为 16 h, pH=11.0, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$)物相的影响
Fig. 8 Variation of the X-ray diffraction profiles of the precursor as a function of heat-treatment temperature (Reaction time=16 h, pH=11.0, $\text{NH}_3/\text{M}=1.25$)

应的失重率为 12.8wt%，这是前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 脱水反应导致生成氧化物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ (图 8(b))，反应可表示为： $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O} \rightarrow \text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 。当温度升到 500℃时，仍保持该氧化物结构(图 8(c))，且结晶性更高，对应 TGA 曲线上失重率为 4.5wt%。当温度升高到 700℃时，除了主相 NiO 以外，还存在些杂相(图 8(d))，这可能是 Co 和 Mn 形成了高价氧化物^[7]，对应的质量损失为 1.0wt%。图 7(b)是前驱体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合物的 TGA/DSC 曲线，由图可见，在 50~180℃之间，TGA 曲线上失重率是 10.12wt%，这阶段主要是前驱体表面吸附水和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水。在 180~340℃之间，DSC 曲线表现为一个较宽的失重峰，表明前驱体较高的温度下开始发生脱水反应，形成氧化物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ ；在 420℃附近，出现了吸热峰并有 3.07wt%的失重，此时主要发生 LiOH 脱水形成 Li_2O ^[8]，随着热处理温度进一步升高， $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 和 Li_2O 逐渐反应形成正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。由热分析可知，前驱体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的固相反应伴随着脱水氧化过程，因此在烧结过程中，只有二者充分反应，才能制备出晶形较好且球形的正极材料，从而具有较好的电化学性能。

2.5 正极材料物相分析

图 9 为烧结温度分别为 650℃/700℃/750℃/800℃/850℃(对应样品分别表示为：s65/s70/s75/s80/s85) 所制得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱。结果表明，不同焙烧温度下的材料均属于六方晶系，具有典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构，空间群为 $R\text{-}3\text{m}$ ，衍射峰尖锐，有较高的结晶性。在低于 700℃所制备的材料衍射峰强度相对较弱，且衍射峰宽化相对

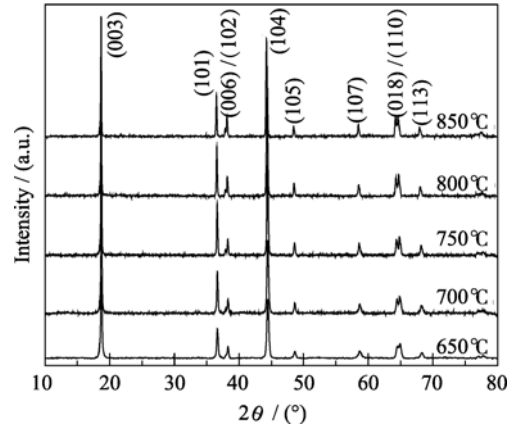


图 9 不同烧结温度 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱
Fig. 9 XRD patterns of the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ calcined at various temperatures

较大，这主要是焙烧温度较低，晶粒相对较小的原因，如表 1 所示。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 具有与 LiNiO_2 类似的层状结构，3a 位置上的 Li^+ 与 3b 位置上的 Ni^{2+} 由于半径大小类似，容易发生混排^[9]，会恶化材料的电化学性能。衍射峰(003)与(104)的强度比能反映层状结构的阳离子混排程度，一般认为 $I_{(003)}/I_{(104)} > 1.2$ 时，材料的混排程度较小，具有理想的层状结构^[8]。不同焙烧温度下材料的 XRD 衍射峰(003)与(104)的强度比如表 1 所示。所有样品均具有较小的阳离子混排度，样品 s75 具有最低的阳离子混排。在高的焙烧温度下，尽管制得的材料具有高的结晶性，但高焙烧温度会导致高的阳离子混排程度。此外(006)/(102)及(108)/(110)双峰均分裂明显，说明具有高度有序的层状结构。

2.6 正极材料形貌分析

在焙烧温度为 700、750、800、850℃下，样品颗粒形貌如图 10 所示。从低倍 SEM 照片可看出，与前驱体类似，样品均为球形颗粒。从高倍 SEM 照片可看出，球形颗粒是由一次颗粒团聚而成。当焙

