

文章编号:1672-058X(2011)06-0622-04

钴含量对锂离子电池正极材料的性能影响*

许 惠, 高 媛

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘 要:采用共沉淀-喷雾法合成出层状 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.075, 0.15$) 正极材料, 研究了不同掺钴量对材料的结构和电化学性能的影响, 并用 XRD、SEM 及电性能测试考察了所得材料的结构、形貌与电化学性能; XRD 分析表明, $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, Co^{3+} 的掺入可促进层状结构的生成, 有效减少阳离子混排。电性能测试结果显示, $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 随着掺钴量的增大, 放电容量提高, 循环性能变好; 样品 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 表现出最好的电化学性能, 其首次放电效率充放电效率达 90%, 首次放电容量为 172.8 mAh/g, 40 次循环容量无明显衰减。

关键词:锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

作为锂离子电池的关键部分, 正极材料是目前全球储能材料领域优先研究的对象。具有层状结构的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料是目前研究开发的重点^[1]。 LiCoO_2 性能优异, 是目前广泛应用的商业化产品; 但钴资源有限且价格昂贵, 不适合用作大功率动力型锂离子电池正极材料。使用 Ni 和 Mn 对 LiCoO_2 进行掺杂改性, 得到三元层状 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 材料, 在放电比容量、循环性能、产品价格等方面显示出比 LiCoO_2 更加优异的性能, 已成为近期研究的热点^[2-6]。通过共沉淀喷雾法合成了 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.075, 0.15$) 系列材料, 以考察不同 Co 含量对材料结构、形貌电和化学性能等影响。

1 实验部分

1.1 材料制备

按一定的化学计量比将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶解, 缓慢加入 LiOH 溶液, 再将形成的悬浮液于 QZ-S 型高速离心式喷雾干燥机上干燥造粒, 得到前驱体, 将其置于程序控温的马弗炉中, 于空气气氛中 700 °C 煅烧 20 h, 缓慢冷却后碾磨即得到 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.075, 0.15$) 复合氧化物正极材料。

1.2 材料的成分测试与表征

XRD 分析使用荷兰 Philips X' Pert Pro MPD 粉末 X 射线衍射仪上, Cu K α 辐射, 石墨单色器, 40 kV, 100 mA。SEM 观察使用 AMRAY-1000B 型扫描电镜, 加速电压 40 kV。

1.3 电性能测试

将制备好的正极材料 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.075, 0.15$) 与乙炔黑、粘结剂 (PTFE) 按质量比 (75:15:10) 混合, 加入适量有机溶剂后, 搅拌为均匀糊状, 均匀涂在铝箔集流体上, 压制成 0.635 cm² 的圆形电极片, 经 120 °C 真空干燥后作为正极; 以金属锂为负极, 电解液为 1 mol/L LiPF₆/EC + DEC (1:1) 溶液, Celgard2400 为隔膜, 装配成扣式模拟电池, 用武汉蓝电电池测试仪进行充放电测试, 充放电电流密度为 0.25 mA/cm², 充放电电压控制在 2.80 ~ 4.20 V。

收稿日期: 2010-05-25; 修回日期: 2011-01-10.

* 基金项目: 重庆市教委科学技术研究资助项目 (KJ100723).

作者简介: 许惠 (1978-), 女, 安徽宿松人, 讲师, 博士研究生, 从事能源材料的研究.

