

高倍率球形锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备及其电化学性能研究

郑卓^a 吴振国^b 向伟^c 郭孝东^{*b}

(^a 四川大学高分子研究所 成都 610065)

(^b 四川大学化学工程学院 成都 610065)

(^c 成都理工大学材料与化学化工学院 成都 610065)

摘要 采用碳酸盐共沉淀-高温固相法制备得到了颗粒平均尺寸约 5 μm 振实密度为 2.1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的均匀微球形高镍 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料. X 射线衍射(XRD)分析和透射电镜(TEM)结果表明这种微球状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料具有完善的层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 过渡金属层原子呈 $[\sqrt{3}\times\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ 排布. 电化学性能测试结果证实了该材料具有优异的循环稳定性和高倍率性能. 具体而言, 在 2.7~4.3 V, 1C 下循环 100 次后的放电比容量为 150 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 94.6%, 在 30C 的超高倍率下, 放电比容量还能达到 96 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 同时, 该材料的储能能力也非常突出, 在 0.1C 时比能量密度为 687.83 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (体积能量密度为 1444.45 $\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$), 在 30C 时仍达 335.27 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (体积能量密度为 704.07 $\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$), 非常有潜力应用于商业化高能量密度锂离子电池.

关键词 锂离子电池; 正极材料; 碳酸盐共沉淀法; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; 高倍率性能

Preparation and Electrochemical Performance of High Rate Spherical Layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries

Zheng, Zhuo^a Wu, Zhenguo^b Xiang, Wei^c Guo, Xiaodong^{*b}

(^a Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

(^b School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(^c College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610065)

Abstract Layered Ni-rich compound $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ has drawn considerable attention recently because high Ni content contributes to the improvement of specific capacity and the reduction of cost. However, it is a challenge to obtain the Ni-rich $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode with both high rate performance and high tap density because the rate capability is often improved at the expense of volumetric energy density, which is mostly dependent on the tap density. In our work, an uniform Ni-rich $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ microsphere with an average diameter of *ca.* 5 μm and tap density of 2.1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ was successfully prepared using carbonate co-precipitation method, which can meet the commercial requirement for lithium-ion batteries (tap density $\geq 2.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxides from CETC International Co., Ltd). In this synthetic route, the 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ mixture of $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ni : Co : Mn = 5 : 2 : 3, molar ratio) are the starting materials, 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 and 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ are the precipitant and chelating agent, respectively. In order to achieve high tap density, the stirring speed of continuous stirred tank reactor (CSTR) is as high as 1500 r/min, and the powder was preheated at 550 $^\circ\text{C}$ for 6 h and then calcined at 850 $^\circ\text{C}$ for 14 h in flowing oxygen. Powder X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) results indicate that the microsphere $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ material has a well-ordered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure with stable in-plane $[\sqrt{3}\times\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ ordering in the transition-metal layers. Electrochemical results also confirm that this cathode has excellent cycling stability and high rate capability. Specifically, it exhibits a discharge capacity of 150 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ between 2.7 and 4.3 V at 1C after 100 cycles, with outstanding capacity retention of 94.6%. At 30C rate, it can still deliver a high discharge capacity of 96 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Meanwhile, the energy storage capacity for this cathode is also encouraging. At 0.1C rate, the specific energy (E_s) is 687.83 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (volumetric energy density is 1444.45 $\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$); at 30C rate, the specific energy (E_s) is 335.27 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (volumetric energy density is 704.07 $\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$). These excellent features will make this microsphere $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ material as a potential positive electrode material for commercial high energy density lithium-ion batteries.

Keywords lithium-ion battery; cathode material; carbonate co-precipitation method; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; high rate performance

* E-mail: xiaodong2009@scu.edu.cn

Received November 10, 2016; published April 23, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21506133).

项目受国家自然科学基金(No. 21506133)资助.

1 引言

当前, 锂离子电池作为最具前景的新能源材料被广泛应用于手提电子设备、大型储能设备、电动汽车和混合动力汽车^[1-6]. 为了满足人们日益增长的对高能量需求, 制备性能优异的锂离子电池正极材料尤为重要, 因为它是限制锂离子电池进一步发展的技术瓶颈. 在这些正极材料中, 层状三元高镍正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$ 因为其低毒性、低成本和高比容量引起了人们广泛的关注^[7-10]. 然而, 这类材料也存在着一些亟需解决的问题, 比如在电化学循环过程中晶格内的氧原子会逐渐脱离主体结构形成高度脱锂状态的 $\text{Li}_{1-\delta}[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$, 导致热稳定性较差. 与此同时, 因为 Ni^{4+} 十分活泼不稳定会促使 $\text{Li}_{1-\delta}[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$ 结构进一步转变为 NaCl 型结构的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, 最终使得电池的循环稳定性和倍率性能较差^[11-13].