表 1 不同烧结温度下， $I_{(003)}$ 和 $I_{(104)}$ 的峰值比、晶粒尺寸、振实密度以及 Li 含量

Table 1 $I_{(003)}/I_{(104)}$ ratio, grain size L , tap-density and Li content dependence on calcination temperature				
Samples	$I_{(003)}/I_{(104)}$ value	L^a/nm	Tap-density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Li/M ^b
s65	1.293	30.23	2.90	0.99
s70	1.610	44.30	2.96	0.98
s75	1.628	57.43	2.98	0.98
s80	1.421	66.17	2.95	0.94
s85	1.234	71.53	2.92	0.91

a-Average crystal size of (003), (001) and (104) calculated by Scherer formula; b-Li mole content in the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

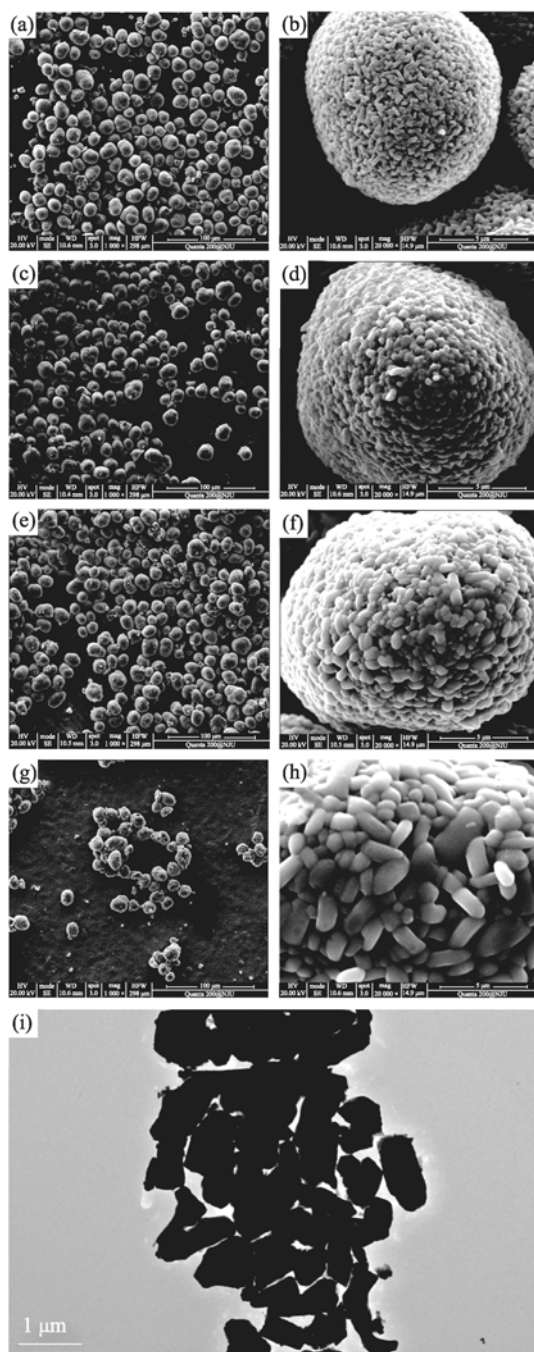


图10 (a~h)在不同温度焙烧获得样品 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的 SEM 照片(i)750°C焙烧样品 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的 TEM 照片
Fig. 10 SEM images of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ after calcining at various temperatures: (a, e) 700°C, (b, f) 750°C, (c, g) 800°C and (d, h) 850°C, and (i) TEM image of particle calcined at 750°C

烧温度达到 850°C 时,球形形貌有恶化的趋势,颗粒之间发生团聚.导致这样的结果可能是随着焙烧温度的升高,一次颗粒不断长大,造成相邻的颗粒之间熔合.此外,根据图 10(h)和表 1,高的烧结温度下,一次颗粒的晶粒尺寸更大,从而延长锂离子扩散路径,降低材料的倍率性能.不同烧结温度下材料的振实密度如表 1 所示,样品 s75 具有最大的