2 结果与讨论

2.1 不同钴含量对材料 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 结构的影响

图1为不同掺钴量 x 时样品 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 的 XRD 图。由图1可以看出,所有样品的 XRD 衍射峰与理想的 LiNiO_2 XRD 图衍射花样相似,只是峰值的强弱有所不同,表明目标正极材料与 LiCoO_2 、 LiNiO_2 一样,具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,属六方晶系, $R3m$ 空间群。此结构中, Li^+ 占据 3a 位,过渡金属离子占据 3b 位, O 离子为 6c 位;且由于在六方晶系 c 轴方向上 O 原子扭曲的立方紧密堆栈,使得 006 峰与 102 峰, 108 峰与 110 峰产生分裂。同时所有样品的 XRD 图谱中未出现任何 Ni, Co, Mn 相应氧化物的特征峰,说明这 3 种过渡金属离子已完全进入层状结构中,形成了很好的 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 固溶体。对于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的六方晶系正极材料, 003 峰与 104 峰的强度比值 R 通常被用来衡量材料中阳离子混排的程度, R 值越大,表明材料的阳离子混排程度小,预示材料具有优良的电化学性能^[7]。在 $x=0\sim 0.15$ 的范围内,随着 x 值的增大,各样品的 (104) 特征峰逐渐减弱, (003) 特征峰逐渐增强,各 $I(003)$ 和 $I(104)$ 强度比值均增大(不同 x 值时样品 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 的 $I(003)/I(104)$ 比值 R 见表1)。同时, (006) 峰与 (102) 峰, (018) 峰与 (110) 峰的分离程度也随 x 的增大越来越明显,表明样品 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 的层状结构随着 x 值的增大更加规整完善,材料中阳离子混排程度减弱。尽管 $x=0.15$ 时的目标正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35})\text{O}_2$ 的 R 值最大,为 1.20,比文献中报道的 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 及 LiNiO_2 的 R 值小^[8],表明材料有可能存在一定程度的阳离子混排,使 R 值下降;这也许是这种新型复合材料独有的结构特性。

表1列出了根据 XRD 数据计算的样品 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 相关晶胞参数及 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等化合物晶胞参数的理论值。

表1 不同 x 时样品 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 的晶胞常数

X	晶胞常数				$I_{(003)}/I_{(104)}$
	a/nm	c/nm	c/a	$10^3 V/\text{nm}^3$	
$x=0$	0.289 7	1.431	4.940	104.4	0.95
$x=0.075$	0.288 3	1.429	4.949	103.2	1.07
$x=0.15$	0.286 5	1.424	4.970	101.2	1.20
LiCoO_2 (ASTM)	0.281 7	1.405	4.990	96.57	
LiNiO_2 (ASTM)	0.2878	1.419	4.926	101.78	

表1可见,随着掺钴量 x 值的增大,目标材料的晶格常数 a 、 c 值逐渐减小,材料的晶胞体积收缩,使晶格尺寸变小,晶体结构更加稳定。另外,对于层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型晶体,氧离子的密堆积可看作在 c 轴方向或 $[111]$ 方向略有扭曲的面心立方结构。因为在 c 轴方向的扭曲度不同,所以对于 LiNiO_2 来说, c/a 的比值为 4.926, LiCoO_2 的 c/a 比值为 4.990,而且在 LiCoO_2 中 (006)/(102) 和 (108)/(110) 峰有明显分裂。假设立方结构在 c 轴方向的扭曲不存在时,理想立方结构的 c/a 值应为 4.899,而且上述的两组峰将合并成单峰。 c/a 比值较大,说明晶格优先在 c 轴方向膨胀,更倾向于 LiCoO_2 的 c/a 比值,表明该材料具有较低的 Li/Ni 阳离子混排,层状结构良好。因此,随着掺钴量的增加,表征材料二维结构特征的 c/a 值也随着 x 值的增大而增大,表明提高钴的掺入量可促进 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 层状结构的生成。

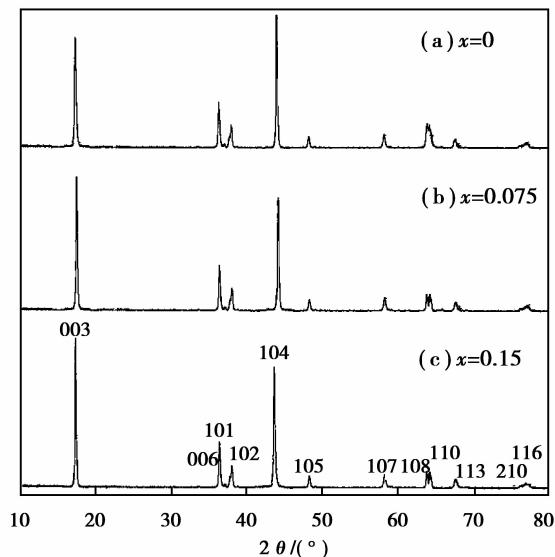


图1 不同 x 值时样品 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 的 XRD 图

2.2 不同钴含量对目标正极材料的形貌影响

图 2 是 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 正极材料在不同掺钴量 x 时的 SEM 照片,图 2 中显示,所有样品颗粒呈球形,分布均匀,表面光滑、清晰,且颗粒粒径随掺钴量 x 的增大而稍有增大。 $x=0$ 时,粒径仅在 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右;当 $x=0.075$ 时,粒径为 $0.8\sim 1.0\ \mu\text{m}$,当 $x=0.15$ 时,粒径为 $2.0\sim 2.5\ \mu\text{m}$,颗粒表面趋于光滑透明,且晶体生长取向作用增强,表明 Co^{2+} 对材料 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 的粒径增大有较大的促进作用,钴含量越高,晶型发育越完整。