研究表明合成方法是影响材料电化学性能优劣的主要原因之一, 因为合成方法会极大地影响材料的纯度、晶体结构、颗粒形貌以及晶体内部的原子混排^[14,15]. 通常制备三元高镍正极氧化物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的方法有固相合成法^[16]、溶胶-凝胶法^[17]、喷雾干燥法^[18]、水热法^[19]和共沉淀法^[20]等. Li 等^[16]以过渡金属氧化物 (Co_3O_4 , NiO_2 和 MnO_2) 和锂盐 (Li_2CO_3) 为原料, 采用固相合成法制备了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料, 其在 2.75~4.25 V, 0.2C 的放电比容量为 $151 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 50 次后容量保持率为 93%. Kong 等^[17]采用溶胶-凝胶法制备得到了大孔结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料, 其在 2.5~4.3 V, $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次放电比容量为 $167.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的最大放电比容量为 $138.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Xie 等^[18]采用喷雾干燥法合成了类球形结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料, 其在 2.7~4.3 V, 0.1C 倍率下的首次放电比容量为 $163 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 50 次后的容量保持率为 92.6%. Li 等^[19]采用水热法制备得到了球形度良好的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料, 其在 3.0~4.3 V, 0.1C 时的首次放电比容量为 $169.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 4C 时的放电比容量在 $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右. 在这些合成方法中, 固相合成法由于固相原料需要长时间的研磨混合, 且混合均匀程度有限, 无法实现 Ni, Co, Mn 在原子级别的均匀接触, 因此, 材料在组成、结构及粒度分布方面存在较大差别, 电化学性能不理想. 而溶胶-凝胶法、喷雾干燥法和水热法均存在工艺复杂、成本高等问题, 且制得材料的振实密度往往较低(能量密度较低), 对电化学性能的提升有限, 不利于工业化应用, 所以目前合成高镍 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料的主要方法为共沉淀法, 其工艺能实现过渡金属元素在原子水平的均匀混合, 且制得材料的晶体结构完整、各成份元素分布均匀. 相比于氢氧化物共沉淀法^[20], 碳酸盐共沉淀法的合成条件更加简单易行, 不需要在沉淀过程中为了防止 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 氧化进行惰性气体保护或添加还原剂, 故本工作选择碳酸盐共

沉淀法来制备高镍 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料. 研究结果表明, 我们制得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料晶体结构完善, 具有良好的球形形貌, 颗粒度分布均匀, 电化学性能优异, 尤其是具有超高倍率性能(30C, $96 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). 同时该材料的振实密度较高($2.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 具有良好的储能能力(0.1C 的比能量密度为 $687.83 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 体积能量密度为 $1444.45 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$), 有用于制作商业化高能量密度锂离子电池的潜力.

2 结果与讨论

2.1 材料结构与形貌分析

图 1 为样品的 XRD 图. 由图可发现, 两样品均具有典型的六方层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, $R\bar{3}m$ 空间群^[21,22], 没有其他杂峰的存在. 用 Jada6.0 软件对两样品进行精修计算, 精修后的晶胞参数值列于表 1. H-NCM 和 P-NCM 两样品 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的值分别为 1.7071 和 1.4839, 表明 H-NCM 样品锂层中具有更低的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混排^[21,22]. 这种结构混排是造成电化学性能不佳的主要原因之一, 因为 Ni^{2+} 进入 Li 层会降低总的充放电比容量和 Li^+ 的离子导电率. c/a 值反映主体结构的三角扭曲程度, 其值越大, 则对应材料的层状六方晶体结构越完整^[21-23]. 因此, H-NCM ($c/a=4.9964$) 样品比 P-NCM ($c/a=4.9732$) 样品具有更加有序的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构. 基于 XRD 的分析, 可以合理地推断 H-NCM 的电化学性能将优于 P-NCM.

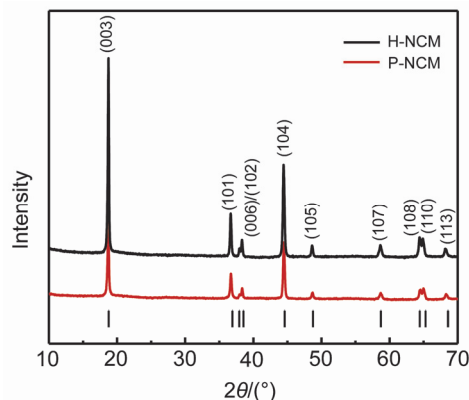


图 1 样品的 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of these samples

表 1 样品的 XRD 精修结果

Table 1 Refined lattice parameters of these samples

Sample	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
H-NCM	2.8534	14.2571	4.9964	1.7071
P-NCM	2.8626	14.2365	4.9732	1.4839

图 2a, 2b 为 P-NCM 样品的 SEM 图, 由图可发现样品是由平均一次粒径在 400 nm 左右的小颗粒无规则团聚而成. H-NCM 样品的二次颗粒为球形(图 2c~2e),

且均为单分散颗粒, 每个二次颗粒都是由类球形或多面体一次粒子致密团聚而成. 图 2f 为 H-NCM 样品的颗粒度分布图, 其颗粒粒度均匀, 粒度分布范围较窄, 中位粒径 D_{50} 为 $4.84\ \mu\text{m}$. 对样品的振实密度进行测试, 测试结果表明 H-NCM 样品的振实密度较高, 为 $2.1\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右, 而 P-NCM 样品的振实密度仅为 $1.5\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