振实密度(2.98 g/cm^3).样品 s75 颗粒透射电镜图如图 10(i)所示,二次颗粒由大量的一次颗粒组成(大小在 500 nm~1.2 μm),晶粒发育完全,一次颗粒之间团聚疏松,存在较多空隙,这不仅有利于电解液在材料内部充分润湿,提高材料的反应活性,而且这种疏松结构能够更好地承受 Li^+ 在脱嵌过程中所引起的体积变化^[10].通过 XRD 和 SEM 研究,样品 s75 具有最低离子混排、结晶性良好和较小的一次颗粒,完好的球形形貌.

2.7 正极材料电化学分析

图 11(a)是不同焙烧温度下 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线图(0.1C, 1C=180 mA/g).图 11(b)是样品在不同电流大小下放电曲线,测试过程中,先以 0.1C 电流循环两次,活化电池,然后以 0.2C 倍率充电,再以不同的倍率电流放电.由图 11(a)和(b)可知,样品 s75 具有最高首次放电容量(202.4 mAh/g)和最佳的倍率性能(在 3C 的放电电流下放电容量为 174.1 mAh/g).比较各材料电化学性能发现,样品 s65 容量较低,尤其在大电流放电下,容量衰减很快,这可能是焙烧温度过低,晶粒发育不完整,晶体结构不稳定,造成较差的电化学性能;而样品 s85 可能由于烧结温度过高,损锂较严重(见表 1),导致初始容量过低,同时一次颗粒较大,导致差的倍率性能.通过 XRD、SEM,首次充放电和倍率性能研究表明合适的烧结温度在 700~800°C.进一步研究了 s70、s75 和 s80 在室温下循环性能,如图 11(c)所示.样品具有良好的循环性能,尤其是样品 s75,具有最佳的循环性能,在 40 次循环后,放电容量保持率为 92.3%,且放电容量最大,这可能归因于在该温度下制得的材料具有合适的结晶性,最低的离子混排以及较小的一次颗粒.与其它三元氧化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[11])相比, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (s75)样品的放电比容量更高,且具有较好的容量保持率.此外,通过该共沉淀能实现元素在原子级别均匀混合和控制球形颗粒形貌,最终材料具有合适的结晶性和较小的一次颗粒,从而提高材料的倍率和循环性能.

3 结论

1) 以氨水为络合剂,通过共沉淀法制备了高致密,均匀分布的球形前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 颗粒.利用 XRD、SEM 和 TEM,分析了球形前驱体的形成机制及微观结构特征,球形颗粒是由纳米级