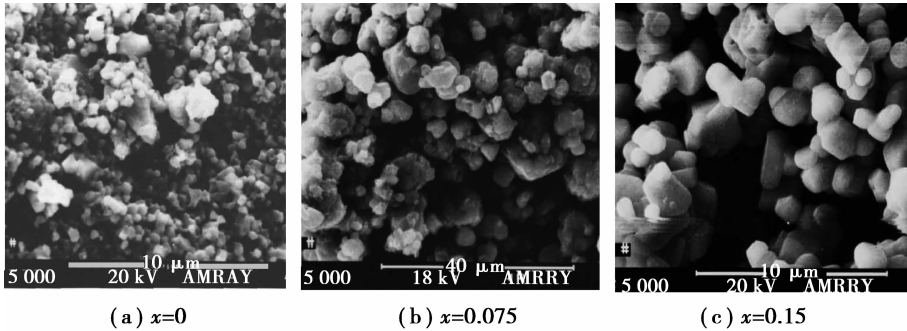


图 2 不同 x 值时 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 的 SEM 照片

2.2 不同钴含量对目标正极材料电化学性能的影响

实验研究了样品 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 在 $2.8\sim 4.2\ \text{V}$ 区间充放电时的电化学性能,表 2 列出了不同 x 值时样品 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 的首次充放电容量及首次充放电效率。

表 2 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 在不同 x 值时首次充放电容量比较

x	The first charge capacity / (mAh/g)	The first discharge capacity / (mAh/g)	Irreversible capacity / (mAh/g)	The first discharge Efficiency/%
$x=0$	184.3	148.3	36.0	81.0
$x=0.075$	187.5	159.8	28.7	86.1
$x=0.15$	192.0	172.8	19.2	90.0

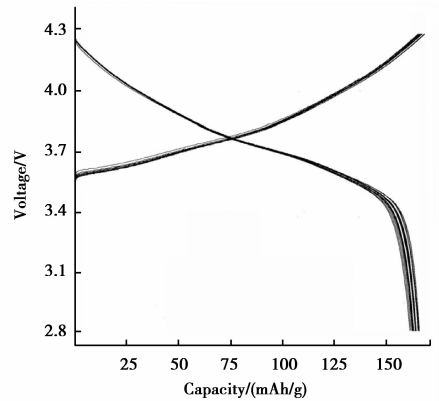


图 3 样品 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 的充放电曲线

由表 2 可见,掺钴量即 x 值对材料的首次充电容量影响不大,但对材料的首次放电容量和首次充放电效率及材料的循环性能均有较大的影响。在未掺钴时,当 $x=0$ 时,样品 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 首次充电充放电容量分别为 $184.3\ \text{mAh/g}$ 和 $148.3\ \text{mAh/g}$,首次不可逆容量为 $36\ \text{mAh/g}$,首次放电效率仅为 81.0% 。随着钴的掺入及掺钴量的提高,材料的首次放电容量及首次充放电效率大大提高,尤其当 $x=0.15$ 时,样品 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 的首次充放电容量分别为 $192.0\ \text{mAh/g}$ 和 $172.8\ \text{mAh/g}$,且首次放电效率达到 90% ,但仍有接近 $20\ \text{mAh/g}$ 的首次不可逆容量。其它研究者也发现该类材料在首次充放电时存在较大的首次不可逆容量^[8-10]。在镍系正极材料中,材料中 Ni^{2+} 易占据 Li^+ 的 $3a$ 位,生成非计量比产物 $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$,而导致材料的首次放电效率低,首次不可逆容量增大。对于层状 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 复合体系正极材料,由于材料中大部分 Ni 以正 2 价存在,而 Ni^{2+} 的离子半径 ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.068\ \text{nm}$) 与 Li^+ 的离子半径 ($r_{\text{Li}^+} = 0.076\ \text{nm}$) 接近,更易造成 Ni^{2+} 占据 Li^+ 的 $3a$ 位,形成阳离子混排,使首次放电不可逆容量增大,首次放电效率降低;同时,当对材料进行再充电时,存在于 Li^+ 层的 Ni^{2+} 在脱锂过程中被氧化为半径更小的 Ni^{3+} 或 Ni^{4+} ,导致层间局部结构塌陷,使得占据锂位的镍离子周围的 6 个锂位很难再嵌入,造成材料的容量损失,循环性能下降^[11]。当 $x=0.15$ 时,样品 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 的首次放电效率 90% 。这表明钴的掺入可促进 LiNiO_2 层状结构的形成与稳定,有效抑制产物中非化学计量产物的生成和阳离子混排程度。