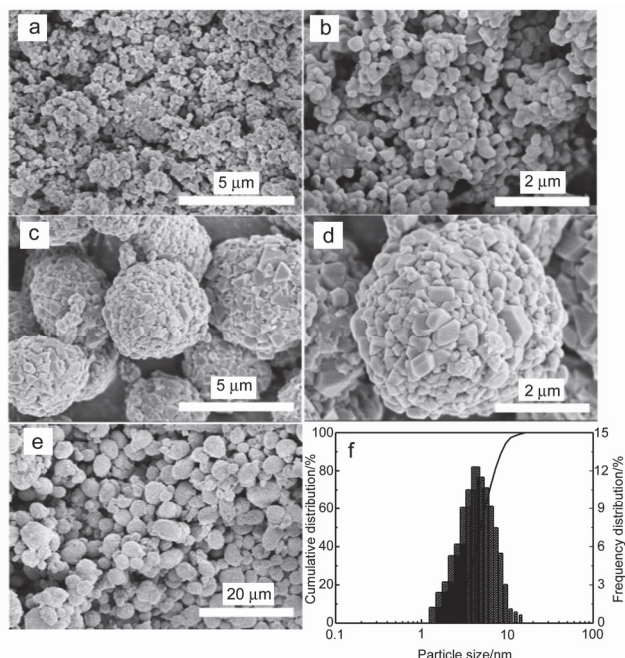


图 2 (a, b) P-NCM, (c, d, e) H-NCM 的 SEM 图及 (f) H-NCM 样品的粒度分布图

Figure 2 SEM images of (a, b) P-NCM, (c~e) H-NCM and (f) particle size distribution of the H-NCM sample

图 3a 为 P-NCM 样品的 TEM 图, 图中测量的晶面间距为 $0.47\ \text{nm}$, 与层状 LiMO_2 ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 结构的 (003) 晶面间距相对应^[24]. 图 3b 为其相应的选区电子衍

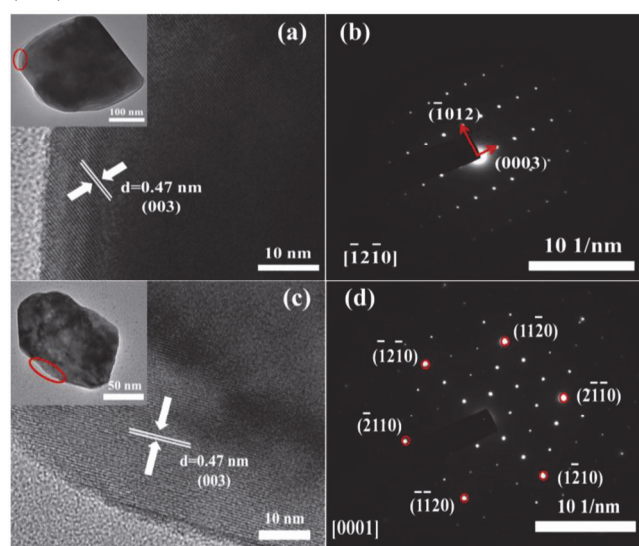


图 3 P-NCM 样品的 (a) TEM 图及 (b) SAED 图和 H-NCM 样品的 (c) TEM 图及 (d) SAED 图

Figure 3 (a) TEM image and (b) SAED image of H-NCM sample, and (c) TEM image and (d) SAED image of P-NCM sample

射 (SAED) 图, 其对应的衍射斑点为 $[\bar{1}\ 2\ \bar{1}\ 0]$ 晶带轴的情况, 且由衍射斑点图可知 P-NCM 样品为单晶结构, 内部原子排布为 O3 结构的层状相^[25,26]. 图 3c 为 H-NCM 样品的 TEM 图, 可测出晶格条纹间距为 $0.47\ \text{nm}$, 与层状结构的 (003) 晶面间距相一致, 其 SAED 图 (图 3d) 为 $[0001]$ 晶带轴的衍射情况, 包含两套衍射斑: 一种是由六个明亮的斑点组成的六边形, 另一种是夹杂在两个明亮斑点中间的两个暗斑点. 由以前的文献报道可知, 这是属于过渡金属层原子的 $[\sqrt{3}\times\sqrt{3}]\text{R}30^\circ$ 排列, 这种排列方式具有稳定的晶体结构和最低的形成能量^[25~27].

2.2 电化学性能测试

图 4a 为样品在 $2.7\sim 4.3\ \text{V}$ 下的倍率循环性能图. H-NCM 样品的倍率循环性能和放电比容量都相对于 P-NCM 样品有了较大提升. 在 $0.1\sim 30\ \text{C}$ 时, 其放电比容量分别为 $182, 176, 167, 158, 144, 135, 123, 111$ 和 $96\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相比于 NCM 样品的放电比容量 $177, 166, 155, 146, 127, 114, 95, 74$ 和 $58\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 有较大的提高. 内嵌图为两样品在不同倍率下的容量保持率, 可看出随着电流密度的增加, H-NCM 样品优异的高倍率性能优势逐渐显现, 在高倍率放电时还能保持较高的容量保持率. H-NCM 样品在 $0.2\text{C}, 0.5\text{C}, 1\text{C}, 3\text{C}, 5\text{C}, 10\text{C}, 20\text{C}$ 和 30C 相对于 0.1C 的容量保持率分别为 $96.7\%, 91.7\%, 86.8\%, 79.2\%, 73.6\%, 67.6\%, 61.2\%$ 和 53.4% . H-NCM 样