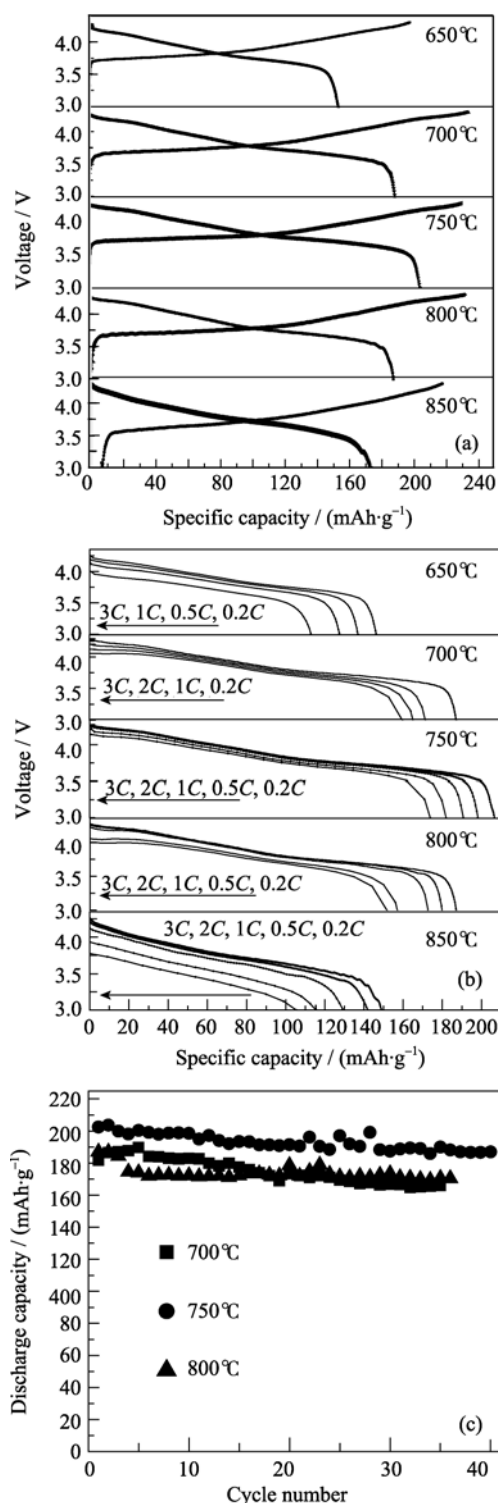


图 11 不同温度焙烧的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的 (a) 首次充放电曲线; (b) 倍率性能; (c) 循环性能

Fig. 11 (a) Charge and discharge curves for initial cycles (b) discharge capacities as a function of current density and (c) discharge capacity of s70, s75 and s80 as function of cycle number of synthesized cathode material

一次颗粒团聚形成, 而不是晶粒的长大。

2) 反应时间对颗粒形貌, 粒径分布有显著影响, 当反应时间 ≥ 16 h 时, 产物为致密的球形颗粒;

进一步延长反应时间, 颗粒形貌和粒径无显著变化。

3) 焙烧温度对正极材料结构、形貌和电化学性能有显著的影响; 在焙烧温度为 750°C 下, 制得的正极材料的晶粒发育完全, 结晶度较高, 一次颗粒较小, 且具有完好的球形颗粒形貌, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值最大 (1.628), 振实密度最大 (2.98 g/cm^3), 首次放电容量为 202.4 mAh/g , 倍率性能佳, 在 3C 的放电电流下为 174.1 mAh/g , 且循环性能优良, 在 40 次循环以后, 放电容量保持率为 92.3%。

参考文献:

- [1] Kosova N V, Devyatkina E T. Comparative study of LiCoO_2 surface modified with different oxide. *J. Power Sources*, 2007, **174**(2): 959–964.
- [2] Kim M H, Shin H S, Shin D, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ via co-precipitation. *J. Power Sources*, 2006, **159**(2): 1328–1333.
- [3] Yoon S H, Lee C W, Bae Y S, *et al.* Method of preparation for particle growth enhancement of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, **12**(11): A211–A214.
- [4] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2010, **195**(4): 939–954.
- [5] 代克化, 王银杰, 冯华君, 等 (DAI Ke-Hua, *et al.*). 氢氧化物共沉淀法制备 $\text{LiMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的反应条件. 物理化学学报 (Acta Phys-Chim. Sin.), 2007, **23**(12): 1927–1931.
- [6] Zhou F, Zhao X M, Bommel A V, *et al.* Coprecipitation synthesis of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$ mixed hydroxides. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(3): 1015–1021.
- [7] Bommela A V, Dahn J R. Synthesis of spherical and dense particles of the pure hydroxide phase $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$. *J. Electrochemical Society*, 2009, **156**(5): A362–A365.
- [8] 王希敏, 王先友, 易四勇, 等. 层状锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的制备及性能. 过程工程学报, 2007, **7**(4): 817–821.
- [9] Whitfield P S, Davidson I J, Cranswick L M D, *et al.* Investigation of possible superstructure and cation disorder in the lithium battery cathode materials $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ using neutron and anomalous dispersion powder diffraction. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(5/6): 463–471.
- [10] Park S H, Shin H S, Myung S T, *et al.* Synthesis of nanostructured $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via a modified carbonate process. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(1): 6–8.
- [11] LI Xin-Lu, KANG Fei-Yu, BAI Xin-De, *et al.* Microstructure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ coated with Al_2O_3 film. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(6): 1037–1040.