图 3 样品 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 在 $2.80\sim 4.20\ \text{V}$ 间的充放电曲线。图 3 表明,该样品的充放电曲线与 LiNi_{1-x}

Co_xO_2 ($0 < x < 0.3$) 的充放电曲线相似,充放电曲线光滑平整,重现性好,且材料的脱/嵌锂比容量相差不大。

3 结 论

通过共沉淀-喷雾造粒法合成出了具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的层状 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.075, 0.15$) 系列材料, Co^{3+} 含量的增大可促进层状结构的生成,有效减少阳离子混排。当 $x = 0.15$ 时,即样品 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 表现出较优的电化学性能,首次放电容量 172.8 mAh/g,首次放电效率可达 90%。

参考文献:

- [1] SUN Y K, YOON C S, LEE Y S. Electrochemical properties and structural characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48: 2589-2592
- [2] 钟辉,许惠.层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 正极材料的合成与电化学性能研究[J]. *化学学报*, 2007, 65(2): 147-151
- [3] WEILL F, TRAN N, CROGUENNEC L, et al. Cation ordering in the layered $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ materials ($x = 0$ and 0.12) [J]. *J Power Sources*, 2007, 172: 893-900
- [4] IDEMOTO Y, MATSUI T. Thermodynamic stability crystal structure and cathodic performance of $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ depend on the synthetic process and Li content [J]. *Solid State Ionic*, 2008, 179(17-18): 625-635
- [5] LI H J, CHEN G, ZHANG B, XU J. Advanced electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{(1/3-x)}\text{Fe}_x\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as cathode materials for lithium-ion battery [J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(3-4): 115-120
- [6] CHO T H, SHIOSAKI Y, NOGUCHI H. Preparation and characterization of layered $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material by an oxalate co-precipitation method [J]. *J Power Sources*, 2006, 159(2): 1322-1327
- [7] MORALES J. Cation distribution and chemical deintercalation of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ [J]. *Mat. Rea. Bull.*, 1994, 25: 623-630
- [8] YABUUCHI N, OHZUKU T. Electrochemical behaviors of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in lithium batteries at elevated temperatures [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146: 636-639
- [9] PERES J P, DELMAS C, ROUGIER A. The relationship between the composition of lithium nickel oxide and the loss of reversibility during the first cycle [J]. *J Phys Chem Solids*, 1996, 57(6-8): 1057-1060
- [10] 朱新勇,李新海,王志兴,等.球形 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 的合成及其电化学性能[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(5): 873-878
- [11] SHAJU K M, SUBBA R G V, CHOWDARI BV R. Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2002, 48, 145: 151-155

Effect of Co Content on Performance of Anode Material for Lithium Ion Battery

XU Hui, GAO Yuan

(College of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The precipitated spray prilling method was used to prepare the layered $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.075, 0.15$) anode material for lithium ion batteries analysis, XRD, SEM and electrochemical tests were used to characterize the structure, appearance and electrochemical performances of the aimed material. The results of XRD show that all $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ are pure phase materials with layered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure, and the Co^{3+} content can boost layered structure to be produced and effectively restrain the cation-mixing. The electrochemical tests indicate that the discharge capacities of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ increase and the cycle performances become better with the content of Co increasing. The sample $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ has the best electrochemical properties, which has an initial charge capacity of 172.8 mAh/g and an initial efficiency of 90%. After 40 cycles, this sample preserves 100% of the initial discharge capacity, showing perfect cyclic stability.

Key words: lithium ion battery; anode material; $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$