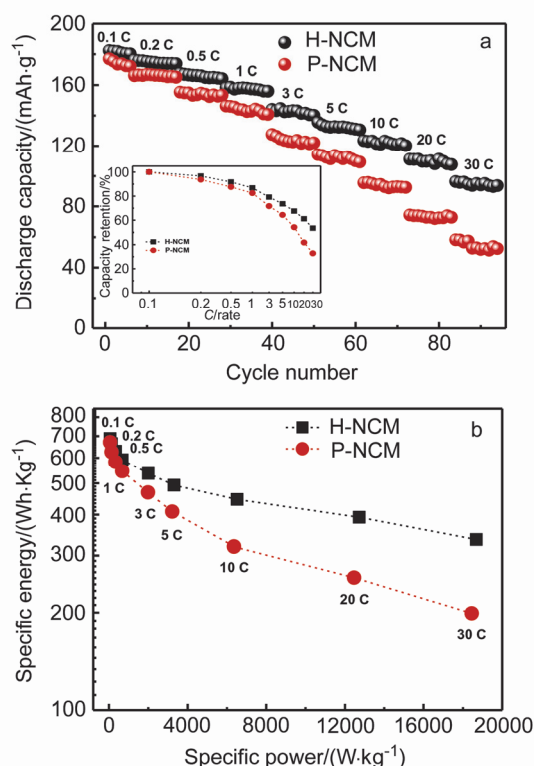


图 4 (a) 样品在 $2.7\sim 4.3\ \text{V}$ 下的倍率性能和在 不同倍率下的容量保持率 (内嵌图) 及 (b) 能量-功率密度图

Figure 4 (a) Rate capability and corresponding capacity retentions (inset) of these samples between 2.7 and $4.3\ \text{V}$ and (b) Ragone plots for both batteries

品倍率性能显著提升的原因可归结于以下两方面: (1)完善的 α -NaFeO₂层状结构和较低的Li⁺/Ni²⁺混排, 这种稳定的晶体结构相比于易坍塌的结构更加易于在高倍率下锂离子的快速脱嵌; (2) 微纳球形结构, 可提供更多Li⁺活性位点, 起到纳米反应器作用, 缓冲体积变化产生的机械应力, 保持纳米晶体结构单元的稳定性. 图4b为样品的 Ragone 图, 比能量密度(E_s)和功率密度(P_s)可由下式进行计算^[28,29]: $E_s = QV = \int Q(V)dV$, $P_s = IV = \int IdV$, 其中 Q , V 和 I 分别代表比容量(mAh·g⁻¹)、电压(V)和电流密度(mA·g⁻¹). 可发现随着电流密度的增加, 两样品的能量密度差值逐渐增大, P-NCM 样品在 0.1C 时的比能量密度为 670.14 Wh·kg⁻¹(体积能量密度为 1005.21 Wh·L⁻¹), 在 30C 时仅为 199.18 Wh·kg⁻¹(体积能量密度为 298.77 Wh·L⁻¹); 而 H-NCM 样品在 0.1C 时比能量密度为 687.83 Wh·kg⁻¹(体积能量密度为 1444.45 Wh·L⁻¹), 在 30C 时仍为 335.27 Wh·kg⁻¹(体积能量密度为 704.07 Wh·L⁻¹), 显示出该电极材料在高功率密度工作时仍能保持较高的能量密度.

图 5 为 H-NCM 样品经倍率性能(30C)测试后的 SEM 图. 由图可发现, 经过高倍率电化学性能测试后, 该材料的二次颗粒形貌基本还能保持较好的球形度, 说明材料的结构稳定, 对电化学性能有利.

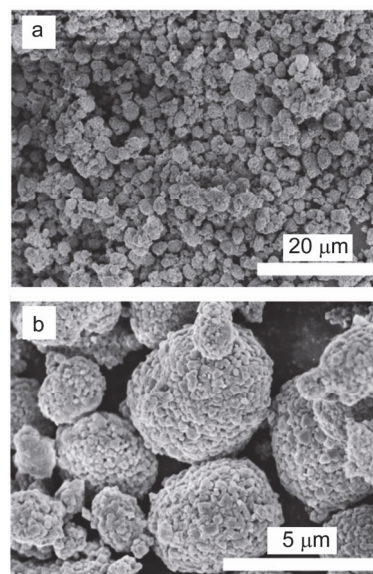


图 5 H-NCM 样品经倍率性能测试后的 SEM 图
Figure 5 SEM images of H-NCM sample after rate capability measurement

图 6a 和 6b 分别为 P-NCM 和 H-NCM 样品的循环性能测试. 在 2.7~4.3 V, 1C 下循环 100 次后, H-NCM 样品表现出优异的循环稳定性能, 其在 1C 的首次放电容

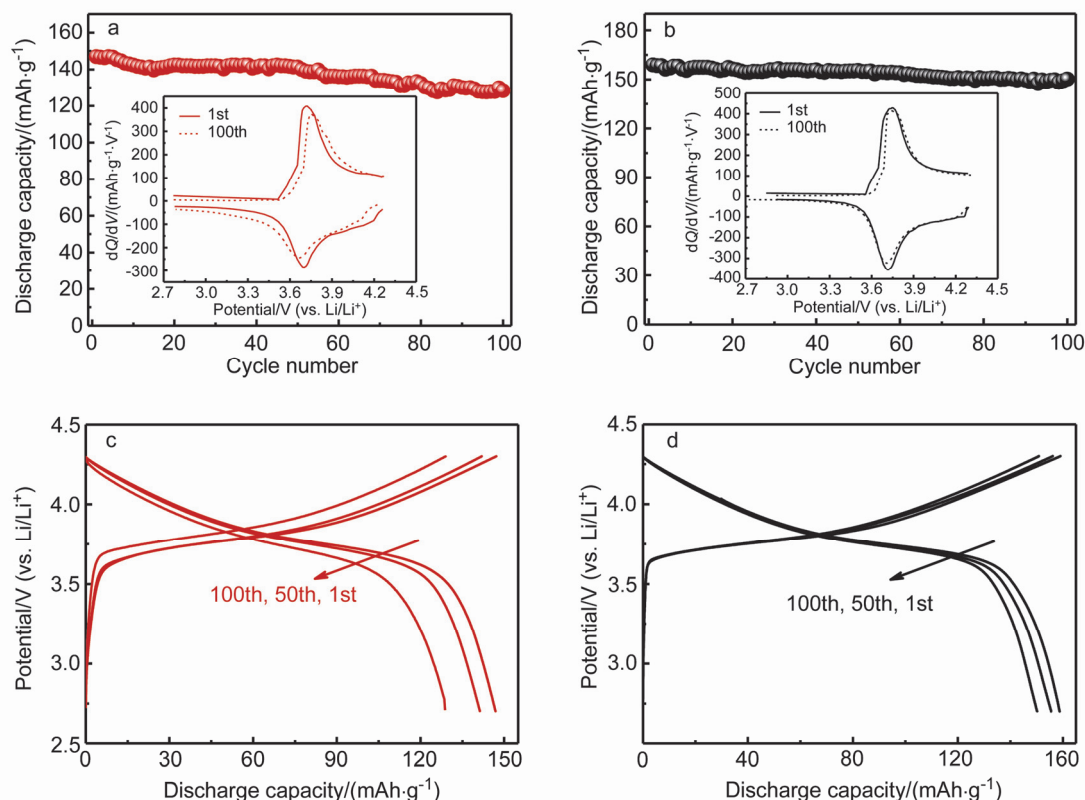


图 6 样品(a) P-NCM, (b) H-NCM 在 2.7~4.3 V, 1C 下的循环稳定性以及不同循环次数下的 dQ/dV 图及(c) P-NCM, (d) H-NCM 不同循环次数下的充放电曲线图

Figure 6 Cycling stability and the dQ/dV plots of different cycles of these samples at 1C between 2.7 and 4.3 V of (a) P-NCM, (b) H-NCM and charge/discharge curves at different cycles of (c) P-NCM, (d) H-NCM

量为 $159 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 次后容量仍为 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; P-NCM 样品在循环 100 次后的放电比容量为 $128 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 87.4%。图中的内嵌图为两样品在首次和第 100 次的 dQ/dV 曲线。从首次 dQ/dV 曲线可发现, 样品在充(放)电时氧化峰(还原峰)电位约 3.75 V (3.72 V), 对应着 Li^+ 在晶格中的脱嵌过程, 发生 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原反应。在循环 100 次后, 两样品的 dQ/dV 曲线中氧化峰向高电位方向移动, 还原峰向低电位方向移动, 这种现象为电池的极化, 是由于电池的内阻在电化学循环过程中逐渐增大所引起^[30]。通过对比两样品氧化峰和还原峰移动的电位差可发现, H-NCM 样品的极化程度相对较低, 具有优异的电化学可逆性, 同时这个现象也可以很好地解释为什么 H-NCM 样品的循环稳定性更好。图 6c 和 6d 分别为这两种材料在不同循环次数下的充放电曲线图, 随着倍率的增加, 放电曲线变短, 电压平台逐渐降低, H-NCM 样品的放电电压平台衰减较小, 说明该电极材料的极化现象相对来说不严重, 材料晶体结构更加稳定。

为了更深层次研究这两个材料电化学性能差异的原因, 进行了电化学阻抗图谱(EIS)测试, 两样品的 Nyquist 曲线和经 Zview 软件拟合的等效电路图(内嵌图)如图 7a 所示。样品的阻抗谱都是由高频区的一个半圆和低频区的一条斜线组成。高频区的半圆和 Z' 轴的截距表示电池的固有阻抗(R_s), 包括颗粒间的接触电阻、电解液电阻以及其他物理阻抗。半圆代表电极-电解液界面位置的电荷转移阻抗(R_{ct})。低频区的斜线为 Warburg 阻抗($W1$), 表示 Li^+ 在固相材料中的扩散阻力^[31,32]。样品的等效电路图拟合结果列于表 2。可发现两样品的 R_s 值基本一致, 但 R_{ct} 值呈现出较大差异, H-NCM 样品为 48.6Ω , P-NCM 样品为 149.3Ω , 说明 H-NCM 样品具有更好的 Li^+ 传导能力。同时, 为了更直观地比较两样品的 Li^+ 传输能力, 采用如下公式对两样品的锂离子扩散系数(D_{Li^+})进行了拟合计算^[33,34]。

$$D_{\text{Li}} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \quad (2)$$

式中 R 为气体常数, T 为绝对温度; R_{ct} 为界面转移阻抗; A 为电极面积, n 为每摩尔的电子转移量(对于 Li^+ 为 1), F 为法拉第常数, C 为 Li^+ 在电极中的摩尔浓度, σ 为 Warburg 系数。样品的 Warburg 系数(σ)通过 Eq. 2 以及图 7b 的 $dZ'/d\omega^{-1/2}$ 斜率计算拟合得到。经 Eq. 1 计算得到 H-NCM 和 P-NCM 样品的 D_{Li^+} 分别为 3.8×10^{-11} 和 $2.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 说明样品 H-NCM 可在离子传输过程中提供更多的 Li^+ 参与到电极反应中, 所以其倍率性能优异, 而 P-NCM 样品因为其 D_{Li^+} 较低, 故而在高倍率下放电比容量衰减较快。

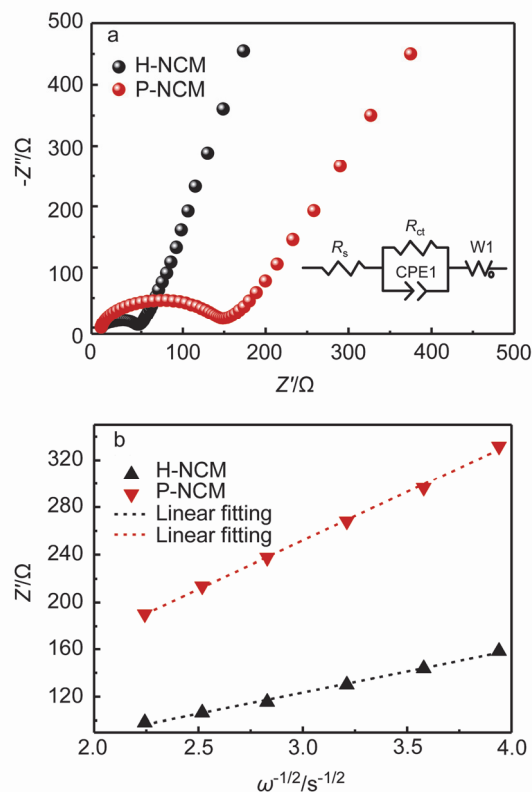


图 7 (a) 样品的 EIS 图谱(内嵌图为等效电路图)和(b)实轴阻值(Z')与角频率平方根倒数的关系($\omega^{-1/2}$)图

Figure 7 (a) EIS plots of the P-NCM and H-NCM electrodes with an equivalent circuit (inset) and (b) relationship between real parts of the complex impedance (Z') and $\omega^{-1/2}$ in the low frequency region

表 2 样品的等效电路图拟合结果以及相应的 D_{Li^+} 值

Table 2 Fitting results of equivalent circuit from Nyquist curves for the samples

Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$D_{\text{Li}^+}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
H-NCM	2.7	48.6	3.8×10^{-11}
P-NCM	2.6	149.3	2.3×10^{-12}

为了研究两材料的热稳定性, 对在 4.3 V 充电后的两电极材料进行差示扫描量热仪(DSC)测试, 测试结果如图 8 所示。图中两材料都可观察到明显的放热峰, 对应着电极材料与电解液之间的放热反应以及电极材料中的氧原子从晶格中的脱出^[35]。P-NCM 材料的放热峰在 263 °C 附近, 放热量为 $622.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$; 而 H-NCM 材料的放热峰在 291 °C, 放热量为 $518.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。无论是从发生放热反应的温度, 还是放热量的多少, 都显示出 H-NCM 的热稳定性要优于 P-NCM。

3 结论

采用碳酸盐共沉淀-高温固相法合成了微球形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料, 对其颗粒形貌、晶体结构和电化学性能进行了系统研究。XRD 和 TEM 的结果表明这

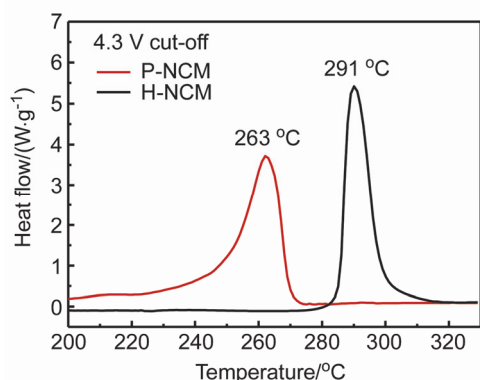


图8 样品在 4.3 V 充电后的 DSC 图

Figure 8 DSC profiles of the P-NCM and H-NCM electrodes after charging to 4.3 V

种球状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料具有完善的层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 过渡金属层原子呈 $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}]R30^\circ$ 排布. 电化学测试结果证实该材料的电化学性能优异, 在 2.7~4.3 V, 1C 下循环 100 次后的容量保持率为 94.6%, 在 30C 的高倍率下, 其放电比容量仍为 $96 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 同时, 该材料的振实密度较高 ($2.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 在 0.1C 时比能量密度为 $687.83 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (体积能量密度为 $1444.45 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$), 在 30C 时仍为 $335.27 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (体积能量密度为 $704.07 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$), 有用于制作商业化高能量密度锂离子电池的潜力. EIS 测试结果也证明了该材料具有较高的锂离子扩散系数 ($3.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), 可以在离子传输过程中提供更多的 Li^+ 参与到电极反应中. 该材料制备方法工艺简单、效率高、在高倍率下具有较好的电化学性能, 有利于实现工业化生产的可能, 而且可为今后制备高能量密度型的锂离子电池正极材料提供参考.

4 实验部分

4.1 材料合成

将 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 按物质的量之比 5 : 2 : 3 配成 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液, Na_2CO_3 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 分别配制成 2 和 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液. 然后将配好的三种溶液分别缓慢滴加到反应釜中, 反应温度控制在 50°C , 反应 $\text{pH}=8.0$, 反应搅拌速度为 1500 r/min. 待反应沉淀完全之后, 在 60°C 下陈化 12 h, 然后抽滤洗涤除去多余的 SO_4^{2-} 和 Na^+ , 再在 100°C 下干燥 12 h 得到 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{CO}_3$ 前驱体粉末. 最后前驱体粉末与化学计量比的 Li_2CO_3 固相混合 (Li_2CO_3 过量 5%), 在氧气气氛下 550°C 预烧 6 h, 再在 850°C 煅烧 14 h 制得微球形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料 (命名为 H-NCM).

作为对比, 还制备了亚微米尺寸的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品 (命名为 P-NCM). 将化学计量比的 LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中配成 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合溶液, 并与

NH_4HCO_3 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液 ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 一起加入到反应釜中, 反应温度控制在 50°C , 反应 $\text{pH}=8.0$, 反应搅拌速度为 1500 r/min. 待反应沉淀完全之后, 在 60°C 下陈化 12 h, 再在真空 100°C 下干燥一晚上, 然后将干燥粉末在氧气气氛下 550°C 预烧 6 h, 再在 850°C 下煅烧 14 h 得到最终材料成品.

4.2 材料表征

X 射线衍射 (XRD) 用于分析样品的晶体结构, 仪器为菲利普公司的 PW1730 多晶转靶 X 射线仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 靶, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), 扫描角度范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$. 样品的形貌和颗粒尺寸用日本日立 (Hitachi) S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征和分析. 样品的微观结构使用日本电子 JEM-2100 高分辨透射电镜 (TEM) 进行表征和分析. 采用英国马尔文公司的 MS2000 激光粒度分析仪测试样品的颗粒度分布情况. 采用深圳三诺电子仪器有限公司生产的型号为 JZ-1 的振实密度仪测定样品的振实密度. 采用德国耐驰公司的差示扫描量热仪 (DSC 204F1) 分析电极材料与电解液之间的热稳定性, 测量温度范围为 $200\sim 330^\circ\text{C}$, 升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3 材料的电化学性能测试

活性物质、乙炔黑、粘结剂 (PVDF) 按照质量比为 80 : 13 : 7 混合, 并加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮调配成糊状. 将这些湿浆料均匀涂覆在集流体铝箔上, 再在真空下 100°C 干燥 10 h, 然后将干燥好的铝箔切成直径为 14 mm 的圆片, 并在 20 MPa 下压实得到电池的正极片, 每个极片上的活性物质质量在 $3\sim 4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. 最后在充满氩气气氛的手套箱中将正极片、锂片 (负极)、隔膜 (Celgard 2400) 和电解液组装成 CR2032 扣式电池. 电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 与碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) (体积比为 1 : 1). 本工作在室温下进行充放电性能测试, 充放电电压为 2.7~4.3 V, $1\text{C}=180 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. 采用德国 Zennium IM6 电化学工作站对电池的电化学阻抗谱 (EIS) 进行测试, 测试频率范围在 $100 \text{ kHz}\sim 10 \text{ mHz}$, 扰动电压为 5 mV, 得到的数据用 Zview 2 软件进行电化学元件模型数值拟合分析.

References

- [1] Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359.
- [2] Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. *Science* **2011**, *334*, 928.
- [3] Mahmood, N.; Zhang, C. Z.; Yin, H.; Hou, Y. L. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15.
- [4] Yu, X. Q.; Lyu, Y. C.; Gu, L.; Wu, H. M.; Bak, S. M.; Zhou, Y. N.; Amine, K.; Ehrlich, S. N.; Li, H.; Nam, K. W.; Yang, X. Q. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300950.
- [5] Lv, Z. Y.; Feng, R.; Zhao, J.; Fan, H.; Xu, D.; Wu, Q.; Yang, L. J.; Chen, Q.; Wang, X. Z.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1013. (吕之阳, 冯瑞, 赵进, 范豪, 徐丹, 吴强, 杨立军, 陈强, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2015**, *73*, 1013.)
- [6] Qiu, Z. P.; Zhang, Y. J.; Xia, S. B.; Dong, P. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 992. (邱振平, 张英杰, 夏书标, 董鹏, 化学学报, **2015**, *73*, 992.)
- [7] Bi, Y.; Yang, W.; Du, R.; Zhou, J.; Liu, M.; Liu, Y.; Wang, D. *J. Power Sources* **2015**, *283*, 211.

- [8] Kim, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2329.
- [9] Lin, H. C.; Yang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 104. (林和成, 杨勇, 化学学报, **2009**, *67*, 104.)
- [10] Sun, Y. K.; Myung, S. T.; Park, B. C.; Prakash, J.; Belharouak, I.; Amine, K. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 320.
- [11] Cho, J.; Jung, H.; Park, Y.; Kim, G.; Lim, H. S. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 15.
- [12] Abraham, D. P.; Twisten, R. D.; Balasubramanian, M.; Petrov, I.; McBreen, J.; Amine, K. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 620.
- [13] Woo, S. U.; Yoon, C. S.; Amine, K.; Belharouak, I.; Sun, Y. K. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A1005.
- [14] Lin, B.; Wen, Z.; Gu, Z.; Huang, S. *J. Power Sources* **2008**, *175*, 564.
- [15] Whitfield, P. S.; Davidson, I. J.; Cranswick, L. M. D.; Swainson, I. P.; Stephens, P. W. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 463.
- [16] Li, W. W.; Li, L.; Yang, L. *Nonferrous Met.* **2014**, *7*, 53. (李伟伟, 李丽, 杨理, 有色金属(冶炼部分), **2014**, *7*, 53.)
- [17] Kong, J. Z.; Zhai, H. F.; Ren, C.; Gao, M. Y.; Zhang, X.; Li, H.; Li, J. X.; Tang, Z.; Zhou, F. *J. Alloys Compd.* **2013**, *577*, 507.
- [18] Xie, L. S.; Lin, Q. Q.; Li, H. C.; Wang, Z. G.; Wang, C. F.; Hu, M. C.; Huang, R. H. *Mater. Sci.* **2017**, *7*, 72.
- [19] Li, Y. J.; Han, Q.; Ming, X. Q.; Ren, M. M.; Li, L.; Ye, W. Q.; Zhang, X. Z.; Xu, H.; Li, L. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 14933.
- [20] Yang, Z. G.; Guo, X. D.; Xiang, W.; Hua, W. B.; Zhang, J.; He, F. R.; Wang, K.; Xiao, Y.; Zhong, B. H. *J. Alloys Compd.* **2017**, *699*, 358.
- [21] Zhang, J. B.; Zhong, Y. J.; Shi, X. X.; Zheng, Z.; Hua, W. B.; Chen, Y. X.; Liu, W. Y.; Zhong, B. H. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 1303.
- [22] Hua, W. B.; Wang, Y. J.; Zhong, Y. J.; Wang, G. P.; Zhong, B. H.; Fang, B. Z.; Guo, X. D.; Liao, S. X.; Wang, H. J. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 261.
- [23] Ahn, W.; Lim, S. N.; Jung, K. N.; Yeon, S. H.; Kim, K. B.; Song, H. S.; Shin, K. H. *J. Alloys Compd.* **2014**, *609*, 143.
- [24] Li, J.; Xiong, S.; Liu, Y.; Ju, Z.; Qian, Y. *Nano Energy* **2013**, *2*, 1249.
- [25] Yabuuchi, N.; Koyama, Y.; Nakayama, N.; Ohzuku, T. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1434.
- [26] Gabrisch, H.; Yi, T.; Yazami, R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A119.
- [27] Koyama, Y.; Tanaka, I.; Adachi, H.; Makimura, Y.; Ohzuku, T. *J. Power Sources* **2003**, *119*~*121*, 644.
- [28] Zhu, Z.; Yan, H.; Zhang, D.; Li, W.; Lu, Q. *J. Power Sources* **2013**, *224*, 13.
- [29] Shaju, K. M.; Bruce, P. G. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2330.
- [30] Wu, F.; Li, N.; Su, Y. F.; Shou, H. F.; Bao, L. Y.; Yang, W.; Zhang, L. J.; An, R.; Chen, S. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3722.
- [31] Striebel, K. A.; Sakai, E.; Cairns, E. J. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A61.
- [32] Wang, L.; Zhao, J.; He, X.; Gao, J.; Li, J.; Wan, C.; Jiang, C. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 345.
- [33] Mai, L.; Li, S.; Dong, Y.; Zhao, Y.; Luo, Y.; Xu, H. *Nanoscale* **2013**, *5*, 4864.
- [34] Li, B.; Han, C.; He, Y. B.; Yang, C.; Du, H.; Yang, Q. H.; Kang, F. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9595.
- [35] Zhou, P. F.; Meng, H. J.; Zhang, Z.; Chen, C. C.; Lu, Y. Y.; Cao, J.; Cheng, F. Y.; Chen, J. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 2724.

(Zhao, C.)